

**EFFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS
SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y MECÁNICAS DEL
POLIURETANO USANDO COMO POLIOL ACEITE DE HIGUERILLA**

**DANIEL ALFONSO MELGAREJO RAMÍREZ
PAULA MARCELA SILVA SALCEDO**



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

2018

**EFFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS
SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y MECÁNICAS DEL
POLIURETANO USANDO COMO POLIOL ACEITE DE HIGUERILLA**

**DANIEL ALFONSO MELGAREJO RAMÍREZ
PAULA MARCELA SILVA SALCEDO**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero
Ingeniero Químico PhD**

Codirectores

**Edward Julián Arenas Calderón
Ingeniero Químico PhD**

**Belkys Johana Polo Cambronell
Ingeniera Química MSc**

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

2018

DEDICATORIA

Este logro alcanzado se lo dedicamos a nuestras familias porque siempre han sido un ejemplo a seguir, depositando toda su confianza en nosotros. Gracias por su esfuerzo, apoyo, sacrificio y amor incondicional. Gracias por todas sus palabras de aliento y consejos brindados a lo largo de este camino.

A nuestros amigos que encontramos en el camino y que se quedaron por toda la carrera, con ellos compartimos y crecimos, a ellos les agradecemos y los felicitamos también por sus logros.

Esperamos que estén tan felices y orgullosos con esta gran meta cumplida como nosotros lo estamos, porque al final ustedes también hacen parte de él.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecerle al Dr. Gustavo Ramírez por las oportunidades que nos brindó al permitirnos ser parte del GIP y realizar esta investigación que nos abrió tantas puertas.

También al Dr. Edward Arenas y a la Ing. Belkys Polo, por su apoyo, colaboración y orientación que fueron muy valiosos durante todo el trayecto de este trabajo de grado.

Al centro de investigación en catálisis (CICAT) que también nos acogió y en cuyos laboratorios se realizó parte del trabajo de este proyecto de investigación.

Al laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander Parque Tecnológico de Guatigará por facilitar sus equipos para las pruebas de necesarias en esta investigación.

Al laboratorio de Espectroscopía del Parque Tecnológico Guatigará por facilitar sus equipos para las pruebas de necesarias en esta investigación.

Al grupo de investigación en fisicoquímica teórica y experimental (GIFTEX) y al profesional Manuel Fonseca por su ayuda y por facilitar sus equipos para este trabajo de grado.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. METODOLOGÍA.....	20
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	20
2.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	22
2.3 SÍNTESIS DEL NANOCOMPUESTO.....	23
2.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	24
2.4.1 Dispersión dinámica de luz (DLS).....	24
2.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR).....	24
2.5 CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO.....	25
2.5.1 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).....	25
2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
2.5.3 Análisis mecánico diferencial (DMA).....	25
2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR).....	26
2.5.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	26
3. RESULTADOS.....	27

3.1 ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	27
3.1.1 Análisis por dispersión dinámica de luz (DLS)	27
3.1.2 Análisis espectroscopia de infrarrojo	28
3.2 ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO	29
3.2.1 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).....	29
3.2.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido.....	31
3.2.3 Análisis mecánico diferencial	32
3.2.4 Análisis espectroscopia de infrarrojo	29
3.2.5 Análisis espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	37
4. CONCLUSIONES	40
5. RECOMENDACIONES.....	401
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	42
BIBLIOGRAFIA.....	47
ANEXOS.....	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Materiales fabricados.....	20
Tabla 2. Análisis químico elemental realizado a nanopartículas de sílice funcionalizadas mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X.....	30
Tabla 3. Propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados.....	33
Tabla 4. Datos de XPS de las concentraciones de C, O, N y Si presentes en las muestras analizadas	37
Tabla 5. Datos de XPS de las contribuciones de las especies de carbono para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15	38
Tabla 6. Datos de XPS de las contribuciones de las especies de silicio para PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de silanización.	17
Figura 2. Proceso para la síntesis de nanopartículas de sílice.	22
Figura 3. Proceso de funcionalización de nanopartículas de sílice.....	23
Figura 4. Distribución de tamaño por intensidad.....	27
Figura 5. Espectros de infrarrojo para la sílice funcionalizada y sin funcionalizar.....	28
Figura 6. Micrografías de composites de poliuretano a) PU, b) PU1, c) PU2, d) PU4, e) PU8, f) PU15.	29
Figura 7. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X a nanopartículas de sílice funcionalizadas.....	30
Figura 8. Termograma para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.....	31
Figura 9. Módulo de Young para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.	33
Figura 10. Espectros de infrarrojo para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.	34
Figura 11. Picos 1725 cm^{-1} (e) y 1730 cm^{-1} (f).	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN C 1s.....	53
ANEXO B. ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN Si 2p.....	54
ANEXO C. ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN N 1s	55
ANEXO D. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE REACTIVOS.....	56
ANEXO E. CONDICIONES DE OPERACIÓN PRUEBAS ESTÁTICAS DMA	59
ANEXO F. CÁLCULO DE LAS CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS DE POLIOL Y MDI	60
ANEXO G. CALCULO APTES PARA LA MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LA SÍLICE.....	61
ANEXO H. REGISTRO FOTOGRÁFICO SÍLICE ANTES Y DESPUÉS DE LA FUNCIONALIZACIÓN	62
ANEXO I. DIAGRAMA MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA SINTESIS DEL PU	63

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y MECÁNICAS DEL POLIURETANO USANDO COMO POLIOL ACEITE DE HIGUERILLA.*

AUTORES: DANIEL ALFONSO MELGAREJO RAMIREZ,
PAULA MARCELA SILVA SALCEDO.**

PALABRAS CLAVES: POLIURETANO, SILICE, PROPIEDADES, ACEITE DE HIGUERILLA, NANOCOMPUESTO.

En la actualidad grandes avances científicos se han podido desarrollar con la utilización de nanopartículas de sílice, como procesos aplicados a catálisis, biomedicina o nuevos materiales. Este proyecto se basa en el efecto que causan las nanopartículas de sílice modificadas, con un grupo amino, en las propiedades físicas, químicas y mecánicas de una matriz de poliuretano fabricada con aceite de higuera como poliol y disocianato de 4,4' difenilmetano. Se usaron técnicas como FTIR, DMA, DSC, SEM, AFM y XPS para determinar las propiedades de interés en muestras de poliuretano (PU), poliuretano con una concentración de 1%, 2%, 4%, 8% y 15% p/p de SiO₂ funcionalizada. Para la caracterización de las nanopartículas se aplicaron técnicas de DLS y FTIR, obteniendo como resultado un tamaño de partícula de 56 nm y confirmando la presencia de un grupo amino en la superficie de la sílice. A través de micrografías se comprobó la presencia de las nanopartículas en el material, su interacción fisicoquímica se demostró con el aumento de las temperaturas de transición vítrea (T_g) y el aumento de la fracción de carbono presente en los enlaces amina uretano, adicionalmente se evidenció una mejora en el módulo de elasticidad con el aumento de la concentración de sílice en el material, así como la dureza y su deformación última en comparación con el poliuretano.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirectores: PhD. Edward Julián Arenas Calderón; MSc. Belkys Johana Polo Cambrenell.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF FUNCTIONALIZED SILICA NANOPARTICLES ON THE PHYSICAL, CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE USING CASTOR OIL AS POLYOL.*

AUTHORS: DANIEL ALFONSO MELGAREJO RAMIREZ,
PAULA MARCELA SILVA SALCEDO**

KEYWORDS: POLYURETHANE, SILICA, PROPERTIES, CASTOR OIL, NANOCOMPOSITE.

DESCRIPTION:

Recently, great scientific advances have been developed with the use of silica nanoparticles, as processes applied to catalysis, biomedicine or new materials. This project is based on the effect caused by modified silica nanoparticles, with an amino group, on the physical, chemical and mechanical properties of a polyurethane matrix made with castor oil as polyol and 4,4 'diphenylmethane diisocyanate. Techniques such as FTIR, DMA, DSC, SEM, AFM and XPS were used to determine the properties of interest in samples of polyurethane (PU), polyurethane with a concentration of 1%, 2%, 4%, 8% and 15% p/p of functionalized SiO₂. For the characterization of the nanoparticles, DLS and FTIR techniques were applied, obtaining as a result a particle size of 56 nm and confirming the presence of an amino group on the surface of the silica. Through micrographs the presence of nanoparticles in the material was verified, their physicochemical interaction was demonstrated with the increase of the glass transition temperatures (T_g) and the increase of the carbon fraction present in the urethane amine bonds, additionally it was evidenced an improvement in the modulus of elasticity with the increase of the concentration of silica in the material, as well as the hardness and its ultimate deformation in comparison with the polyurethane.

* Graduation project

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Co-directors: PhD. Edward Julián Arenas Calderón; MSc. Belkys Johana Polo Cambrenell.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son compuestos químicos que se han estudiado a lo largo del tiempo debido a sus grandes ventajas. Cada polímero tiene propiedades determinadas como lo son la elasticidad, dureza, fragilidad, maleabilidad, entre otras y dependiendo de la función requerido se escoge más indicado.

Uno de los principales polímeros sintéticos en el mercado mundial es el poliuretano, debido en parte a la versatilidad para obtener materiales con diferentes propiedades físicas y químicas dentro de las cuales se encuentra la biocompatibilidad que está definida como la propiedad de un material para no causar alteraciones en tejidos y células. Algunos de estos biomateriales, como el poliuretano, presentan escasas propiedades mecánicas y térmicas [1] limitando sus aplicaciones, lo cual conlleva a la investigación de diferentes soluciones, encontrando como alternativa de mejora la incorporación de nanopartículas al poliuretano o comúnmente llamadas rellenos, los cuales modifican las propiedades de los polímeros, ya que pueden ser manejados a voluntad cambiando la cantidad, forma y tamaño según sea la necesidad.

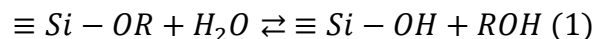
La unión del polímero orgánico y las nanopartículas inorgánicas se denomina composite, el cual tiene el propósito de crear materiales de alto rendimiento y funcionalidad, ya que están constituidos por dos o más componentes distintos. Cuando una de las fases tiene una, dos o tres dimensiones de menos de 100 nanómetros el material se denomina nanocompuesto [2]. Estos presentan facilidad para combinar las propiedades del compuesto inorgánico (ej. rigidez, estabilidad térmica) con las del compuesto orgánico (ej. flexibilidad, ductilidad) [3].

Existe gran variedad de materiales que se pueden usar como rellenos inorgánicos nanométricos entre los cuales se listan los nanotubos, nanopartículas metálicas,

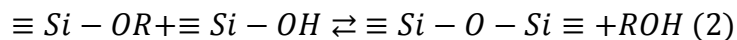
óxidos metálicos, semiconductores; de esta lista los más comunes son el SiO₂, TiO₂, ZnO y CaCO₃.

