

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE POLIURETANO A PARTIR
DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL**

**ÉDGAR FABIÁN DÍAZ ARCE
ÓSCAR MAURICIO MUÑOZ VEGA**

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

2014

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE POLIURETANO A PARTIR
DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL**

**ÉDGAR FABIÁN DÍAZ ARCE
ÓSCAR MAURICIO MUÑOZ VEGA**

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

Director:

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, PhD

Codirector:

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico, PhD

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

2014

DEDICATORIA

Al culminar esta importante etapa de mi vida quiero dedicar este logro:

A Dios por darme las fuerzas y la capacidad de

Superar tantos obstáculos.

A mi madre, Álix Vega por su apoyo, su cariño incondicional y por siempre estar ahí para darme aliento.

A mi padre, Plutarco Muñoz por sus consejos, sacrificios

Y por depositar sus sueños en mí.

A mis hermanos, Fercho y Néstor por su presencia incondicional en cada paso que daba en este sueño.

A todas las personas que de alguna u otra forma hicieron parte de este logro.

Finalmente, a mi amigo y compañero Édgar Díaz por su ayuda en cada momento de dificultad y porque cada consejo fue en el

Momento justo.

Oscar Mauricio Muñoz Vega

Habiendo llegado al final de esta etapa de mi vida quiero expresar mi gratitud y hacer una dedicatoria de este logro:

A Dios, porque al darme el don de la vida ha traído consigo un torrente inapreciable de bendiciones y me ha permitido cada día crecer en conocimiento y como persona.

A mis padres, Édgar Díaz Moreno y Carmen Arce Camacho, que han sido un pilar fundamental en mi formación, con sus consejos y buen ejemplo, que han sacrificado todo por mí y me han enseñado el valor de la entrega y el servicio.

A mis hermanos que siempre han estado presentes en los momentos de alegría y dificultad.

A mis compañeros de inicio de carrera de la UAS sede Socorro y a mis amigos posteriores al "traslado" por llenarme la vida de tantos momentos alegres.

A todas las personas que se han topado en algún momento de la vida conmigo, porque todas han dejado su semilla sembrada en mí.

Y a mi compañero y amigo Óscar Mauricio Muñoz Vega por estar constante en todo momento.

Édgar Fabián Díaz Arce

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por permitirnos hacer parte de su comunidad y en ella formarnos como profesionales personas.

A los doctores Gustavo Emilio Ramírez Caballero y Álvaro Ramírez García por sus enseñanzas y apoyo constante durante el tiempo de realización de este proyecto.

A las ingenieras químicas Carolina Ardila Suárez y Diana Alejandra Rojas, y al Grupo de Investigación en Polímeros - UIS por su entrega y constante ayuda.

Al ingeniero químico Guillermo Acero y a la química profesional Natalia Bedoya por su colaboración y amable servicio.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 20 |
| 1.1 POLIURETANOS..... | 20 |
| 1.2 POLIOL..... | 21 |
| 1.3 DIISOCIANATO | 21 |
| 1.4 SELECCIÓN DE POLIOLES..... | 22 |
| 1.4.1 Aceite de ricino (castor oil)..... | 22 |
| 1.4.2 Glicerol..... | 23 |
| 1.5 EXTENSOR DE CADENA | 23 |
| 2. METODOLOGÍA | 26 |
| 2.1 PROCEDIMIENTO..... | 27 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN..... | 28 |
| 2.2.1 Prueba de hinchamiento y ataque químico | 28 |
| 2.2.2 Absorción de agua | 29 |
| 2.2.3 Dureza Shore A | 29 |
| 2.2.4 Análisis dinámico-mecánico (DMA) | 29 |
| 2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA) | 29 |
| 2.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 29 |
| 2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 30 |
| 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 31 |
| 3.1 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO | 31 |
| 3.1.1 Prueba de hinchamiento y ataque químico | 31 |

