Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

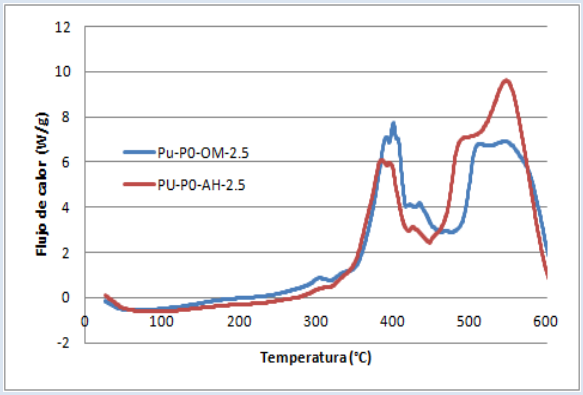
www.rlmm.org

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOLES DERIVADOS DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y DIFERENTES ADITIVOS RETARDANTES DE LLAMA

Juan S. Páez[1], *Laura K. Granados*[1], *Manuel F. Valero*[1]*

1: Programa de Ingeniería Química, Universidad de La Sabana, Chía, Colombia. Universidad de La Sabana, Campus Universitario del Puente del Común, Autopista Norte de Bogotá, D.C. Call Center: 861 5555 / 861 6666. Fax: 8615555 Ext. 3341 Apartado: 140013. www.unisabana.edu.co. Chía, Cundinamarca, Colombia.

**manuelvv@unisabana.edu.co.*



RESUMEN

Se sintetizaron poliuretanos (PUs) a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla (CO) y diisocianato de de isoforona (IPDI) con relación NCO/OH = 1 a los cuales se les adicionaron retardantes de llama en diferentes concentraciones. Se obtuvieron los polioles P0 y P1 a partir de una reacción de transesterificación del aceite de higuerilla con pentaeritritol. Durante la síntesis al prepolímero de poliuretano se les adicionó diferentes aditivos como el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM) para evaluar su efecto como retardantes de llama del poliuretano. Los procesos de degradación térmica y las reacciones de combustión se investigaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se evaluó el cambio en el comportamiento mecánico de los materiales sin y con aditivos mediante ensayos de tensión/deformación y dureza shore A. Los resultados obtenidos muestran que el hidróxido de aluminio (HA) tiene mejores características como retardante de llama sobre el óxido de molibdeno (OM) en una proporción de 2.5 % para los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuerilla y polioles derivados.

Palabras Clave: Poliuretanos, aceite de higuerilla, retardantes de llama, degradación térmica.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANES OBTAINED FROM POLYOLS DERIVATED FROM CASTOR OIL WITH DIFFERENT PROPORTIONS OF FLAME RETARDANT

ABSTRACT

Polyurethanes were synthesized from polyols derived from castor oil (CO) and isophorone diisocyanate (IPDI) with NCO/OH=1; different flame retardants were added in different proportions. Polyols (P0 and P1) were obtained from a transesterification reaction of castor oil with pentaerythritol. It was added to the polyurethanes additives such as aluminum hydroxide (AH) and molybdenum oxide (OM) in order to evaluate the effect as flame retardant. Thermal degradation and combustion reactions were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric (DSC). The change in the mechanical properties such as stress/strain and shore A hardness were evaluated with and without additives. Aluminum hydroxide (AH) has better characteristics as flame retardant then molybdenum oxide for the polyurethanes obtained from castor oil modified.

Keywords: polyurthanes, castor oil, flame retardant, thermal degradation.

Recibido: 11-02-2016 ; **Revisado:** 20-05-2016
Aceptado: 03-06-2016 ; **Publicado:** 16-06-2016
DOI: *10.5281/zenodo.10031803*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2016; **36** (2): 225-234

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día los poliuretanos (PUs) son materiales que se utilizan en diversas aplicaciones. Los poliuretanos en general se caracterizan por tener una alta inercia química. Una de las principales aplicaciones de los poliuretanos es la de aislante debido a su baja reactividad con diferentes sustancias químicas y su baja conductividad térmica. Adicionalmente, los poliuretanos poseen una alta rigidez estructural y por tanto pueden ser utilizados como un complemento ideal para los materiales de construcción reduciendo el costo de las obras. Al ser impermeable, se adapta a la mayoría de ambientes ya que no se afecta por la presencia de humedad. Además el poliuretano puede sintetizarse casi sobre cualquier superficie, lo que permite utilizarlo en procesos de sellado o reparación de fisuras o grietas [1].

Sin embargo, actualmente el uso del poliuretano ha sido cuestionado debido a que posee un bajo punto de ignición, por lo que tiende a arder de manera rápida; además de resultar tóxica para los humanos, pues cuando se da la combustión los gases generados por las espumas o resinas de poliuretanos están catalogados como tóxicos [2]. En caso de un incendio los poliuretanos se catalogan como materiales peligrosos debido a su alta inflamabilidad lo que favorece los procesos de combustión y por lo tanto aumenta el volumen de fuego por lo que se disminuye la posibilidad de extinción del mismo [3]. Con base en lo anterior el diseño de polímeros modificados con algunos aditivos son una alternativa para la mejora de propiedades de los mismos, en este caso el uso de aditivos retardantes de llama es una innovación para el sector industrial de los nuevos materiales.