Una de las nanopartículas más usadas son las de óxido de silicio o sílice ya que presentan buena distribución, son inertes y biodegradables. Se han estudiado ampliamente por su gran importancia debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas como su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética [4, 5]. Estas nanopartículas son fabricadas por medio de diferentes métodos o técnicas de síntesis dentro de los cuales están el método Stöber, partículas mesoporosas, partículas huecas, partículas con forma y partículas por ataque químico [6, 7], mediante los cuales se pueden controlar sus características químicas y físicas como la forma, cantidad y tamaño. Uno de los métodos más empleados es el de Stöber (1, 2, 3), el cual permite la obtención de nanopartículas de sílice a través de la policondensación del tetraetilortosilicato (TEOS) en un medio alcohólico y catalizado por amoníaco [8, 9]. Esta reacción produce partículas de sílice con tamaños entre 5 y 2000 nm dependiendo de las condiciones a las que se trabaje.

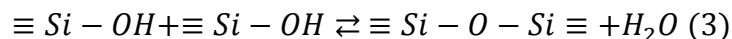
Hidrolisis



Condensación de alcohol



Condensación de agua

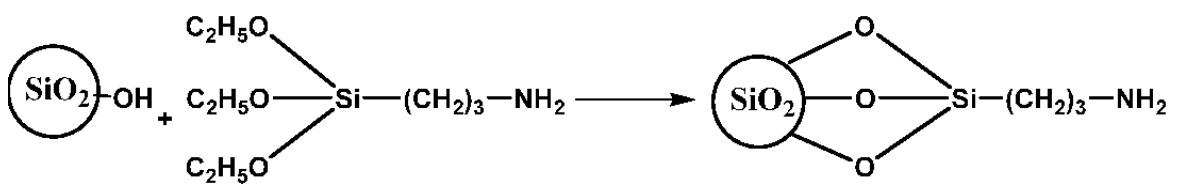


Donde R es un grupo alquilo que en el caso del TEOS corresponde a C₂H₅.

El poliuretano es un copolímero segmentado compuesto de unidades básicas llamadas uretanos, las cuales son producidas al hacer reaccionar un isocianato, el cual debe contener más de un grupo isocianato por molécula, junto con un poliol, el cual tiene generalmente dos o más grupos hidroxilo por molécula en presencia de un catalizador [10]. Este es generalmente usado debido a su flexibilidad, resistencia a la abrasión y su dureza, la cual puede ser modificada de acuerdo a los polioles e isocianatos usados [11, 12], sin embargo, su estabilidad térmica y tensión mecánica es baja; para optimizar estas propiedades se han realizado variedad de investigaciones en las cuales se le añaden rellenos inorgánicos a la matriz. Uno de los rellenos más estudiados y usados en los sistemas poliméricos son las nanopartículas de sílice, las cuales pueden mejorar la tensión elástica y elongación del poliuretano [13].

Las nanopartículas de sílice pueden encontrarse modificadas con el fin de añadir diferentes grupos funcionales en su superficie, para modificarlas se usan compuestos orgánicos de silicio, siendo los más comunes 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3 metacriloxipropiltriethoxisilano, etc. [14]. Esta modificación se realiza para mejorar la dispersión, la actividad en la superficie y la estabilidad de las nanopartículas de sílice, además mejora la compatibilidad entre el polímero y las nanopartículas lo cual previene aglomeraciones en la sílice [15].

Figura 1. Reacción de silanización.



Con base en lo anterior, en el presente trabajo se tiene pretende determinar el efecto de las nanopartículas de sílice modificadas con 3-aminopropiltriethoxisilano en una matriz de poliuretano usando como poliol aceite de higuera con el fin de analizar el cambio en las propiedades físicas, químicas y mecánicas cuando se añade un relleno de sílice al 1%, 2%, 4%, 8% y 15%p/p de SiO₂ y compararlo con el poliuretano sin relleno.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el cambio en las propiedades físicas, químicas y mecánicas en los diferentes nanocompuestos fabricados a partir de poliuretano y nanopartículas de sílice funcionalizadas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar y caracterizar las nanopartículas de sílice funcionalizadas con grupos amina a través de la técnica de silanización.
- Sintetizar y caracterizar los diferentes nanocompuestos fabricados a partir de una matriz de poliuretano con nanopartículas de sílice funcionalizadas como refuerzos.
- Estudiar el efecto del porcentaje de nanopartículas incluidas en la matriz del poliuretano sobre algunas de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los compuestos.

2. METODOLOGÍA

La metodología usada para cumplir con los objetivos planteados consistió en realizar la síntesis de nanopartículas de sílice de tamaños promedio 56 nm, las cuales se funcionalizaron con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) para modificar la superficie con un grupo amino. Posteriormente, se elaboraron nanocompuestos, al 1%, 2%, 4%, 8% y 15%p/p de SiO₂ en una matriz de poliuretano. La fabricación se realizó siguiendo los cálculos mostrados en el anexo c. Finalmente, se evaluaron las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los nanocompuestos empleando diferentes técnicas de caracterización.

En la Tabla 1 se muestran los seis materiales fabricados y su composición en peso. Se realizaron tres replicas para cada material.

Tabla 1. Materiales fabricados.

Material	%p/p poliuretano	%p/p sílice funcionalizada
PU	100	0
PU1	99	1
PU2	98	2
PU4	96	4
PU8	92	8
PU15	85	15

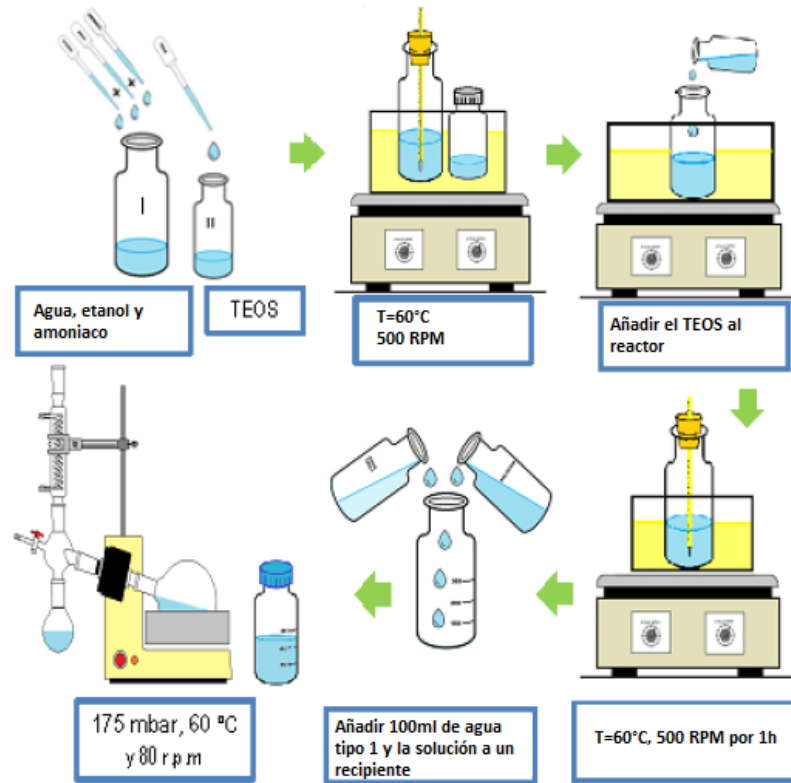
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Para la síntesis de las nanopartículas de sílice se adaptó el método presentado por Stöber y Fink [16], desarrollado en 1968, el cual emplea una mezcla de tetraetilortosilicato u otros precursores de sílice, agua, alcohol y amoniaco para

formar partículas de sílice cuyo tamaño depende de la concentración de los solventes. Es continuamente usado para la síntesis de nanopartículas debido a que no se necesitan moldes de partículas sólidas.

Se preparó una solución de 32.51 ml de agua tipo 1, 103.9 ml de etanol (Absoluto, Merck) y 2.71 ml de amoníaco (25%, Merck) en un frasco de vidrio esmerilado (350 ml) sellado con un corcho provisto con un termómetro para el control de la temperatura y agitado constantemente a 500 rpm mediante un agitador magnético. Se agregaron 10.85 ml del precursor de sílice: tetraetilortosilicato (TEOS) (99%, Merck) en un frasco de vidrio sin agitación. Las soluciones se calentaron hasta 60°C en un baño de aceite comercial usando una placa de calentamiento (MR Hei-Stadard, Heidolph). Una vez la temperatura se estabilizó en el valor deseado para la síntesis, se agregó el TEOS a la solución para iniciar la reacción. El sistema se mantuvo a la misma temperatura y agitación durante 1 h. Seguido, se retiró el frasco con la suspensión del baño de aceite y se envasó a un recipiente de vidrio con aprox. 100 ml de agua tipo 1; para evitar la formación de nanopartículas con una distribución de tamaño de heterogénea. La suspensión resultante se evaporó tres veces bajo una presión de 175 mbar, 50°C y 60 rpm en un equipo Rotavapor R-114 (Büchi).

Figura 2. Proceso para la síntesis de nanopartículas de sílice.

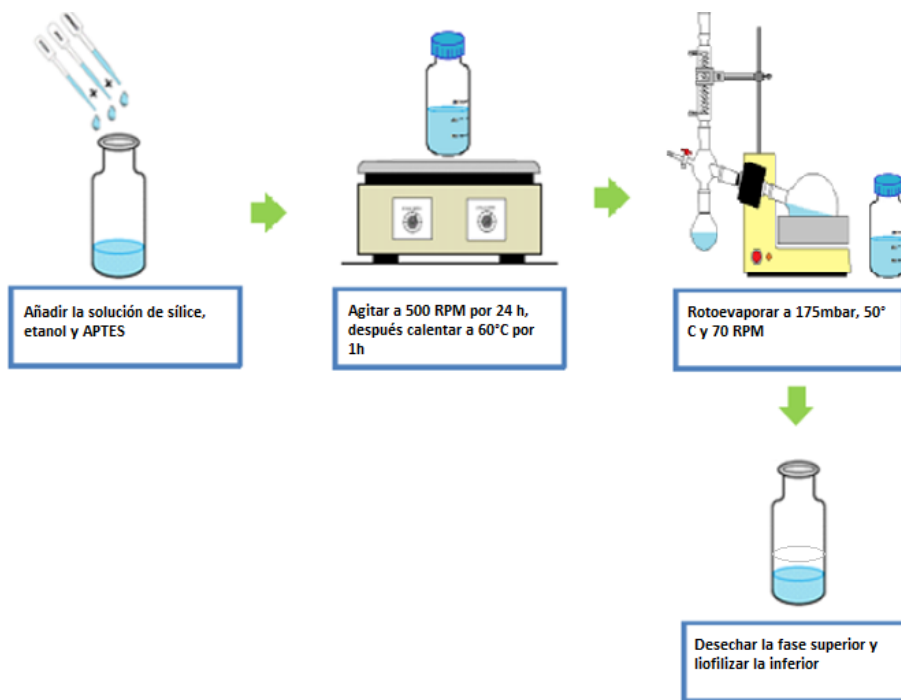


2.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Con el fin de añadir grupos amina en la superficie de la sílice se realizó una funcionalización usando la técnica de silanización [17]. Las nanopartículas de sílice se dispersaron en una mezcla etanol/agua (6,7% p/p), adicionalmente se agregó a esta 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) (99%, Sigma-Aldrich). Esta suspensión se agitó durante 24 h a 25°C y 500 rpm en una placa de calentamiento. Tras pasado este tiempo se aumentó la temperatura de la mezcla a 60°C durante una hora, manteniéndose agitada a la misma velocidad. Posteriormente, esta suspensión se evaporó para eliminar el etanol y el APTES presentes. Finalmente, se dejó en reposo la suspensión permitiendo que aparecieran dos fases, en donde la superior que contenía agua fue desechada y la inferior, con las nanopartículas, se recuperó

y liofilizó en un equipo Labconco FreeZone Plus 6 Liter Cascade Console Freeze Dry System durante 72 h.