| | |
|---|----|
| 3.1.2 Absorción de agua | 33 |
| 3.2 ANÁLISIS FISICOMECÁNICO..... | 33 |
| 3.2.1 Dureza Shore A | 33 |
| 3.2.2 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) | 34 |
| 3.3 ANÁLISIS TÉRMICO | 37 |
| 3.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) | 37 |
| 3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | 38 |
| 3.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO..... | 38 |
| 3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 39 |
| 4. CONCLUSIONES | 40 |
| 5. RECOMENDACIONES..... | 41 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 42 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 48 |
| ANEXOS..... | 49 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Reacción del uretano | 20 |
| Figura 2. Composición MDI crudo..... | 22 |
| Figura 3. Estructura ácido ricinoleico | 23 |
| Figura 4. Estructura del glicerol | 23 |
| Figura 5. Unión del glicerol a la estructura..... | 24 |
| Figura 6. Metodología de síntesis y caracterización de poliuretanos..... | 26 |
| Figura 7. Montaje experimental..... | 27 |
| Figura 8. Casos de reacción | 28 |
| Figura 9. Ecuación porcentaje de hinchamiento. [37] | 31 |
| Figura 10. Porcentaje de hinchamiento de poliuretanos | 32 |
| Figura 11. Diagrama de Pareto estandarizado para el hinchamiento | 33 |
| Figura 12. Absorción de agua..... | 33 |
| Figura 13. Dureza Shore A | 34 |
| Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado para la dureza Shore A..... | 34 |
| Figura 15. Análisis dinámico mecánico: a) polímero -1; b) polímero abcd..... | 35 |
| Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado para el módulo de almacenamiento | 37 |
| Figura 17. Gráfica análisis termogravimétrico..... | 38 |
| Figura 18. Gráfica calorimetría diferencial de barrido | 38 |
| Figura 19. Imágenes SEM de poliuretanos..... | 39 |
| Figura 20. Efectos principales para el hinchamiento..... | 55 |
| Figura 21. Efectos principales para la dureza Shore A | 57 |
| Figura 22. Gráficas de análisis DMA..... | 58 |
| Figura 23. Efectos principales para el módulo de almacenamiento | 62 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Diseño factorial | 27 |
| Tabla 2. Condiciones de pretratamiento de reactivos | 50 |
| Tabla 3. Observaciones primera fase de preliminares | 50 |
| Tabla 4. Observaciones segunda fase de preliminares | 50 |
| Tabla 5. Observaciones tercera fase de preliminares | 51 |
| Tabla 6. Observaciones cuarta fase de preliminares | 51 |
| Tabla 7. Densidad de los poliuretanos | 53 |
| Tabla 8. Efectos estimados para el hinchamiento | 54 |
| Tabla 9. Análisis de varianza para el hinchamiento | 54 |
| Tabla 10. Efectos estimados para la dureza Shore A | 56 |
| Tabla 11. Análisis de varianza para la dureza Shore A | 56 |
| Tabla 12. Efectos estimados para el módulo de almacenamiento | 61 |
| Tabla 13. Análisis de varianza para el módulo de almacenamiento | 61 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|--|----|
| Anexo A. Propiedades físico-químicas de reactivos | 49 |
| Anexo B. Pruebas preliminares..... | 50 |
| Anexo C. Cálculo de estequiometría de NCO/OH | 52 |
| Anexo D. Observaciones generales..... | 53 |
| Anexo E. Análisis estadístico del hinchamiento | 54 |
| Anexo F. Análisis estadístico de la dureza Shore A..... | 56 |
| Anexo G. Resultados DMA | 58 |
| Anexo H. Análisis estadístico del módulo de almacenamiento | 61 |

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL*

AUTORES:

ÉDGAR FABIÁN DÍAZ ARCE**
ÓSCAR MAURICIO MUÑOZ VEGA

PALABRAS CLAVES: poliuretano, diisocianato, aceite de ricino, glicerol

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación se alteró la síntesis de poliuretanos obtenidos con aceite de ricino y glicerol variando diversos factores: pretratamiento de diisocianato, temperatura de curado, adición inicial de glicerol y extensor de la cadena. De la variación de los factores establecidos se obtuvo una matriz de materiales que fueron caracterizados. El poliuretano base obtenido con aceite de ricino marcó el punto de partida para medir los cambios en resistencia mecánica y térmica de los materiales sintetizados variando los factores de síntesis. Se caracterizaron los materiales con pruebas físico-químicas, físico-mecánicas, térmicas y morfológicas. Se realizaron pruebas de hinchamiento y absorción en diferentes medios para establecer la posibilidad de aplicación en ambientes específicos. Se hicieron pruebas de dureza y DMA, con el fin de observar comportamientos mecánicos de los materiales. Se realizó un estudio térmico con las técnicas TGA y DSC. Se observó la morfología de los materiales por SEM, con el fin de encontrar cambios estructurales proporcionados por los factores alterados. Los materiales sintetizados aumentaron su propiedades con la presencia de glicerol, curado y extensor de cadena; y fueron afectados negativamente por el pretratamiento del diisocianato. Además se encontró que la interacción entre algunos factores es relevante en las propiedades finales de los poliuretanos.

* Proyecto de grado. Modalidad investigación

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director Gustavo Ramírez Caballero. Codirector Álvaro Ramírez García.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE SYNTHESIS VARIABLES OF POLYURETHANE FROM CASTOR OIL AND GLYCEROL *

AUTHORS:

ÉDGAR FABIÁN DÍAZ ARCE**
ÓSCAR MAURICIO MUÑOZ VEGA

KEYWORDS: polyurethane, diisocyanate, castor oil, glycerol

DESCRIPTION:

In this research the synthesis of polyurethanes (PU) obtained with castor oil USP grade and glycerol USP grade was altered by varying different factors: Pretreatment of diisocyanate MDI curing temperature, initial addition of glycerol and the chain extender use. The variation of the factors set matrix materials obtained were characterized. The based Polyurethane, obtained only with castor oil as polyol and all variables in the low level, marked the starting point for measuring changes in mechanical and thermal properties of the synthesized materials synthesis varying factors. The materials were characterized with physico-chemical, physico-mechanical, thermal and morphological evidence. Swelling and absorption tests were performed on different means of establishing the applicability in specific environments. DMA analysis and hardness tests were made and in order to observe the mechanical behavior of materials. A thermal study was made with the TGA and DSC techniques. The morphology of the material was observed by SEM, in order to find structural changes provided by the altered factors. The synthesized materials increased its properties in the presence of glycerol, cured and chain extender; and were negatively affected by pretreatment of the diisocyanate. It was also found that the interaction between some relevant factors in the final properties of the polyurethanes.

* Degree Project. Research Mode.

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Gustavo Ramírez Caballero. Co-director Álvaro Ramírez García.

INTRODUCCIÓN

El gobierno nacional ha incentivado el uso de recursos renovables como materia prima para la generación de energía y de materiales de alto valor agregado [1, 2]. Disminuir la dependencia en los hidrocarburos, disminuir el impacto ambiental, incentivar la creación de industria y empleo agroindustrial y tomar ventaja de la posición geoestratégica que tiene el país, son algunos de los argumentos que han soportado estos incentivos [2, 3, 4]. En esta tesis de grado se quiere estudiar las propiedades físicas y químicas de un poliuretano el cual tiene entre su materia prima, glicerol y aceite de ricino, dándole un valor agregado a estos productos agroindustriales. Se estudió cómo las condiciones de síntesis y la presencia de glicerol afectan las propiedades finales del poliuretano.

Se llevó a cabo un diseño de experimentos para determinar el efecto que tiene las condiciones de síntesis y la cantidad de glicerol empleada en las propiedades finales del poliuretano. La unidad repetitiva en un poliuretano es el grupo uretano producido por la reacción de un isocianato y un alcohol [5]. La relación molar entre los reactivos isocianato y el alcohol, la naturaleza molecular de los reactivos, y las condiciones de síntesis afectan las propiedades finales del material [6]. Entender la relación entre estas variables y las propiedades del material es fundamental a la hora de sintonizar el desempeño de un poliuretano para una aplicación específica. El poliuretano estudiado está compuesto por diisocianato comercial MDI, como poliol el aceite de ricino y como extensor de cadena glicerol. La relación molar entre el diisocianato y los grupos hidroxilos que contienen los polioles siempre fue 1:1.