Con la prohibición de los aditivos halogenados debido a los altos índices de contaminación se optó por evaluar nuevas alternativas para los aditivos como las bases fosforosas y las sales metálicas hidrogenadas. T.C. Chang y colaboradores evaluaron la degradación de un poliuretano en combinación de fósforo mediante análisis térmico diferencial (DTA) en el cual se demostró que la reactividad del poliuretano modificado (en términos de la temperatura inicial de degradación térmica y la energía de activación) fue mayor a la del poliuretano en ausencia de fósforo y por lo tanto se reducía la facilidad de combustión del poliuretano [4].

Meng Zhang y colaboradores realizaron un estudio sobre el análisis de propiedades mecánicas y térmicas de poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuerilla modificado (MCOs) con y sin aditivo retardante de llama. Los resultados indicaron que las espumas de poliuretano (PUF) preparados a partir de polioles modificados de aceite de higuerilla tenían mejores propiedades mecánicas y conductividades térmicas que el poliuretano comercial. Además, las PUF modificadas mostraron una alta estabilidad térmica mayor durante el proceso de pirólisis. También encontraron que la adición de polifosfato amónico (APP) como retardante de llama en PUF puede disminuir significativamente su tasa de liberación de calor (HRR), la liberación de calor total (THR) y la pérdida de masa. Estos resultados indican que el APP tiene un mejor efecto sinérgico con polioles de poliéster anhídrido ftálico que los polioles grasos de cadena larga [5]. Jin Jing y colaboradores evaluaron espumas rígidas de poliisocianurato-poliuretano, grafito expandible (EG) en combinación con hidróxido de aluminio (HA) con el fin de mejorar la resistencia a la llama. Se determinó que existía un efecto sinérgico de la combinación de EG con HA. Este efecto se explicó en términos de que el HA y EG podrían sinérgicamente acelerar la degradación inicial del material y formar rápidamente carbón intumescente que podría desacelerar la degradación térmica de los fragmentos de combustibles volátiles y productos menos combustibles difundidos en la zona de llama. Al combinar el EG con el HA se formaría una capa de carbón que podría actuar como una barrera de aislamiento térmico e impedir de manera efectiva la transferencia de masa de productos degradados entre la matriz polimérica y la zona de quema lo que resulta en el retardo de la llama [6].

En este trabajo se sintetizaron poliuretanos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla (original y modificado por transesterificación con pentaeritritol). A estos poliuretanos se les adicionó diferentes retardantes de llama como el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM). Los retardantes de llama son los encargados de generar un cambio en la reacción de pirólisis en los polímeros para disminuir su acelerada combustión y evitar o disminuir el nivel de riesgo que estos materiales poseen al estar expuestos a la llama [7]. El objetivo del estudio fue determinar cuál es el

©2016 Universidad Simón Bolívar

efecto de la adición de los retardantes de llama sobre las propiedades térmicas del poliuretano y su resistencia al fuego. Los procesos de degradación térmica y las reacciones de combustión se investigaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se evaluó el cambio en el comportamiento mecánico de los materiales sin y con aditivos mediante ensayos de tensión/deformación y dureza shore A. Con este trabajo se busca aportar en el conocimiento de los poliuretanos y la mezcla con aditivos que permitan retrasar los efectos de llama (mejorar la resistencia a la combustión) sin afectar de manera significativa las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas del poliuretano, y así contribuir a la innovación en materiales que reduzcan el número de peligros y riesgos hacia el ser humano.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El aceite de higuerilla (índice de hidroxilo: 163 mg KOH/g) utilizado fue grado USP. Se utilizó Pentaeritritol grado analítico marca Fisher. Las sales halogenadas utilizadas como retardantes de llama fueron de grado analítico marca Aldrich. Se utilizó para la síntesis del poliuretano diisocianato de isoforona (IDPI) marca Aldrich.

2.2 Síntesis de los polioles derivados del aceite de higuerilla

El aceite de higuerilla se modificó por transesterificación usando pentaeritritol. La reacción se realizó dentro de un balón reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo. El aceite de higuerilla y el pentaeritritol se agregaron en el balón reactor. Se adicionó óxido de plomo como catalizador con una relación de 0,05% (%wPbO/wpoliol). Se utilizaron dos porcentajes de pentaeritritol para obtener los polioles denominados P0 y P1 (los porcentajes de pentaeritritol e índice de hidroxilo de los polioles se reportan en la Tabla 1). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 210 ± 5°C durante 2 horas [8]. El esquema de la reacción se observa en la Figura 1.