Figura 3. Proceso de funcionalización de nanopartículas de sílice.



2.3 SÍNTESIS DEL NANOCOMPUESTO

Para la síntesis de los nanocompuestos se utilizó aceite de higuera comercial (distribuidor local Laboratorios León LTDA), disocianato de 4,4' difenilmetano (DMI) junto con las nanopartículas obtenidas en el proceso anterior. Inicialmente, se dejó en agitación constante a 100 rpm el aceite de higuera junto con las nanopartículas (1%, 2%, 4%, 8% y 15%p/p) durante 12 h antes de realizar la síntesis para permitir que existiera una distribución homogénea de estas en la matriz. Posteriormente, el reactor que contenía el aceite de higuera con las nanopartículas se selló con un tapón el cual permitió que al reactor se le pudiera conectar una bomba de vacío.

La mezcla se dejó en agitación a 800 rpm y 70°C en un baño de aceite mineral durante 40 minutos. Después de terminado este tiempo se adicionó el DMI manteniendo el vacío y las condiciones de temperatura y agitación durante 2 minutos. Finalmente, se vertió la mezcla en un molde y se dejó curando por quince días a temperatura ambiente ($\pm 23^\circ\text{C}$)

2.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Para la caracterización de las nanopartículas de sílice funcionalizadas se realizaron las siguientes técnicas.

2.4.1 Dispersión dinámica de luz (DLS). La distribución de tamaño de las nanopartículas de sílice se midió con la técnica dispersión dinámica de luz (DLS), estas medidas se llevaron a cabo en un equipo Zetasizer Nano Range (Malvern). La preparación de las muestras se realizó agregando tres gotas de la suspensión obtenida tras la síntesis de SiO_2 en una celda DTS0012 con agua tipo 1. La celda se ubicó en el detector del equipo. Se realizó la configuración del software (Malvern Zetasizer v711) del equipo para iniciar la medida. Para ello, se seleccionó el material a identificar: SiO_2 , el dispersante: agua, la temperatura de la medición: 25°C , el tipo de celda, y, por último, se definieron tres mediciones a efectuar con una réplica de cada medida.

2.4.2 Espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR). Para determinar los tipos de enlaces presentes en las nanopartículas de sílice funcionalizadas se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja. Se empleó un equipo Nicolet iS50 FT-IR, THERMO SCIENTIC, utilizando el detector ATR-FTIR. La medida se realizó después de tomar el espectro de referencia (background) para calibrar la cantidad de CO_2 y vapor de agua en el ambiente. Todos los espectros se escanearon 32 veces a una resolución de 4 cm^{-1} . Todos los espectros se escanearon dentro del

intervalo de 400-4000 cm^{-1} y Los datos se analizaron con el software OMNIC™, suministrado con el instrumento.

2.5 CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO

El estudio de la caracterización del nanocompuesto se realizó mediante seis técnicas presentadas a continuación.

2.5.1 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM). La superficie del nanocompuesto fue examinada usando un microscopio electrónico de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos X en el equipo QUANTA FEG 650, a un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ fueron recubiertas con oro debido a su naturaleza no conductora.

2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las pruebas de caracterización de los nanocompuestos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC-Q 10 TA Instruments, con un equipo de enfriamiento (DSC Refrigerated Cooling System, TA Instruments), con un intervalo de temperatura de -50°C a 400°C y velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Durante las pruebas se mantuvo un flujo de nitrógeno a razón de $50 \text{ ml}/\text{min}$.

2.5.3 Análisis mecánico diferencial (DMA). El estudio de las propiedades mecánicas y viscoelásticas de los elastómeros de poliuretano se realizaron en el equipo DMA serie Q-800 TA-Instruments. Se llevaron a cabo pruebas de tensión estática a 30°C con una tasa de deformación de $1\%/\text{min}$ hasta alcanzar la máxima deformación del material.

2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR). Para determinar los tipos de enlaces presentes en las muestras se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja. Se empleó un equipo Nicolet iS50 FT-IR, THERMO SCIENTIC, utilizando el detector ATR-FTIR. La medida se realizó después de tomar el espectro de referencia (background) para calibrar la cantidad de CO₂ y vapor de agua en el ambiente. Todos los espectros se escanearon 32 veces a una resolución de 4 cm⁻¹. Todos los espectros se escanearon dentro del intervalo de 400-4000 cm⁻¹ y Los datos se analizaron con el software OMNIC™, suministrado con el instrumento.

2.5.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Para caracterizar la superficie se usó la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS (Alemania). Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló para algunas muestras utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a 70 μ A-4eV.

Las regiones analizadas para las muestras fueron: C 1s, O 1s, N 1s, S 2p, Si 2p, Mg 2s, Ca 2s, dentro de estos elementos Mg, Ca, Na y S, son contaminantes de baja concentración (<1.0%). Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

El análisis de los datos fue realizado usando CasaXPS (Casa Software Ltd) usando la librería de SPECS Prodigy para los valores de R.S.F. Se usó una línea base tipo Shirley para modelar el background junto con 30% de una línea de forma Gaussian-Laurentzian para la descomposición de los picos. La escala de energía de enlace del espectro fue calibrada tomando como referencia el componente C-(C,H) del pico C 1s a 284.8 eV.

3. RESULTADOS

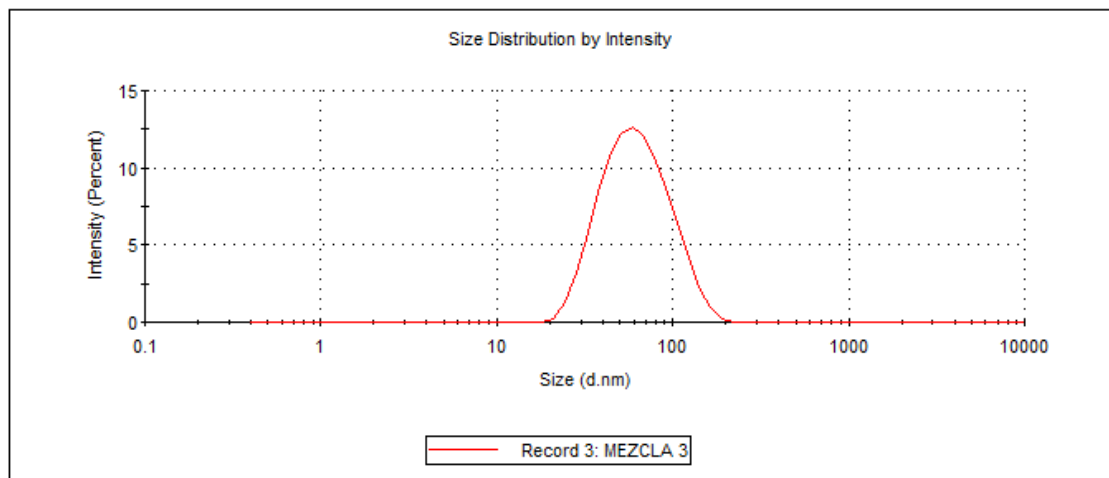
A continuación, se presentan los resultados del procedimiento experimental, el cual comprende los análisis de la caracterización de las nanopartículas de sílice y de los nanocompuestos.

3.1 ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

3.1.1 Análisis por dispersión dinámica de luz (DLS):

Figura 4. Distribución de tamaño por intensidad.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 56.25	Peak 1: 66.35	100.0	29.24
Pdl: 0.163	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.910	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			

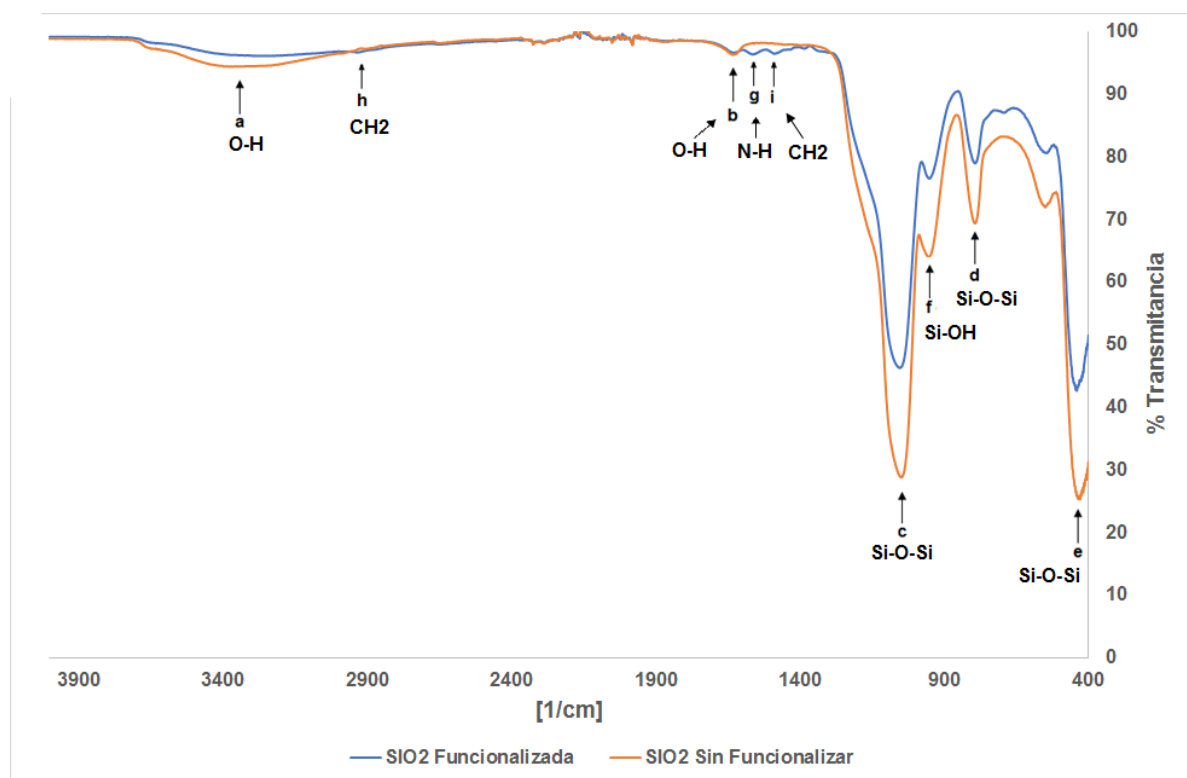


En la Figura 4 se puede observar la medición del tamaño de las nanopartículas sintetizadas antes de la modificación a su superficie a través de DLS, esta prueba

confirma que existen partículas en suspensión dentro de la solución y que la distribución de tamaño de las estas tiene un promedio de 56.25nm, con el pico de la curva de distribución en 66.35 nm.