El poliuretano sintetizado usando como poliol solo el aceite de ricino presenta bajos módulos de elasticidad y resistencia térmica que limita sus aplicaciones

industriales [7]. El aceite de ricino es una combinación de triglicéridos de ácidos grasos que contienen ácido ricinoleico como mayor constituyente (90%) y triglicéridos de los ácidos linoleico, oleico, palmítico, esteárico, 9,10-dihidroxiesteárico, eicosaneico y linolénico. El ácido ricinoleico es un triol cuyos grupos hidroxilo están localizados en las diferentes cadenas que forman los glicéridos haciendo el aceite de ricino un monómero poli funcional, apto para la obtención de poliuretanos entrecruzados. Las tres cadenas largas que forman la molécula del ácido ricinoleico le confieren flexibilidad al poliuretano. Sin embargo, en relación a la complejidad de la molécula, el número de hidroxilos (OH) es relativamente bajo, por consiguiente, las redes de poliuretano poseen un bajo grado de entrecruzamiento consecuencia de la baja presencia de grupos uretano en las mismas. Adicionalmente durante la síntesis del poliuretano, la extensión de los brazos de la molécula del aceite de ricino interfiere en la reacción de los grupos hidroxilo e isocianato [9].

Se estudió la adición de glicerol como extensor de cadena para incrementar el módulo de elasticidad del poliuretano e incrementar las posibles aplicaciones industriales del material. Por otro lado, el glicerol posee tres hidroxilos separados por una corta distancia que al reaccionar con el diisocianato forman un entrecruzamiento más denso incrementando el módulo de elasticidad y la dureza. De esta forma se le da un valor agregado al glicerol, subproducto de la industria del biodiesel [8].

Se obtuvieron materiales físicamente más resistentes, comparados con el poliuretano base (sintetizado solo con aceite de ricino). Se estableció una relación entre método de síntesis-módulo elástico, dureza y microestructura y se estandarizó el proceso de reacción.

Este documento está estructurado de la siguiente manera: en la primera sección se encuentra el marco teórico y definiciones básicas relacionadas con el poliuretano; en la segunda sección se describe el procedimiento experimental; en

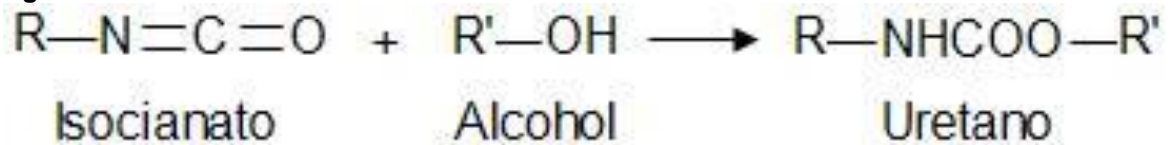
la tercera sección se presentan y discuten los resultados; en la cuarta sección se presentan las conclusiones y recomendaciones; y por último los anexos, los cuales contienen información adicional sobre el desarrollo del trabajo.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 POLIURETANOS

Los poliuretanos representan el 5% del consumo de los polímeros en todo el mundo; la dinámica de crecimiento alrededor de un 6% cada año indica que el consumo de poliuretano es elevado y constante [5]. Los poliuretanos son polímeros que se caracterizan por tener como unidad repetitiva el grupo funcional uretano proveniente de la reacción entre un grupo funcional hidroxilo y un grupo funcional isocianato [5, 6].

Figura 1. Reacción del uretano



Dependiendo de sus características físicas los poliuretanos están distribuidos en dos grandes grupos, termoestables o termoplásticos. Los termoestables son principalmente espumas que se degradan antes de lograr el punto de fluidez. Su aplicación está dirigida a aislantes térmicos y acústicos. Los termoplásticos son materiales que fluyen antes de degradarse. Dentro estos se encuentran los elastómeros. Las aplicaciones van desde sellos herméticos, pasando por espumas aislantes, colchones, pinturas, pegantes, partes de automóviles, fibras, hasta suelas de zapatos [9].