2.3 Preparación de los poliuretanos con y sin aditivo retardante

El aceite de higuerilla y los polioles se mezclaron con el isocianato de isoforona (IPDI), con una relación de NCO y OH igual a 1 (la mezcla se agitó de manera constante). El prepolímero obtenido se sometió a vacío y luego se vertió en un molde de acero. La etapa de curado del mismo, se dividió en dos etapas, la primera se llevó a cabo a temperatura ambiente y la segunda a 90 °C, ambas durante 4 horas [8]. Esto para poliuretanos sin aditivo. Por otro lado, para los poliuretanos con aditivo retardante de llama, el proceso de polimerización se desarrolló de igual manera, únicamente se adicionó el aditivo a la mezcla de poliol y diisocianato antes de la obtención del prepolímero. Se utilizaron diferentes aditivos como el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM). Los retardantes de llama se adicionaron en las siguientes proporciones 2,5 - 5 y 7,5% (%w/w) con respecto a la masa de poliol. Los poliuretanos obtenidos se denominaron de la siguiente manera: PU-X-Y-Z. Siendo, X: el tipo de poliol (se utilizaron tres polioles: aceite de higuerilla (CO), poliol 0 (P0) y poliol 1 (P1)); Y: el tipo de retardante de llama (se utilizó el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM)) y Z: el porcentaje de agente retardante (se evaluaron cuatro porcentajes: 0, 2.5, 5 y 7.5 (%w/w)). Los poliuretanos obtenidos se reportan en la Tabla 2.

Tabla 1. Porcentajes de pentaeritritol e índice de hidroxilo de los polioles derivados del aceite de higuerilla modificado por transesterificación.

Poliol	Porcentaje en peso de pentaeritritol (%w/w aceite)	Indice de hidroxilo (mg KOH/mg muestra)
Aceite de higuerilla (CO)	0	163
Poliol 0 (P0)	1.3	191
Poliol 1 (P1)	2.6	236

2.4 Caracterización de los elastómeros de poliuretano

Para los ensayos de tensión/deformación se utilizó una máquina de tensión universal, con mordazas cilíndricas que sostienen la muestra. La velocidad de la prueba fue de 0,2 pulgadas/minuto a una temperatura 19 ± 2°C, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de las muestras a utilizar fueron de 40 mm x 6 mm x 3 mm. Estas pruebas se

©2016 Universidad Simón Bolívar

realizaron por triplicado. La dureza Shore A se determinó utilizando un durómetro shore A con punzón, y se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material (ASTM D785). El comportamiento térmico se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) (ASTM D7309-07). El análisis TGA y DSC se llevó a cabo en una termobalanza Mettler Toledo DSC/TGA1, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto entre el intervalo de 25-700 °C. Los ensayos se realizaron bajo una atmósfera de aire. Finalmente el poliuretano se analizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para éste análisis el material se cortó en láminas delgadas. Este análisis se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10 entre un intervalo de longitud de onda que va de 4000 a 400 cm^{-1}. El análisis se realizó con base en la medición del cambio en la intensidad de los picos de los grupos funcionales al inicio y al final de la reacción.

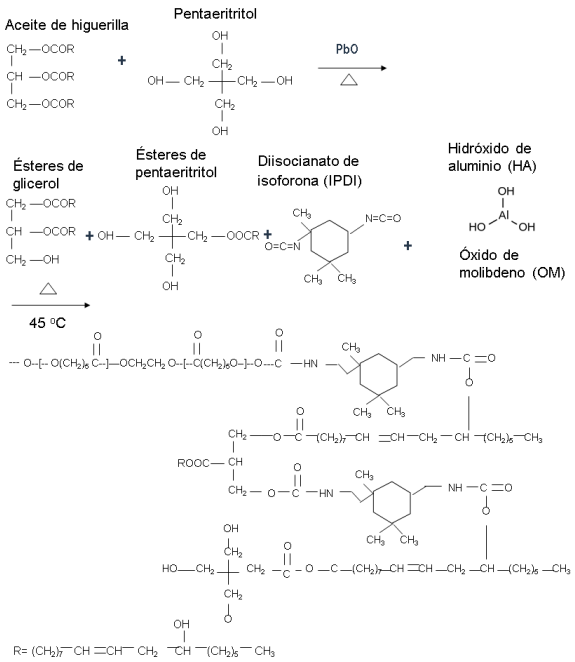


Figura 1. Esquema de síntesis para la obtención de poliuretanos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla modificado por transesterificación, sin y con aditivos retardantes de llama.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE

RESULTADOS

En la Figura 2 se observan los termogramas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla y polioles derivados (Poliol 0 y poliol 1, con índices de hidroxilo de 191 y 236 mgKOH/mg muestra, respectivamente) sin aditivos. En los termogramas se presentan tres regiones de degradación. En la primera región, entre 200 y 320 °C, hay una pérdida aproximada del 10% en peso del material que corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de higuerilla. En la segunda región comprendida entre 320 y 400 °C existe una pérdida cercana al 40% en peso. Esta etapa de descomposición corresponde al rompimiento de los enlaces uretano de los segmentos duros. La tercera región se relaciona con la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (cadenas de triglicéridos de ácidos grasos del aceite de higuerilla)[9].