3.1.2 Análisis espectroscopia de infrarrojo:

Figura 5. Espectros de infrarrojo para la sílice funcionalizada y sin funcionalizar.



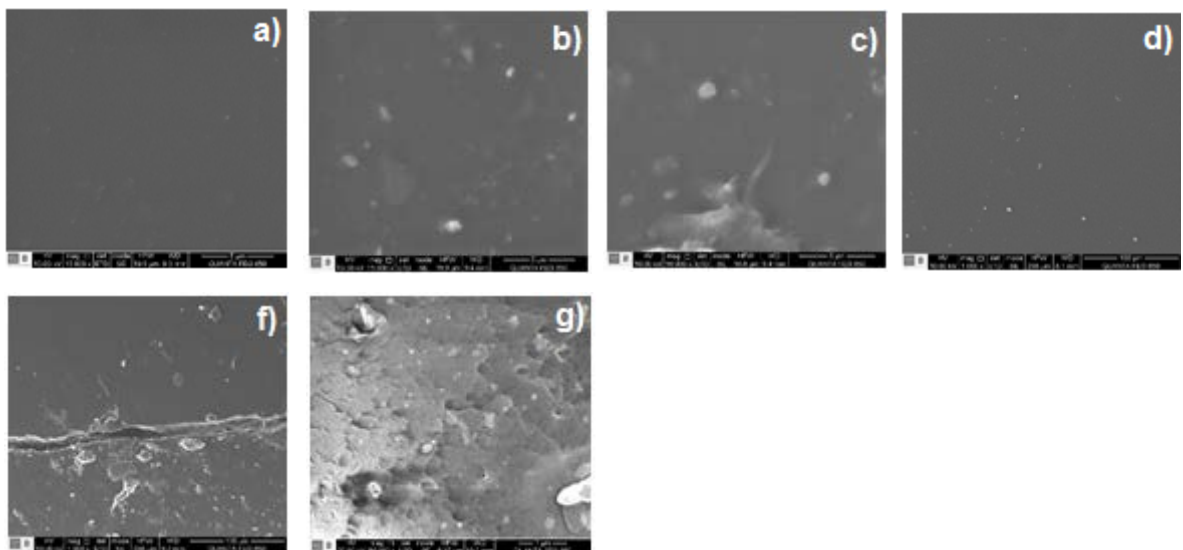
Con los espectros de infrarrojo es posible identificar los enlaces presentes en el material representados por las bandas características para cada compuesto: el pico suave presente en 3400 cm^{-1} (a) es atribuido al estiramiento de los enlaces O-H y al agua absorbida por la sílice [18, 19], así como también el pico en 1630 cm^{-1} (b) corresponde a la flexión en los enlaces O-H. Los picos fuertes presentes en 1054 cm^{-1} (c), 792 cm^{-1} (d) y 455 cm^{-1} (e) corresponden a las vibraciones de los enlaces

Si-O-Si [19, 20], la banda en 951 cm^{-1} (f) pertenece al estiramiento de los enlaces Si-OH [19]. Para la sílice funcionalizada existen otros picos presentes: en la banda de 1560 cm^{-1} (g) que corresponde a las vibraciones de los enlaces N-H que forman parte de los grupos amino [20] y adicionalmente los picos en 2932 cm^{-1} (h) y 1480 cm^{-1} (i), los cuales se asignan normalmente a los enlaces CH_2 de los grupos aminopropil provenientes del APTES [19], por lo tanto a través del espectro de infrarrojo se puede comprobar que la superficie de las nanopartículas ha sido modificada a través de la silanización, incorporándose los grupos amino.

3.2 ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPUESTO

3.2.1 Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 6 se muestran las imágenes obtenidas de las muestras PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15 mediante SEM.

Figura 6. Micrográficas de composites de poliuretano a) PU, b) PU1, c) PU2, d) PU4, e) PU8, f) PU15.



En la Figura 6 la micrografía a) corresponde al PU sin nanopartículas, en esta no se observan puntos en la superficie a diferencia de las demás micrografías las cuales corresponden a los materiales que contienen sílice en diferentes concentraciones. En las micrografías b), c), d), e) y f) se puede observar que a medida que la cantidad de sílice presente en el material aumenta también lo hacen los puntos observados en estas, para corroborar que los puntos blancos presentes en las muestras correspondieran a la sílice se les realizó un análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) mostrado en la Figura 7.

Figura 7. Análisis químico por espectrometría de dispersión de energía de rayos X a nanopartículas de sílice funcionalizadas.

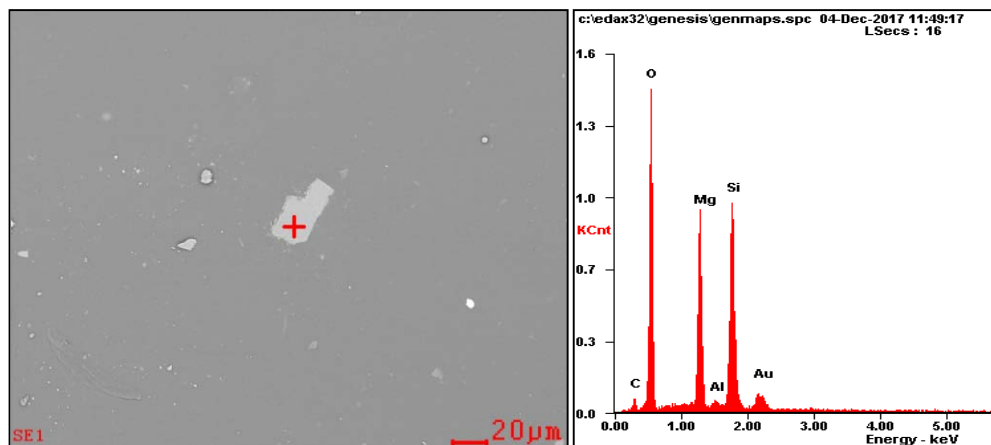


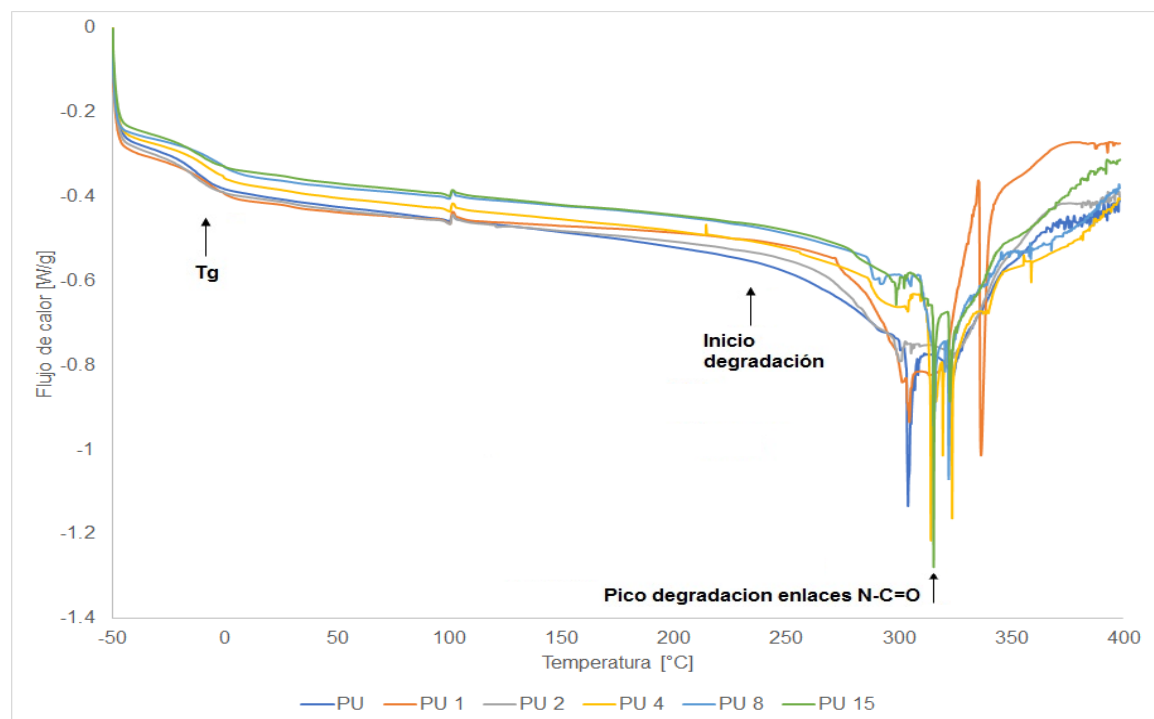
Tabla 2. Análisis químico elemental realizado a nanopartículas de sílice funcionalizadas mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

Elemento	%p/p	%At
CK	3.16	5.89
OK	35.6	49.75
MgK	19.07	17.54
AlK	0.86	0.71
SiK	31.38	24.98
AuM	9.92	1.13

En la Tabla 2 se muestran los valores del análisis químico semicuantitativo de los elementos presentes en dicho punto, correspondiendo en su mayoría a silicio y oxígeno, lo que confirma que los puntos blancos observados en las micrografías corresponden a las nanopartículas de sílice que se encuentran en el material.

3.2.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido:

Figura 8. Termograma para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.



En la Figura 8 se presenta el termograma realizado a las muestras por medio de DSC, en la que se observa las temperaturas de transición vítrea en el rango de -15°C a 0°C y la degradación del material comienza cerca de los 240 °C, con un pico en la degradación de los enlaces uretano a 300°C a 315°C.

Para las temperaturas de transición vítreas se evidencia una tendencia de aumento entre las muestras PU, PU1, PU2, PU4 y PU8, que corresponde con el aumento en contenido en sílice en el material, lo que puede confirmar que existe una buena dispersión de la sílice la cual restringe la movilidad de las cadenas de poliuretano, con lo cual se puede corroborar la existencia de una interacción física entre la matriz y el relleno [21, 22].

La muestra PU15 no sigue la tendencia de los materiales anteriores, esto puede deberse a la cantidad de nanopartículas presentes, ya que producen aglomeraciones causando una mala dispersión en la matriz del poliuretano, aun así, la temperatura de transición vítrea presentada en esta muestra menor que la del PU.