Las propiedades mecánicas y térmicas de los poliuretanos y, por lo tanto, su clasificación (termoestables y termoplásticos) depende de los reactivos utilizados en la síntesis y de los polioles de alto o bajo peso molecular empleados ya que el aumento en el peso molecular en polioles de igual funcionalidad genera

poliuretanos más flexibles por su distancia entre enlaces [10]. Los poliuretanos están conformados por dos dominios. Un dominio rígido, formado por la reacción del diisocianato con los grupos hidroxilo del poliol; y un segmento flexible, formado por las cadenas largas del poliol que forma grandes espaciamientos entre los segmentos rígidos [11].

1.2 POLIOL

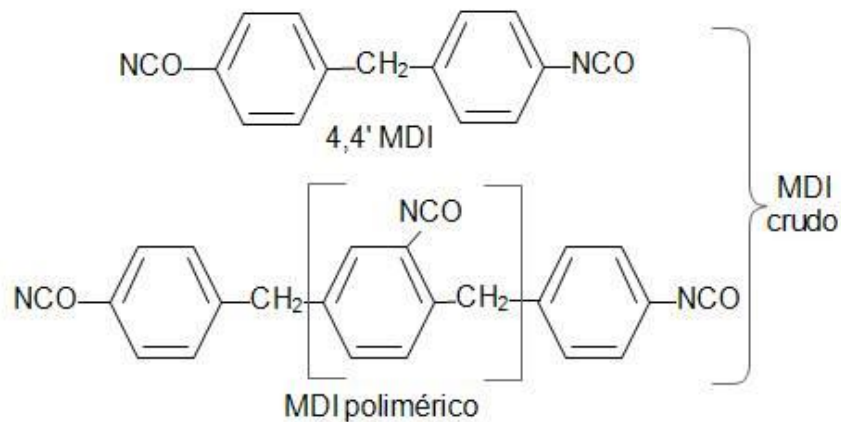
Los polioles son sustancias químicas que presentan múltiples grupos hidroxilos (OH). Regularmente los polioles utilizados en la síntesis de poliuretanos flexibles o elastómeros tienen una funcionalidad entre dos y tres, mientras que los que se usan para materiales rígidos tienen funcionalidades de cuatro o superiores [12]. Muchos de los polioles empleados para poliuretanos poseen otros grupos funcionales, pero no son relevantes en la síntesis de poliuretanos, como es el caso del ácido ricinoleico [9].

1.3 DIISOCIANATO

Los diisocianatos son moléculas con dos grupos isocianato ($-N=C=O$). Ellos son reactivos con sustancias que tengan hidrógenos activos [5]; cuando el diisocianato reacciona con un poliol forma poliuretanos. Los diisocianatos se pueden clasificar en diisocianatos alifáticos y aromáticos. Los diisocianatos más usados son los aromáticos, debido a que presentan mayor reactividad que los alifáticos [5, 9]. El diisocianato aromático más utilizado es el diisocianato de tolueno (TDI) y el segundo en importancia es el metil difenil diisocianato (MDI). El MDI tiene como ventajas sobre el TDI una menor toxicidad y presión de vapor baja [13, 14].

En el mercado se presentan diversas mezclas de MDI. Una es la mezcla del isómero 4,4 y un diisocianato con mayor cantidad de anillos, el cual es llamado disocianato crudo (figura 2), usualmente empleado para espumas rígidas. De igual manera se presentan disocianatos MDI puros, especialmente el isómero 4,4 para la síntesis de elastómeros y espumas flexibles [5]. El presente trabajo emplea para la síntesis de poliuretanos el diisocianato MDI crudo.