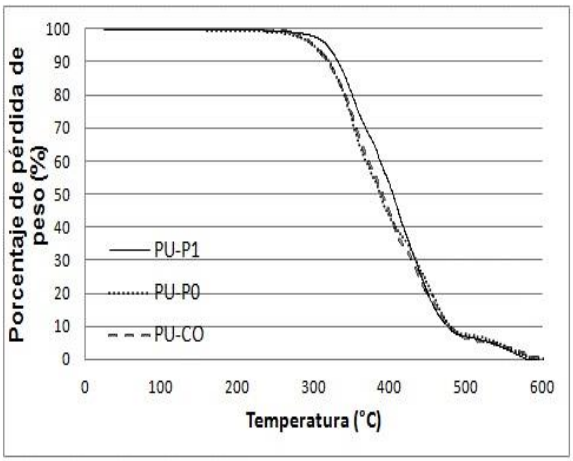


Figura 2. Termogramas TGA de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla, poliol 0 y poliol 1 sin aditivos retardantes de llama.

En la Tabla 2 se muestran la temperatura inicial de degradación, las temperaturas de degradación intermedias para un porcentaje de pérdida de peso específico y el porcentaje final de residuo. Se observa que al utilizar un poliol con mayor índice de hidroxilo en la síntesis del poliuretano la estabilidad térmica aumenta debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento y el aumento en la longitud de los segmentos suaves del poliol debido a la modificación del aceite por transesterificación (a mayor rigidez de la molécula mayor estabilidad térmica) [10]. Se observa en

©2016 Universidad Simón Bolívar

general que la temperatura inicial de degradación no varía de manera significativa. Este resultado se debe a que la degradación térmica de los poliuretanos inicia con la descomposición de los segmentos duros. Al modificar el aceite de higuerilla por transesterificación se modifica fundamentalmente la estructura del poliol y por lo tanto la estructura de los segmentos suaves y no la de los rígidos.

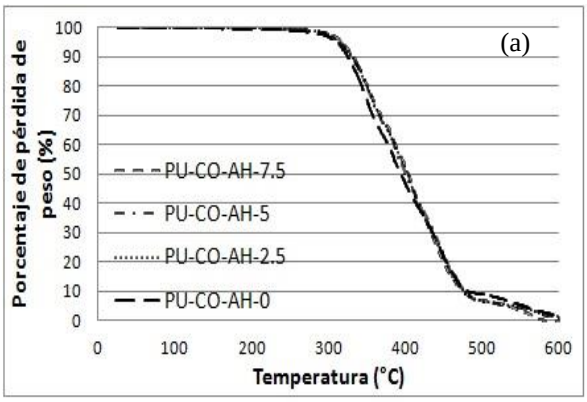
Tabla 2. Temperaturas de degradación térmica y porcentaje de residuo de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla sin y con adición de aditivos de retardantes de llama.

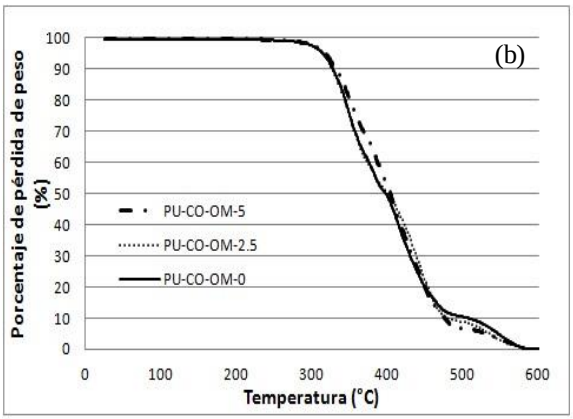
Poliuretano	T_{onset} (°C) ± 1 °C	$T_{10\%}$ (°C) ± 1 °C	$T_{50\%}$ (°C) ± 1 °C	Residuo (%) a 500 °C ± 0.2
		Aceite de Higuerilla		
PU-CO-0-0	250	305	380	1.5
PU-CO-AH-2.5	253	309	385	2.1
PU-CO-AH-5	254	310	386	2.3
PU-CO-AH-7.5	255	311	387	2.4
PU-CO-OM-2.5	252	307	383	1.8
PU-CO-OM-5	253	308	385	1.9
PU-CO-OM-7.5	253	309	386	2.0
		Poliol 0		
PU-P0-0-0	253	306	386	3.5
PU-P0-AH-2.5	257	310	389	4.7
PU-P0-AH-5	258	311	390	4.9
PU-P0-AH-7.5	259	310	390	5.1
PU-P0-OM-2.5	255	308	388	4.1
PU-P0-OM-5	256	309	389	4.3
PU-P0-OM-7.5	257	308	390	4.5
		Poliol 1		
PU-P1-0-0	255	308	392	4.1
PU-P1-AH-2.5	259	311	396	5.8
PU-P1-AH-5	260	311	397	6.0
PU-P1-AH-7.5	261	312	398	6.2
PU-P1-OM-2.5	258	309	393	5.3
PU-P1-OM-5	260	310	395	5.5
PU-P1-OM-7.5	261	311	395	5.8

En la Figura 3.a se observa el efecto del porcentaje del retardante de llama en los termogramas, en este caso para los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuerilla e hidróxido de aluminio (HA) con porcentajes de 0, 2.5, 5 y 7.5% (%w/w). En este caso se observan las tres regiones de degradación mencionadas anteriormente. Se observan pequeños cambios en los porcentajes de pérdida de masa en las diferentes regiones. Este comportamiento se repite al utilizar como retardante de llama el óxido de molibdeno (OM), tal como se muestra en la Figura 3.b. En la Figura 3.c se observa la comparación al utilizar diferentes retardantes de llama en la misma proporción (2.5%). En la Tabla 2 se observa que al incrementar el contenido de retardante de llama, tanto para el HA como para el OM, la temperatura inicial de degradación térmica y el porcentaje de residuo aumentan. Se observa que el HA tiene mejores propiedades como retardante de llama sobre el OM (este efecto se observa de manera más evidente para un porcentaje de agente modificador del

©2016 Universidad Simón Bolívar

2.5%). Este resultado podría deberse a que el HA es más compatible con la matriz de poliuretano y tiene una mayor habilidad para formar puentes de hidrógeno.