Durante ambos calentamientos en la corrida del DSC se observa un pico exotérmico en 101°C, este pico puede deberse a un proceso de curado del material, el cual no presenta cambios en su posición con respecto a la cantidad de sílice en el material, pero si existe una disminución en la entalpia del proceso de 0.66701 J/g para PU1 a 0.34644 J/g para PU15.

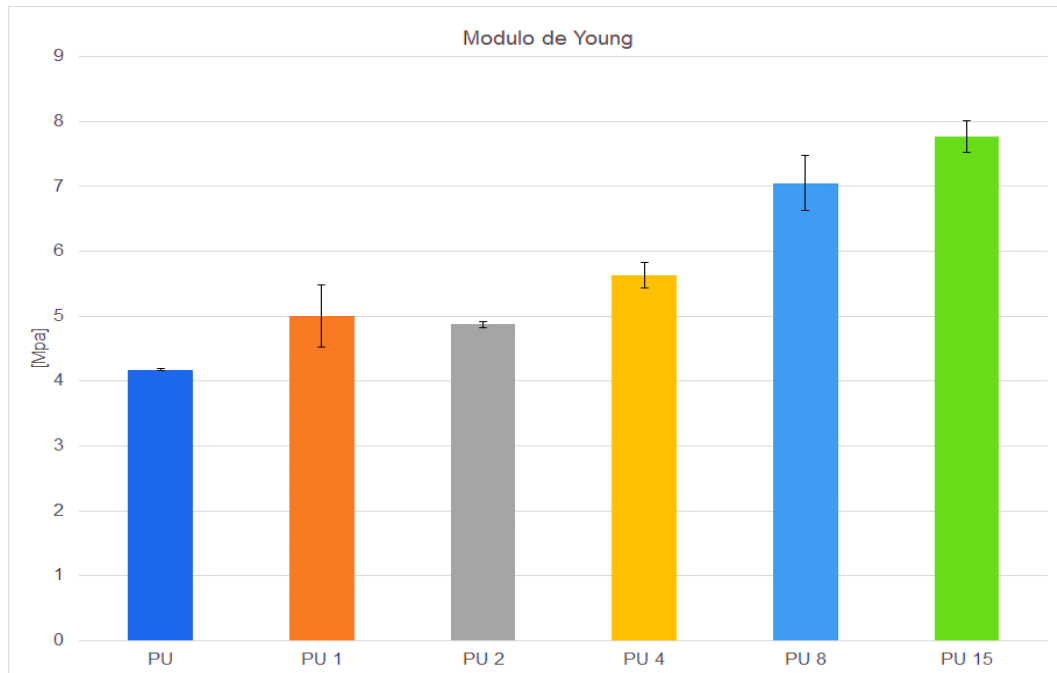
Cabe mencionar la diferencia de la curva PU 1 con las demás curvas luego de los 300°C, esta puede deberse a una vibración producida en la capsula a causa de la generación de gases por la degradación del material.

3.2.3 Análisis mecánico diferencial. La Tabla 3 muestra las diferentes propiedades obtenidas a través de la gráfica de esfuerzo-deformación obtenida de la prueba de tensión estática aplicada a las diferentes muestras presentes.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados.

	Módulo de Young [MPa]	Limite elástico [Mpa]	Esfuerzo Ultimo [Mpa]	Deformación máxima [%]	Dureza [Shore D]
PU	4.1740	0.4121	0.4227	12.0567	22.6
PU 1	5.0007	0.5254	0.5445	12.7700	22.8
PU 2	4.8761	0.4016	0.4293	10.2933	24.9
PU 4	5.6256	0.9427	0.9576	19.0167	25.8
PU 8	7.0527	1.3825	1.4164	22.2900	32.2
PU 15	7.7628	0.8035	0.8297	12.0547	34.2

Figura 9. Módulo de Young para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.



En la Figura 9 se observan los módulos de elasticidad, los cuales muestran una clara mejora a medida que aumenta la cantidad de sílice en el material, presentándose un aumento de hasta 68% cuando se comparan los resultados obtenidos para las muestras PU y PU8, esto es debido a las interacciones interfaciales que ocurren entre la matriz y el relleno, en donde el poliuretano traslada

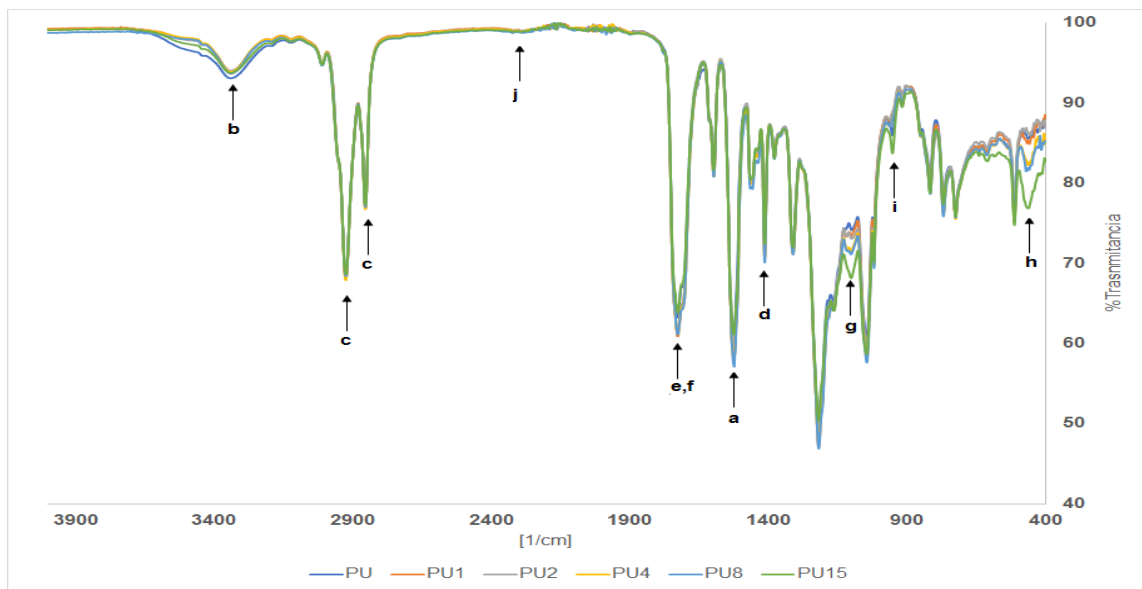
las cargas de tensión a la sílice; mientras tanto la elongación al quiebre pasa del 12.05% al 22.29%.

El módulo de elasticidad presenta una tendencia a estabilizarse en un valor cercano a 8 MPa, ya que solo aumenta un 10% cuando la concentración cambia de 8% a 15% de sílice, mientras que la elongación al quiebre presenta una disminución del 84%. El contenido en peso de sílice en PU15 tiende a presentar aglomeraciones o concentraciones de sílice en áreas del poliuretano, las propiedades elásticas del composite dependen principalmente de la dispersión del relleno en la matriz, esto puede explicar que sus propiedades no sean homogéneas para esta relación de sílice.

Esto último también se puede ver cuando se compara la dureza, mientras aumenta un 25% de PU4 a PU8, solo aumenta un 6% de PU8 a PU15.

3.2.4 Análisis espectroscopia de infrarrojo:

Figura 10. Espectros de infrarrojo para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.



En la Figura 10 se presentan los espectros de infrarrojo realizados al poliuretano y los composites PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.

Los enlaces C-N se encuentran en la banda correspondiente a 1522 cm^{-1} (a) lo que confirma la presencia de enlaces uretano, también es posible observar un pico en la región de 3330 cm^{-1} (b), representativo de la vibración de la porción de -NH estos enlaces, los picos en la banda correspondientes al rango de 2924 cm^{-1} a 2853 cm^{-1} (c) pertenecen a los estiramientos de los enlaces -CH-, los picos en 1412 cm^{-1} (d) representan los anillos isocianato [19, 25], los cuales influyen en la estabilidad térmica de las muestras. Los picos correspondientes en 1725 cm^{-1} (e) y 1730 cm^{-1} (f) representan los enlaces carbonil amida y carbonilos sin puentes de hidrogeno, respectivamente.

Confirmando la presencia de sílice en el material se presentan picos en 1050 cm^{-1} (g), 450 cm^{-1} (h) y 950 cm^{-1} (i), los dos primeros son característicos para los enlaces Si-O-Si [19, 20, 26] y el restante siendo propio de los enlaces Si-OH [19], estos picos crecen en concordancia con el contenido de sílice en el material.

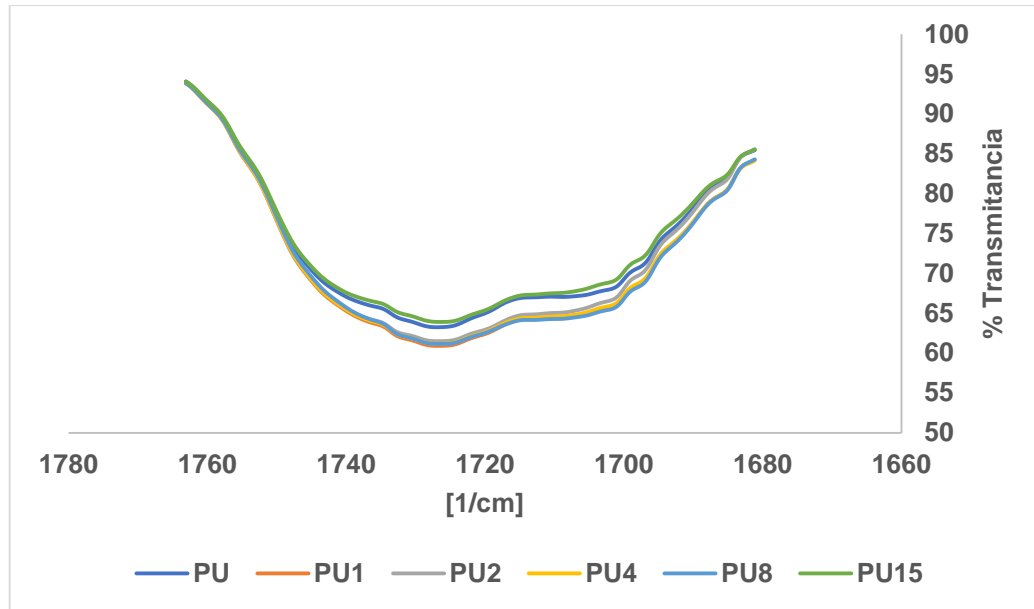
La ausencia del pico 2279 cm^{-1} (j), correspondiente al grupo isocianato [24] confirma que las muestras están curadas en su totalidad.

En los picos (a), y (c) no se observan cambios entre las muestras analizadas, por el contrario, para el pico (d) se muestra un cambio en el porcentaje de transmitancia presente en las muestras, este disminuye en los composites PU4 y PU8, pero aumenta en el PU15, lo que corrobora los resultados obtenidos en el DSC donde las muestras con un contenido de sílice de 4% y 8% mostraron una mayor T_g en comparación las muestras PU15.