Figura 2. Composición MDI crudo



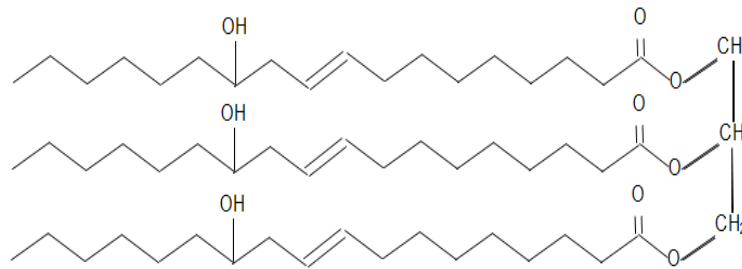
1.4 SELECCIÓN DE POLIOLES

Para aumentar el segmento rígido de los poliuretanos termoplásticos se recurre en ocasiones al suministro de un segundo polirol que extienda la cadena y fortalezca la estructura del material. La característica principal de este polirol reforzante debe ser un bajo peso molecular y una alta densidad de hidroxilos en la molécula que permita la unión corta entre uretanos, densifique la conformación interna del poliuretano y aumente su rigidez [15].

Las propiedades térmicas y mecánicas de los poliuretanos se ven afectadas si la reacción de polimerización es iniciada con polioles de altos pesos moleculares y posteriormente se adiciona polioles pequeños [16]. La naturaleza de los polioles influye en las propiedades finales del poliuretano. En este trabajo se usó aceite de ricino como polirol y glicerol puro con dos propósitos diferentes: también como polirol inicial y además, como extensor de cadena.

1.4.1 Aceite de ricino (castor oil): el aceite de ricino es un triglicérido de ácidos grasos que contiene ácido ricinoleico como mayor constituyente (90%) y triglicéridos de los ácidos linoleico, oleico, palmítico, esteárico, 9,10-dihidroxiesteárico, eicosaneico y linolénico [9, 17].

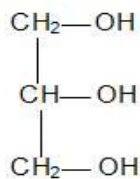
Figura 3. Estructura ácido ricinoleico



El aceite de ricino posee cadenas carbonadas largas que reaccionan con el diisocianato resultando en un poliuretano flexible. Las cadenas largas del aceite de ricino que reaccionan con el diisocianato resulta en una estructura polimérica con baja resistencia térmica y bajo módulo elástico [7].

1.4.2 Glicerol: el glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilos. Es una molécula de bajo peso molecular que tiene una funcionalidad elevada en relación con su tamaño, dada por los grupos hidroxilos presentes en cada carbono de la molécula. Los poliuretanos sintetizados con glicerol tienen estructuras altamente entrecruzadas con enlaces cercanos, que proporcionan una alta rigidez [18]. Debido a que el glicerol es el subproducto más importante en la industria del biodiesel, su incremento ha incentivado la búsqueda de nuevas alternativas que suplan la cantidad existente de este producto [8, 19-22].

Figura 4. Estructura del glicerol



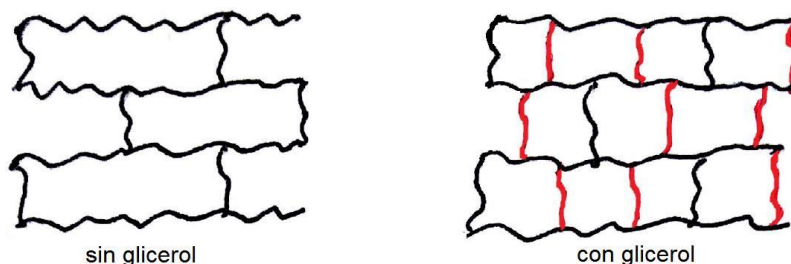
1.5 EXTENSOR DE CADENA

Son compuestos que facilitan el alargamiento de las cadenas poliméricas y aumentan el entrecruzamiento de los polímeros, de este modo mejoran sus propiedades mecánicas y estabilidad térmica [23]. Pueden ser glicoles, agua o

diaminas. Entre los más conocidos están el 4,4-metilen-bis-2-cloroanilina y el 1,4-butanodiol [14].

Se escogió el glicerol como extensor de cadena. En la síntesis de poliuretano, después de sintetizarse un prepolímero con diisocianato y aceite de ricino, se agregó el glicerol que actúa como extensor de cadena aumentando el entrecruzamiento del polímero [14]. La siguiente imagen representa el posible cambio en la estructura que sufre el poliuretano con el uso del glicerol.