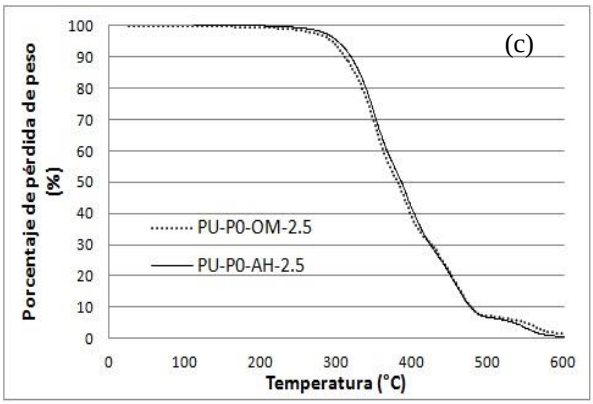


Figura 3. Termogramas TGA de (a) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de AH, (b) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de OM y (c) poliuretanos obtenidos a partir de P0 con diferentes retardantes de llama en igual proporción, 2.5%.

Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizaron principalmente para evaluar el flujo de calor, específicamente la entalpía, que requiere un material para su degradación térmica. En la Figura 4 se observan los termogramas DSC para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla y polioles derivados, sin aditivos. Se observa que se requiere un mayor flujo de calor en la medida en que se utiliza un poliol con mayor índice de hidroxilo. Este resultado se explica en términos que es necesaria una mayor energía para romper los enlaces adicionales debido al incremento de la densidad de entrecruzamiento antes de que se lleve a cabo el rompimiento total de la red de poliuretano [10, 15]. Las entalpías de fusión de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla sin y con adición de aditivos de retardantes de llama se reportan en la Tabla 3.

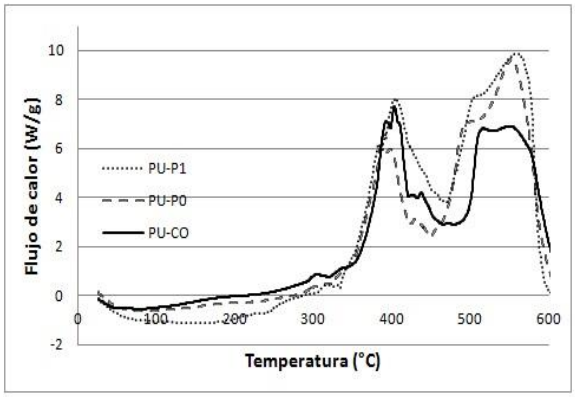


Figura 4. Termogramas DSC de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla, poliol 0 y poliol 1 sin aditivos retardantes de llama.

Tabla 3. Entalpías de fusión de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla sin y con adición de aditivos de retardantes de llama.

		Entalpía de fusión (W/g) ± 0.20		
Aditivo	Porcentaje (%)	PU-CO	PU-P0	PU-P1
HA	0	7.9	8.4	9.1
	2.5	11.4	12.1	13.0
	5	8.1	10.6	10.6
	7.5	9.7	10.9	10.5
OM	0	7.9	8.4	9.1
	2.5	8.5	10.8	10.3
	5	7.9	8.5	9.8
	7.5	6.9	8.5	9.5

©2016 Universidad Simón Bolívar

En la Figura 5.a se observa el efecto del porcentaje del retardante de llama en los termogramas DSC, en este caso para los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuerilla e hidróxido de aluminio (HA) con porcentajes de 0, 2.5, 5 y 7.5% (%w/w). Se observan diferentes picos endotérmicos debido al rompimiento de la microestructura del poliuretano (segmentos suaves y segmentos rígidos). Se observa que al adicionar 2.5% de HA el tamaño de los picos aumenta, es decir se requiere una mayor energía (flujo de calor) para lograr la fusión del material. Esto ocurre debido a que al adicionar el retardante de llama se generan interacciones intermoleculares adicionales tipo puentes de hidrógeno. Sin embargo al incrementar el porcentaje de los aditivos por encima del 2.5% la tasa de liberación de calor disminuye y en la gran mayoría de casos tiende a un valor constante. En la Figura 5.b se observa que el incremento del flujo de calor es proporcional al aumento de OM, hasta un porcentaje del 5%. Este efecto se explica en términos de que al adicionar el retardante de llama (AH y OM) se afecta la composición endotérmica de la carga, debido a dos factores. El primero está relacionado con el incremento en la liberación de gases que son no combustibles que diluyen los gases que si son combustibles. Y el segundo se debe a que el residuo inorgánico generado podría actuar como barrera térmica. Finalmente se observa que la forma de las curvas es más suave para los poliuretanos que contienen AH con respecto a los que contienen OM (Figura 5.c). Este resultado podría deberse a que al utilizar AH podría formarse una mayor cantidad de residuo de carbón sobre la superficie del material, lo que puede conducir a una mejora en el retardo de la llama [11, 12].