En la región de 3330 cm^{-1} donde se encuentra el pico (b) se muestra un ligero corrimiento de este hacia números de onda más grandes, de 3334 cm^{-1} para la

muestra PU a 3338 cm^{-1} para la muestra PU15, esto es debido a la fuerte interacción que existe entre las nanopartículas y la matriz por lo tanto moviendo la posición de ese pico.

Figura 11. Picos 1725 cm^{-1} (e) y 1730 cm^{-1} (f).



En la Figura 11 se amplía la región de la banda correspondiente a los picos (e) y (f), estos presentan un cambio en la intensidad del pico, esto indica también un cambio en el contenido de estos enlaces, lo que puede llevar a pensar que existe una interacción entre los grupos NH_2 presentes en la superficie de las nanopartículas y los enlaces -NCO libres del poliuretano.

3.2.5 Análisis espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X:

Tabla 4. Datos de XPS de las concentraciones de C, O, N y Si presentes en las muestras analizadas.

Muestra	%mol			
	C	O	N	Si
PU	76.71	22.98	0.31	-
PU1	67.61	29.75	1.63	1.02
PU2	80.39	16.52	0.15	2.94
PU4	81.57	15.17	0.09	3.18
PU8	73.39	20.29	0.2	6.11
PU15	75.77	17.52	0.07	6.64

Para obtener un análisis detallado de la superficie se realizó un análisis de XPS a las regiones C 1s, O 1s, N 1s y Si 2p. En la Tabla 4 se presentan los porcentajes de concentración de carbono, oxígeno y nitrógeno para cada muestra. Se puede observar que las concentraciones de carbono aumentan cuando el %p/p SiO₂ crece a excepción del PU1 debido a su baja concentración lo que hace que su comportamiento en las pruebas realizadas se asemeje al del PU. Caso contrario pasa para las concentraciones de oxígeno y nitrógeno, en comparación con el PU estas disminuyen al aumentar el %p/p de SiO₂.

En la Tabla 4 se confirma la existencia de sílice en la superficie del composite, ésta, como es de esperar, se encuentra en mayor cantidad a medida que el %p/p de SiO₂ aumenta, sin embargo, entre el PU8 y PU15 no se observa un gran cambio en la concentración, lo que indica que posiblemente la sílice se desplazó en su mayoría en el bulk del material, debido a que en su superficie solo se puede albergar cierta cantidad del relleno.

Tabla 5. Datos de XPS de las contribuciones de las especies de carbono para PU, PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.

Muestra	C-(C,H)	C-ar-H; C-O-C; C-OH	C-O-(C=O)-O	NH-(C=O)-NH; C-O-(C=O)-NH
PU	72.79	17.41	7.74	2.05
PU1	90.56	3.55	3.5	2.39
PU2	84.1	8.87	3.81	3.21
PU4	82.4	11.09	3.47	3.05
PU8	72.01	17.66	5.24	5.09
PU15	82.56	9.6	3.95	3.89

En la ANEXO A se presentan las regiones C 1s de las muestras analizadas, estas se descomponen en 4 picos: C-(C,H) a 284.8 eV, C-O-C+C-OH+C-ar-N a 286.3 eV, C-O-(C=O)-O a 288.3 eV y NH-(C=O)-NH+C-O-(C=O)-NH a 289.5 eV [27]. Los picos de los nanocomposites presentan mayor intensidad comparados con el PU, esto probablemente se debe a los grupos aminopropil presentes en las nanopartículas de sílice funcionalizadas [28]. En la Tabla 5 se observan las composiciones de los enlaces en la región C 1s para cada material, donde se evidencia que al aumentar la concentración de nanopartículas de sílice al poliuretano la cantidad de carbonos presentes en los enlaces C-O-(C=O)-NH (urea) y NH-(C=O)-NH (grupo amino-uretano) también aumentan en comparación con los del PU, caso contrario pasa con los carbonos presentes en los enlaces C-O-(C=O)-O ya que estos disminuyen al aumentar la concentración de sílice en el material comparados con el PU. Con lo dicho anteriormente se puede comprobar la interacción fisicoquímica que existe entre las nanopartículas de sílice funcionalizadas y el poliuretano.

Tabla 6. Datos de XPS de las contribuciones de las especies de silicio para PU1, PU2, PU4, PU8 y PU15.

Muestra	%mol	
	SiO ₂	SiO _x
PU1	88.05	11.95
PU2	53.68	43.32
PU4	88.85	11.15
PU8	85.94	14.06
PU15	90.62	9.38

En el ANEXO B se pueden observar las regiones correspondientes a Si 2p para cada nanocomposite, donde se presentan los enlaces O-Si-O en 102.66 eV y los enlaces SiO_x en 104.3 eV. En la Tabla 6 se muestra que el mayor porcentaje en la región Si 2p corresponde a los enlaces de dióxido de silicio, demostrando que posiblemente las nanopartículas están distribuidas uniformemente en la superficie del material [28].

En el ANEXO C se encuentran las regiones correspondientes a N 1s para los materiales fabricados, en estos se puede observar que la energía de enlace para el pico N 1s cambia a una posición de mayor energía en los materiales con nanopartículas de sílice en comparación a al poliuretano sin modificar, esto es debido a la interacción de los grupos amino y amida. [29]

4. CONCLUSIONES

Al añadir nanopartículas de sílice funcionalizadas a la matriz del material el módulo de elasticidad incremento en 85%, en un 94% el límite elástico, un 96% el esfuerzo último y un 51% su dureza en comparación con el poliuretano sintetizado solo con aceite de higuera y DMI.

Sin embargo, cuando la cantidad de nanopartículas es del 8% algunas de estas propiedades (límite elástico, esfuerzo último y deformación máxima) son mejores que las medidas en los materiales con el 15% de nanopartículas. Por otro lado, la presencia de nanopartículas mejora la estabilidad térmica del material como se observa en los termogramas y el aumento de las T_g , pero nuevamente estas propiedades no siguen la tendencia cuando se analizan las muestras del 15%, esto conlleva a pensar que existe un límite en la mejora de las propiedades del material cuando su contenido en peso de sílice está entre el 8% y 15%.

El IR y el XPS confirman la existencia de la interacción química y física de las nanopartículas de sílice y la matriz del poliuretano, esta interacción ayuda a mejorar tanto las propiedades físicas como mecánicas de los nanocompuestos.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda para estudios próximos analizar los cambios que presenta el material en sus propiedades cuando el porcentaje peso de la sílice varía entre el 8% y el 15%, ya que de este estudio se puede concluir que existe un óptimo de las propiedades entre estos dos porcentajes.

También se recomienda mejorar las condiciones de agitación a medida que aumenta el contenido de sílice en el material, este tiende a aglomerarse y estas aglomeraciones pueden afectar la homogeneidad de las propiedades del material resultante.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Luo, Z., Hong, R., Xie, H., & Feng, W. (2012). One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings. *Powder Technology*, 218, 23-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.023>
- [2] Ajayan, P. (2008). *Nanocomposite science and technology* (Capítulo 2). Weinheim: Wiley-VCH.
- [3] Kickelbick, G. (2008). *Hybrid materials* (Capítulo 2). Weinheim: Wiley-VCH.
- [4] Mamaeva, V., Sahlgren, C., & Lindén, M. (2013). Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(5), 689-702. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2012.07.018>
- [5] Vivero-Escoto, J., Slowing, I., Trewyn, B., & Lin, V. (2010). Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery. *Small*, 6(18), 1952-1967. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200901789>
- [6] Liberman, A., Mendez, N., Trogler, W., & Kummel, A. (2014). Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface Science Reports*, 69(2-3), 132-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.07.001>
- [7] Echeverri, M., Giraldo, L., & López, B. (2007). Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. *Scientia Et Technica*, XIII(36), 169-173.

- [8] Tjong, S. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science And Engineering: R: Reports*, 53(3-4), 73-197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>
- [9] Lindberg, R., Sjöblom, J., & Sundholm, G. (1995). Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 99(1), 79-88. doi:10.1016/0927-7757(95)03117-v
- [10] Oertel, G. (1994). *Polyurethane handbook*. Munich: Hanser publ.
- [11] AqilahHamuzan, H., & Badri, K. (2016). The role of isocyanates in determining the viscoelastic properties of polyurethane. doi:10.1063/1.4966757
- [12] Ocampo González, J. (2012). *Criterios de formulación de espumas flexibles de poliuretano mdi basados en la evaluación cualitativa de propiedades finales realizadas a nivel laboratorio* (Maestría en ingeniería química). Universidad Nacional de Colombia.
- [13] Petrovic, Z., & Javni, I. (1998). *Proceedings of the 56th Annu. Tech. Conf.-Soc. Plast* (pp. 2390-2393).
- [14] Zou, H., Wu, S., & Shen, J. (2008). Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 108(9), 3893-3957. doi:10.1021/cr068035q
- [15] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S., Goda, K., & Sreekala, M. (2013). *Polymer Composites, Nanocomposites* (p. 19). Hoboken: Wiley.

- [16] Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 26(1), 62-69. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
- [17] Perro, A., Meunier, F., Schmitt, V., & Ravaine, S. (2009). Production of large quantities of “Janus” nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 332(1), 57-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.027>
- [18] Parida, S., Dash, S., Patel, S., & Mishra, B. (2006). Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances In Colloid And Interface Science*, 121(1-3), 77-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.028>
- [19] Hernández-Morales, V., Nava, R., Acosta-Silva, Y., Macías-Sánchez, S., Pérez-Bueno, J., & Pawelec, B. (2012). Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with –NH₂ groups. *Microporous And Mesoporous Materials*, 160, 133-142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.004>
- [20] Zhang, X., Wu, W., Wang, J., & Tian, X. (2008). Direct synthesis and characterization of highly ordered functional mesoporous silica thin films with high amino-groups content. *Applied Surface Science*, 254(9), 2893-2899. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.022>
- [21] Xu, L., Fu, Y., & Du, M. (2011). Investigation on Structures and Properties of Shape Memory Polyurethane/Silica Nanocomposites. *Chinese Journal Of Chemistry*, 29(4), 703-710. <http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.201190144>
- [22] Ma, J., Hu, J., & Zhang, Z. (2007). Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol–gel process. *European Polymer Journal*, 43(10), 4169-4177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.051>