Figura 5. Unión del glicerol a la estructura



En la literatura se pueden encontrar estudios de síntesis de poliuretanos con glicerol y aceite de ricino. Se destacan trabajos con residuos agrícolas [24-26], celulosa modificada [16, 27, 28]; también con arcillas y nanopartículas [10, 29, 30], dispersiones acuosas de poliuretano [23, 31], elastómeros de poliuretanos con aceite de ricino modificado [17, 32, 33], elastómeros reforzados con vidrio [34, 35] y adhesivos [10, 36].

En el Grupo de Investigación en Polímeros-UIS se han desarrollado trabajos de investigación similares que buscan sintetizar poliuretanos para diversas aplicaciones industriales usando polioles renovables que aporten a la agroindustria del país [17, 33, 35].

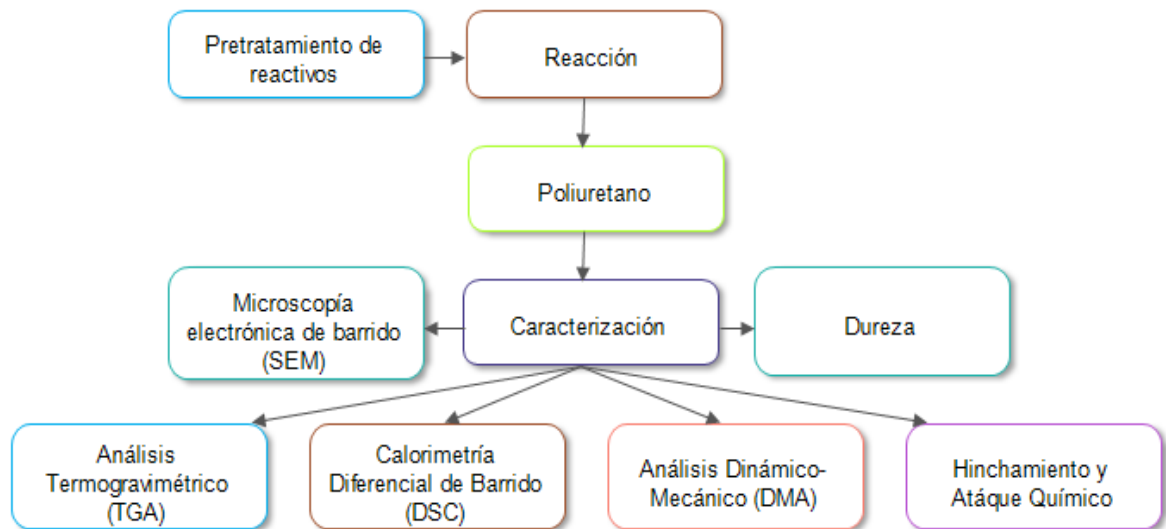
Este trabajo hace un estudio de los factores de síntesis que afectan las características de los elastómeros de poliuretano obtenidos con aceite de ricino y glicerol puro. Se llevó a cabo un diseño experimental que busca estudiar el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades finales del material. La síntesis del poliuretano se lleva a cabo con un diisocianato comercial (MDI) (Anexo A).

Como pruebas de caracterización se realizaron pruebas de hinchamiento y ataque químico, análisis termo gravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA) y microscopia SEM.

2. METODOLOGÍA

Luego de una revisión del estado del arte y de la realización de algunas pruebas preliminares (Anexo B) se determinaron las condiciones a las cuales se debía trabajar (relación entre reactivos, agitación, presión, temperatura y tiempo). Se trabajó con una relación molar NCO/OH de 1:1. En los casos en los que se usó aceite de ricino y glicerol como polioles hubo una relación molar $\text{OH}_{\text{aceite de ricino}}/\text{OH}_{\text{glicerol}}$ de 85:15. Fue desarrollada la siguiente metodología:

Figura 6. Metodología de síntesis y caracterización de poliuretanos



Para el desarrollo de la parte experimental se realizó un diseño factorial 2^K . Se estudiaron cuatro factores y dos niveles por factor; donde A representa la rotoevaporación del diisocianato (nivel bajo: No, nivel alto: Sí), B representa el la temperatura de curado (nivel bajo: 23°C, nivel alto: 80°C), C representa la presencia inicial de glicerol (nivel bajo: No, nivel alto: Sí) y D representa el extensor de cadena (nivel bajo: No, nivel alto: Sí).