En la Tabla 4 se muestran los valores de la tensión de ruptura para los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados del aceite de higuerilla sin la adición de aditivos. Las largas cadenas de ácidos grasos del aceite de higuerilla con baja funcionalidad (entre 2 y 3) conducen a la formación de poliuretanos elastoméricos flexibles, en contraste polioles con mayor funcionalidad (mayor que 3) conducen a la formación de poliuretanos más rígidos debido al entrecruzamiento. Se observa un incremento en el módulo de elasticidad, tensión de ruptura y dureza shore A en la medida en que su utiliza para la síntesis del poliuretano un poliol con mayor índice de hidroxilo. Este aumento se debe a que al aumentar el índice de hidroxilo del poliol aumenta tanto el entrecruzamiento químico (cantidad de enlaces uretano) como el entrecruzamiento físico (fuerzas intermoleculares entre los segmentos suaves y rígidos del poliuretano) [15, 18].

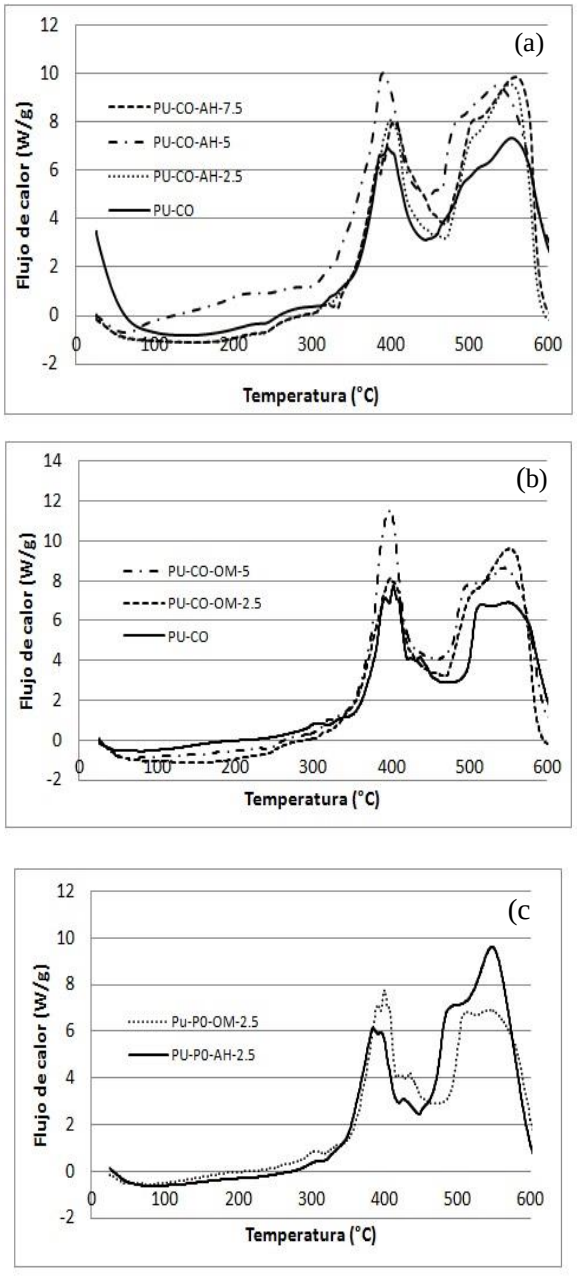


Figura 5. Termogramas DSC de (a) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de AH, (b) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de OM y (c) poliuretanos obtenidos a partir de P0 con diferentes retardantes de llama en igual proporción, 2.5%.