- [23] Zhang, S., RenLiu, Jiang, J., Yang, C., Chen, M., & Liu, X. (2011). Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. *Progress In Organic Coatings*, 70(1), 1-8.
- [24] Piszczyk, Ł., Strankowski, M., Danowska, M., Hejna, A., & Haponiuk, J. (2014). Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol. *European Polymer Journal*, 57, 143-150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.012>
- [25] Corcuera, M., Rueda, L., Fernandez d'Arlas, B., Arbelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I., & Eceiza, A. (2010). Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer Degradation And Stability*, 95(11), 2175-2184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001>
- [26] Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure determination of organic compounds*. Berlin: Springer.
- [27] Tan, A., Polo-Cambronell, B., Provaggi, E., Ardila-Suárez, C., Ramirez-Caballero, G., Baldovino-Medrano, V., & Kalaskar, D. (2017). Design and development of low cost polyurethane biopolymer based on castor oil and glycerol for biomedical applications. *Biopolymers*, e23078. <http://dx.doi.org/10.1002/bip.23078>
- [28] Seeni Meera, K., Murali Sankar, R., Paul, J., Jaisankar, S., & Mandal, A. (2014). The influence of applied silica nanoparticles on a bio-renewable castor oil based polyurethane nanocomposite and its physicochemical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(20), 9276-9288. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00516c>

[29] An, Y., Chen, M., Xue, Q., Liu, W. (2007). Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 311, 507-513.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.084>

BIBLIOGRAFIA

AJAYAN, P. *Nanocomposite science and technology* (Capítulo 2). Weinheim: Wiley-VCH. 2008

AQILAH HAMUZAN, H., & BADRI, K. The role of isocyanates in determining the viscoelastic properties of polyurethane. 2016. doi:10.1063/1.4966757

CORCUERA, M., RUEDA, L., FERNÁNDEZ D'ARLAS, B., ARBELAIZ, A., MARIETA, C., MONDRAGON, I., & ECEIZA, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer Degradation and Stability*, 95 (11), 2175-2184. 2010. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001>

ECHEVERRI, M., GIRALDO, L., & LÓPEZ, B. Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. *Scientia Et Technica*, XIII (36), 169-173. 2007.

HERNÁNDEZ-MORALES, V., NAVA, R., ACOSTA-SILVA, Y., MACÍAS-SÁNCHEZ, S., PÉREZ-BUENO, J., & PAWELEC, B. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 133-142. 2012. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.004>

KICKELBICK, G. *Hybrid materials* (Capítulo 2). Weinheim: Wiley-VCH. 2008

LIBERMAN, A., MENDEZ, N., TROGLER, W., & KUMMEL, A. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface Science*

Reports, 69(2-3), 132-158. 2014. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.07.001>

LINDBERG, R., SJÖBLOM, J., & SUNDHOLM, G. Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(1), 79-88. Doi: 10.1016/0927-7757(95)03117-v. 1995.

LUO, Z., HONG, R., XIE, H., & FENG, W. One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings. *Powder Technology*, 218, 23-30. 2012. 2012. Disponible en: Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.023>

MA, J., HU, J., & ZHANG, Z. Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process. *European Polymer Journal*, 43(10), 4169-4177. 2007. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.051>

MAMAEVA, V., SAHLGREN, C., & LINDÉN, M. Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(5), 689-702. 2013. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2012.07.018>

OCAMPO GONZÁLEZ, J. *Criterios de formulación de espumas flexibles de poliuretano mdi basados en la evaluación cualitativa de propiedades finales realizadas a nivel laboratorio* (Maestría en ingeniería química). Universidad Nacional de Colombia. 2012.

OERTEL, G. *Polyurethane handbook*. Munich: Hanser publ. 1994.

PARIDA, S., DASH, S., PATEL, S., & MISHRA, B. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(1-3), 77-110. 2006. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.028>

PERRO, A., MEUNIER, F., SCHMITT, V., & RAVAINÉ, S. Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(1), 57-62. 2009. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.027>

PETROVIC, Z., & JAVNI, I. *Proceedings of the 56th Annu. Tech. Conf.-Soc. Plast* (pp. 2390-2393). 1998.

PISZCZYK, Ł., STRANKOWSKI, M., DANOWSKA, M., HEJNA, A., & HAPONIUK, J. Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol. *European Polymer Journal*, 57, 143-150. 2014. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.012>

PRETSCH, E., BüHlmann, P., & BADERTSCHER, M. *Structure determination of organic compounds*. Berlin: Springer. 2009.

SEENI MEERA, K., MURALI SANKAR, R., PAUL, J., JAISANKAR, S., & MANDAL, A. The influence of applied silica nanoparticles on a bio-renewable castor oil based polyurethane nanocomposite and its physicochemical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (20), 9276-9288. 2014. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00516c>

STÖBER, W., FINK, A., & BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62-69. 1969. Disponible en: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

TAN, A., POLO-CAMBRONELL, B., PROVAGGI, E., ARDILA-SUÁREZ, C., RAMÍREZ-CABALLERO, G., BALDOVINO-MEDRANO, V., & KALASKAR, D. Design and development of low cost polyurethane biopolymer based on castor oil and glycerol for biomedical applications. *Biopolymers*, e23078. 2017. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/bip.23078>

THOMAS, S., JOSEPH, K., MALHOTRA, S., GODA, K., & SREEKALA, M. *Polymer Composites, Nanocomposites* (p. 19). Hoboken: Wiley. 2013.

TJONG, S. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(3-4), 73-197. 2006. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>

VIVERO-ESCOTO, J., SLOWING, I., TREWYN, B., & Lin, V. Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery. *Small*, 6(18), 1952-1967. 2010. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200901789>

XU, L., FU, Y., & DU, M. Investigation on Structures and Properties of Shape Memory Polyurethane/Silica Nanocomposites. *Chinese Journal of Chemistry*, 29(4), 703-710. 2011. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.201190144>

ZHANG, S., RENLIU, JIANG, J., YANG, C., CHEN, M., & LIU, X. Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. *Progress in Organic Coatings*, 70(1), 1-8. 2011.

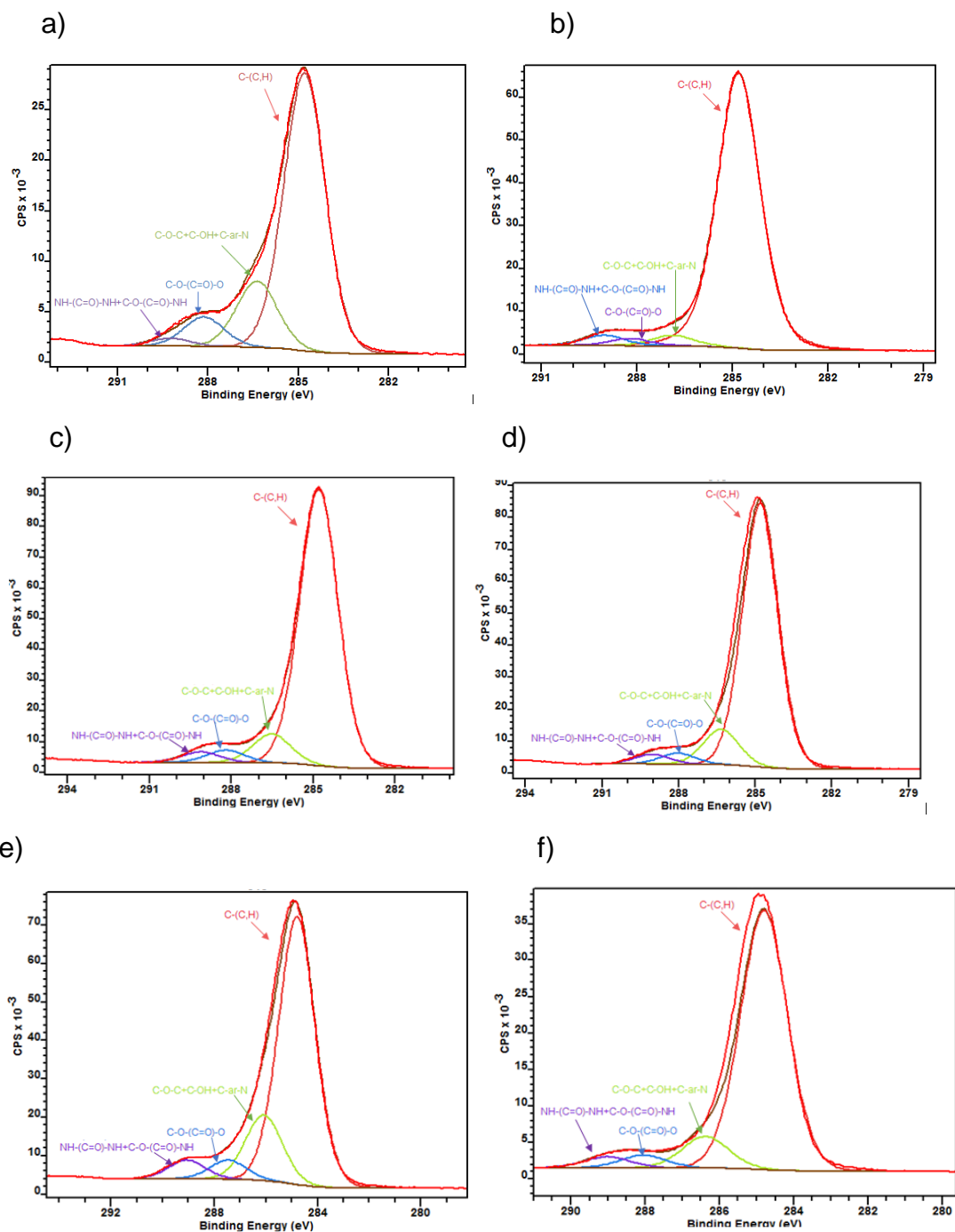
ZHANG, X., WU, W., WANG, J., & TIAN, X. Direct synthesis and characterization of highly ordered functional mesoporous silica thin films with high amino-groups content. *Applied Surface Science*, 254 (9), 2893-2899. 2008. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.022>

ZOU, H., WU, S., & SHEN, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 108(9), 3893-3957. 2008. Doi: 10.1021/cr068035q

ANEXOS

ANEXO A. ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN C 1s

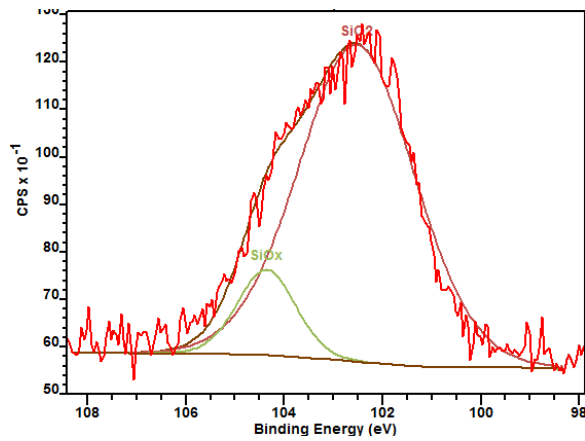
Descomposición de picos de C 1s obtenidos a través de XPS para a)PU, b)PU1, c)PU2, d)PU4, e)PU8 y f)PU15.