©2016 Universidad Simón Bolívar

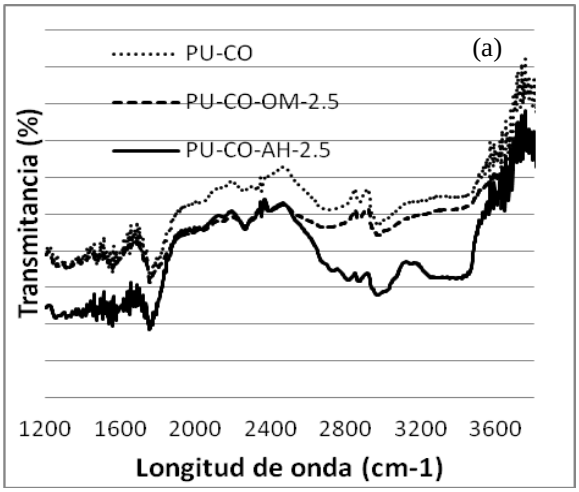
En la Tabla 4 se observan las propiedades mecánicas de los poliuretanos con aditivos retardantes de llama. Los aditivos retardantes de llama actúan como agentes reforzantes del material (fillers). Las interacciones tipo puentes de hidrógeno entre el agente reforzante y la matriz de poliuretano conducen a un aumento de la rigidez. En general se observa que para porcentajes del 5% y superiores se muestra una disminución significativa en las propiedades mecánicas del material (para los dos aditivos, AH y OM). Este efecto se debe a que para lograr un efecto considerable de los aditivos se requiere grandes cantidades del componente, y por lo tanto se afecta la procesabilidad y reología de la mezcla, disminuyendo las propiedades mecánicas del poliuretano obtenido. Es posible que al aumentar el contenido del retardante de llama por encima del 5% se formen aglomerados. Con la formación de agregados disminuye el área de contacto entre el aditivo y la matriz de poliuretano, por lo que las interacciones tipo puentes de hidrógeno disminuyen. Estos agregados de aditivos también proveen de múltiples sitios en los cuales se puede iniciar la fractura. Al formarse agregados la energía de ruptura del material disminuye debido a que los agregados disminuyen la movilidad de las cadenas, por lo que se reduce la habilidad del material para disipar energía [16, 17].

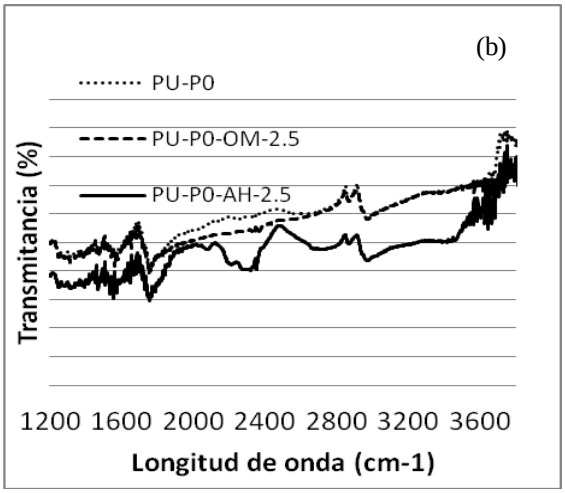
Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla modificado por transestrificación sin y con aditivos retardantes de llama (AH y OM).

Poliuretano	Tensión de ruptura (Kpa) ± 10	Elongación de ruptura (%) ± 5	Módulo de elasticidad (KPa) ± 0.020	Dureza Shore A ± 2
		Aceite de Higuerilla		
PU-CO-0-0	1000	200	1.135	48
PU-CO-AH-2.5	1250	170	1.165	53
PU-CO-AH-5	1150	180	0.980	50
PU-CO-AH-7.5	940	210	0.775	46
PU-CO-OM-2.5	1180	189	1.155	49
PU-CO-OM-5	990	175	0.875	45
PU-CO-OM-7.5	875	184	0.690	42
		Poliol 0		
PU-P0-0-0	4570	170	2.065	52
PU-P0-AH-2.5	4730	150	2.225	55
PU-P0-AH-5	4610	161	1.930	51
PU-P0-AH-7.5	4380	177	1.750	48
PU-P0-OM-2.5	4630	165	2.110	53
PU-P0-OM-5	4490	180	1.840	49
PU-P0-OM-7.5	4210	190	1.690	44
		Poliol 1		
PU-P1-0-0	5420	150	4.010	60
PU-P1-AH-2.5	5750	130	4.125	65
PU-P1-AH-5	5620	147	3.875	61
PU-P1-AH-7.5	5440	145	3.760	58
PU-P1-OM-2.5	5500	155	4.020	61
PU-P1-OM-5	5240	164	3.765	57
PU-P1-OM-7.5	5080	171	3.665	55

©2016 Universidad Simón Bolívar

En análisis FTIR de los materiales se realizó a los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados del aceite de higuerilla sin y con adición de aditivo de AH y OM al 2.5% (dicha selección se realizó con base en los resultados del análisis térmico). En la Figura 6.a, 6.b y 6.c se observa el espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla, poliol 0 y poliol 1, respectivamente. Para efectos de la comparación el estudio cualitativo se realizó con base en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos CH_2- , a una longitud de onda de 2945 cm^{-1}, como banda de referencia debido a que no cambia en intensidad. En el espectro se observa que al adicionar el retardante de llama en porcentajes de 2.5 % (tanto para el AH como para el OM) la banda correspondiente al grupo uretano a una longitud de onda de 3500 cm^{-1} no cambia en intensidad. De igual manera se registró un aumento de intensidad en la banda correspondiente al grupo carbonilo (C=O) a una longitud de onda entre 1650 y 1800 cm^{-1}. El aumento en la intensidad de esta banda está relacionado con el incremento de la intensidad de los puentes de hidrógeno. Adicionalmente no se revelan bandas adicionales al adicionar el retardante de llama por lo que podría descartar una interacción química entre la matriz de poliuretano y los aditivos retardantes de llama. Finalmente se observa en las figuras que la intensidad de los puentes de hidrógeno es más fuerte cuando se adiciona AH como retardante de llama que cuando se adiciona OM (en todos los casos) [19,20].