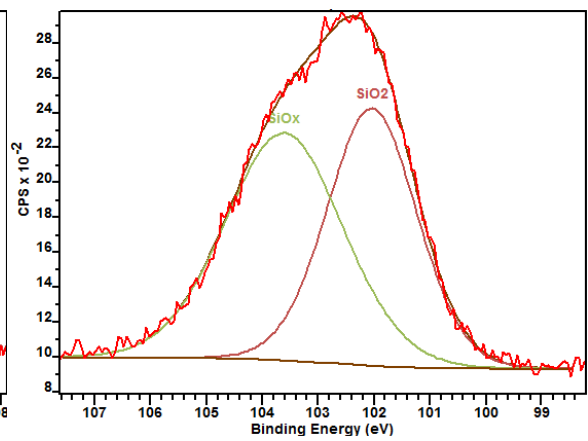
ANEXO B. ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN Si 2p

Descomposición de picos de Si 2p obtenidos a través de XPS para a)PU1, b)PU2, c)PU4, d)PU8 y e)PU15.

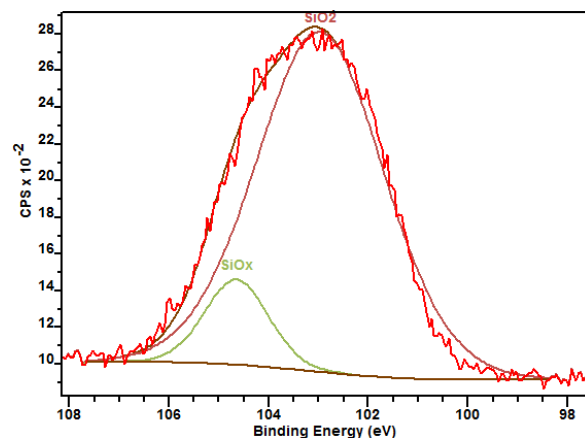
a)



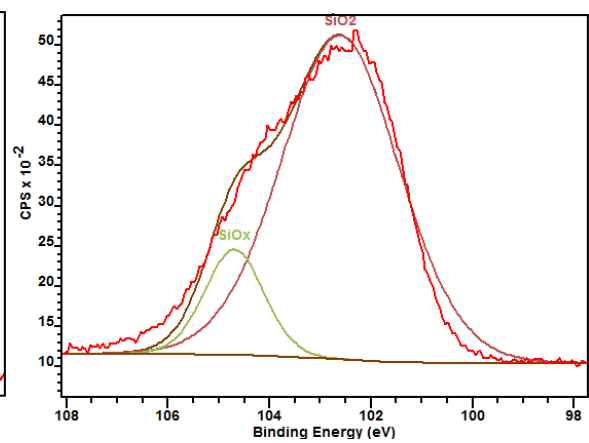
b)



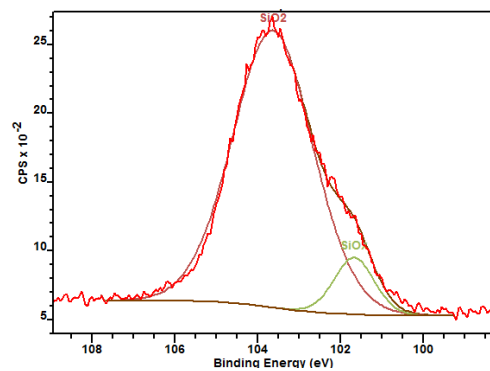
c)



d)



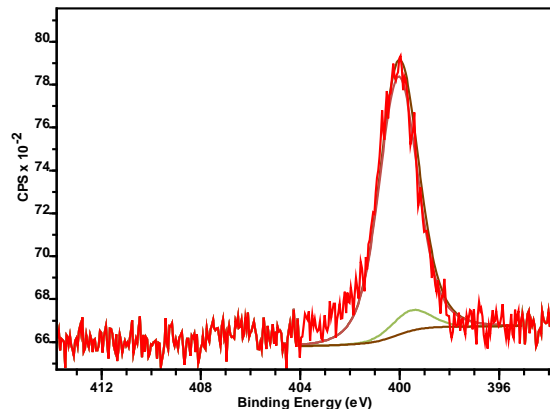
e)



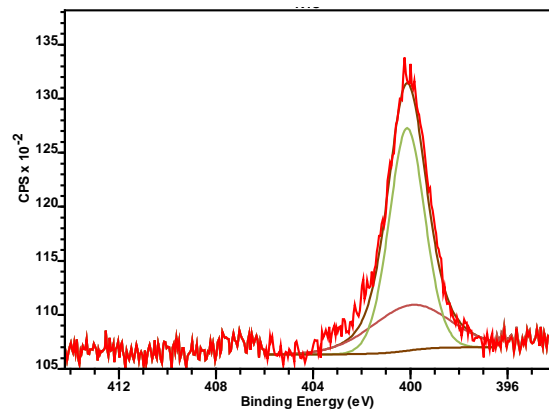
ANEXO C. ESPECTRO XPS PARA LA REGIÓN N 1s

Descomposición de picos de N 1s obtenidos a través de XPS para a)PU1, b)PU2, c)PU4, d)PU8 y e)PU15.

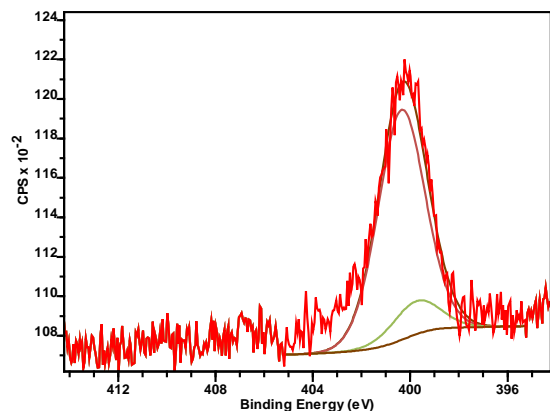
a)



b)



c)



d)



ANEXO D. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE REACTIVOS.

Propiedades Fisicoquímicas Aceite de Ricino

Aceite de Ricino (Laboratorios León) Grado USP	
Índice de Hidroxilo (mg KOH/g aceite)	160
Índice de Acidez (mg KOH/g aceite)	2,33
Densidad (kg/m ³)	968
Punto de inflamación (°C)	255-300
Solubilidad en agua	Insoluble

Propiedades Fisicoquímicas MDI

Rubinate 5005 MDI (Laboratorios HUNSTMAN)	
Funcionalidad aprox.	2,7
Peso equivalente	133
Peso molecular promedio (g/mol)	340
Acidez (ppm HCl)	50-250
Viscosidad (25°C) cPs	170-250
Gravedad Especifica (25°C)	1,23
Punto de Inflamación (°C)	218
Presión de vapor a 25°C mmHg	100

Propiedades Fisicoquímicas Etanol

Ethanol absolute for analysis EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur

Formula química	C ₂ H ₅ OH
Masa molecular	46.07 g/mol
Punto de ebullición	78.3 °C
Densidad	0.790 - 0.793 g/cm ³
pH	7.0 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Pureza	≥ 99.9 %

Propiedades Fisicoquímicas APTES

(3-Aminopropil) trietoxisilano

Formula química	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Masa molecular	221.37 g/mol
Punto de ebullición	217 °C
Densidad	0.946 g/mL
pH	
Pureza	99%

Propiedades Fisicoquímicas amoniaco.

Amoniaco en solución 25%

Formula química	NH_4
Masa molecular	
Punto de ebullición	37.7 °C
Densidad	0.903 g/cm ³
pH	14
Pureza	25%

Propiedades Fisicoquímicas TEOS.

Tetraetilorthosilicato

Formula química	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Masa molecular	208.33 g/mol
Punto de ebullición	168 °C
Densidad	0.933 g/mL
pH	7
Pureza	≥99.0%

Propiedades Fisicoquímicas agua tipo 1.

Agua tipo 1

Conductividad eléctrica max. ($\mu\text{S}/\text{cm}$ @ 25°C)	0,056
Resistividad eléctrica Min. ($\text{M}\Omega\text{-cm}$ @ 25°C)	18,2
Sodio máx. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1
TOC máx. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	10
Sílice max. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	3
Cloro max. ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1

ANEXO E. CONDICIONES DE OPERACIÓN PRUEBAS ESTÁTICAS DMA

Condiciones de operación DMA en prueba de tensión estática

Clamp	Tension Film
Mode	DMA Strain Rate
Test	Strain Ramp
Sample Shape	Rectangular (l,w,t)
Dimensions	17x2,5x1 mm
Preload Force	0.001 N
Initial Strain	0.01%
Final Strain	100%
Isothermal Temperature	30°C
Strain Rate	1%/min

ANEXO F. CÁLCULO DE LAS CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS DE POLIOL Y MDI

Cálculo de relación estequiométrica NCO/OH

$$\frac{NCO}{OH} = \frac{\text{mol de NCO}}{\text{mol de OH}}$$

Para el cálculo de la cantidad de moles de OH

$$\text{mol de OH} = \frac{\text{g de poliol} * IH(\text{mg de } \frac{KOH}{\text{g de poliol}})}{1000 * 56.1 \text{ g } \frac{KOH}{\text{mol}}}$$

Donde IH se refiere al índice de hidroxilo del poliol según el Anexo A es 160 mg KOH/g aceite.

Para el cálculo de la cantidad de moles del grupo isocianato NCO se tiene

$$\text{mol de NCO} = \frac{\text{g de isocianato} * \text{funcionalidad}}{PM \text{ isocianato } \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

En el Anexo A se tiene que el peso molecular del isocianato es de 340 g/mol y su funcionalidad es aproximadamente 2,7

ANEXO G. CALCULO APTES PARA LA MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LA SÍLICE.

Se realizaron 15 funciones por nanómetro cuadrado, la sílice tiene aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo, por lo tanto:

$$\frac{15 \text{ funciones}}{\text{nm}^2} * \left(\frac{100\text{m}^2}{\text{g SiO}_2} * \left(\frac{1 \times 10^9 \text{nm}}{1 \text{ m}} \right)^2 \right) = 1.5 * 10^{21} \frac{\text{funciones}}{\text{g SiO}_2}$$

Conociendo los gramos a funcionalizar:

$$1.5 * 10^{21} \frac{\text{funciones}}{\text{g de SiO}_2} * \text{g de SiO}_2 \text{ a funcionalizar} = \text{número de funciones}$$

Con el número de funciones se procede a calcular la cantidad de APTES necesario

$$\text{número de funciones} * \frac{1 \text{ mol}}{6.022 * 10^{23}} * \frac{221.37 \text{ g APTES}}{1 \text{ mol}} = \text{g de APTES necesarios}$$

ANEXO H. REGISTRO FOTOGRÁFICO SÍLICE ANTES Y DESPUÉS DE LA FUNCIONALIZACIÓN



- a) Sílice en dispersión luego de ser evaporada.
- b) Sílice en dispersión luego de ser funcionalizada, se observan dos fases: la superior corresponde al agua y la inferior corresponde a la sílice que ha salido de la solución.

**ANEXO I. DIAGRAMA MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA SINTESIS DEL
PU**