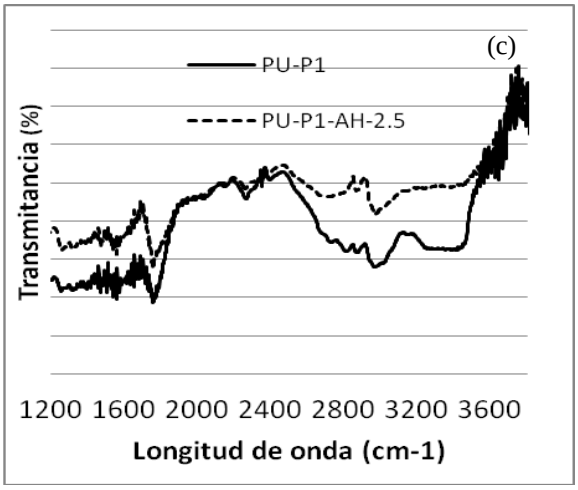


Figura 6. Espectros FTIR de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados del aceite de higuerilla sin y con adición de aditivos AH y OM al 2.5% (%w/w). (a) PU-CO, (b) PU-P0 y (c) PU-P1.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuerilla (CO, P0 y P1) con adición en diferentes proporciones de dos aditivos retardantes de llama, el hidróxido de aluminio (AH) y el óxido de molibdeno (OM). Los poliuretanos obtenidos se caracterizaron en relación a sus propiedades térmicas y mecánicas. Los resultados obtenidos muestran que para los poliuretanos sintetizados el aditivo más favorable fue el hidróxido de aluminio en una proporción de 2.5% (%w/w). Se demostró que al adicionar el hidróxido de aluminio se mejoraban las propiedades térmicas (disminución en la tasa de liberación de calor) del material durante el proceso

©2016 Universidad Simón Bolívar

de pirólisis sin afectar de manera significativa las propiedades mecánicas (de hecho para dicho porcentaje se obtuvieron materiales más rígidos en comparación con los homólogos sin aditivo).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de investigación (DIN) de la Universidad de La Sabana por la financiación del proyecto (ING-150-2014).

6. REFERENCIAS

[1]. Koniga, A. and Krobe, E. Polymers for advanced technologies, 22, pp. 5-13. 2011

[2]. Trirumal, M.; Singha, N. K.; Khastgir, D.; Manjunath, B. S. and Naik, Y. P. J. Appl. Polym. Sci.. 116, pp. 2260-2268. 2010.

[3]. Heinen, M; Gerbase, A. E. and Petzhold, C. L. Polym. Degrad. Stab., vol. 108, pp. 76–86, 2014.

[4]. T. C. Chang, W. S. Shen, Y. S. Chiu, and S. Y. Ho. Polym. Degrad. Stab., vol. 49, no. 3, pp. 353–360, 1995.

[5]. M. Zhang, H. Pan, L. Zhang, L. Hu, and Y. Zhou. Ind. Crop. Prod., vol. 59, pp. 135–143, 2014.

[6]. J. Jin, Q. Dong, Z. Shu, W. Wang, and K. He. Procedia Eng., vol. 71, pp. 304–309, 2014.

[7]. A. Derden and D. Huybrechts. J. Clean. Prod., vol. 53, pp. 167–175, 2013.

[8]. Valero, M. F and Gonzalez A. Journal elastomers and plastics, 44 (5), pp. 433-442, 2012.

[9]. Gupta, T. and Adhikari, B. Thermochim acta, 402, pp. 169-181. 2003.

[10]. Chen, X.; Huo, L.; Jiao, C. and Li, S. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100, pp. 186–191. 2013.

[11]. Chen, X. L.; Jiao, C. M.; and Li, S. X. Journal of polymer Research, 18, pp. 2229-2237. 2011.

[12]. Chen, X. L. and Jiao, C. M. Polym. Degrad. Stab., 93, pp. 2222–2225, 2008

[13]. Liu, J. and Ma, D. J. Appl. Polym. Sci. 84, pp. 2206-15. 2002.

[14]. Pinto U.A.; Vinconte, L.L.Y.; Gallo, J. and Nunes, R.C.R. Polym. Degrad. Stab., 69, pp. 257-60. 2000

[15]. Chattopadhyay, D. K. and Raju, K. V. S. N. Prog. Polym. Sci. 32, pp. 352-418. 2007.

[16]. Ding, H.; Wang, J.; Wang, C.; and Chu, F. Polym. Degrad. Stab., 124, pp. 43-50. 2016.

[17]. Tang, Q.; Yang, R.; and He, J. Ind. Eng. Chem. Res. 53, pp. 9714-9720. 2014.

[18]. Wu, G.; li, J. and Luo, Y. Polym. Degrad. Stab., 123, pp. 36-46. 2016.

[19]. M. Zhang, H.; Zhang, L. Hu, and Y. Zhou. Ind. Crop. Prod., vol. 52, pp. 380-388, 2014.

[20]. Chan, S.; Zhuo, H.; Chen, S.; Ge, Z.; Yuan, H. and Luo, J. Thermochim acta, 543, pp. 281-287. 2012.

©2016 Universidad Simón Bolívar