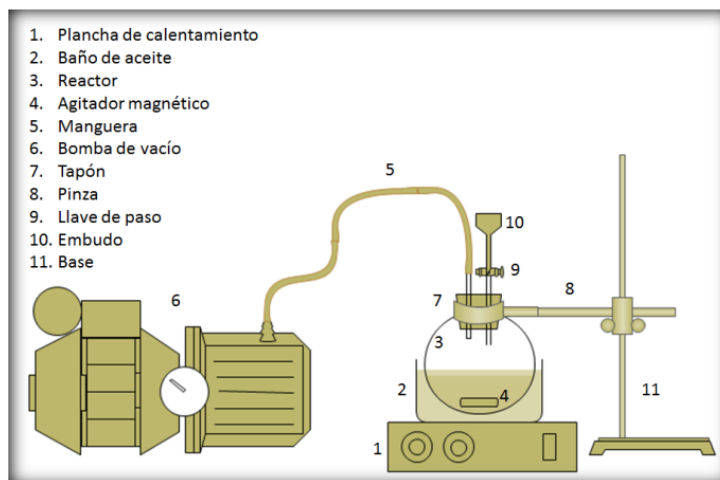
Tabla 1. Diseño factorial

| | FACTORES | | | | Nombre |
|---------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------|--------|
| | Rotoevaporación de diisocianato | Temperatura de curado [°C] | Presencia inicial de glicerol | Extensor de cadena | |
| | A | B | C | D | |
| NIVELES | No | 23 | No | No | -1 |
| | No | 23 | No | Sí | d |
| | No | 23 | Sí | No | c |
| | No | 23 | Sí | Sí | cd |
| | No | 80 | No | No | b |
| | No | 80 | No | Sí | bd |
| | No | 80 | Sí | No | bc |
| | No | 80 | Sí | Sí | bcd |
| | Sí | 23 | No | No | a |
| | Sí | 23 | No | Sí | ad |
| | Sí | 23 | Sí | No | ac |
| | Sí | 23 | Sí | Sí | acd |
| | Sí | 80 | No | No | ab |
| | Sí | 80 | No | Sí | abd |
| | Sí | 80 | Sí | No | abc |
| | Sí | 80 | Sí | Sí | abcd |

2.1 PROCEDIMIENTO

Para efectos de la reacción de polimerización que se llevó a cabo fue necesario el uso del siguiente montaje:

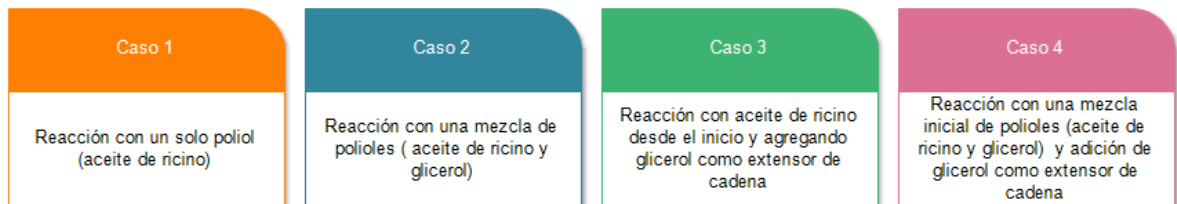
Figura 7. Montaje experimental



Se llevó a cabo el siguiente protocolo de síntesis:

1. Pretratamiento de reactivos (Anexo B).
2. Adición de reactivos iniciales según el tratamiento:

Figura 8. Casos de reacción



3. Agitación (desde el precalentamiento hasta que termina la reacción a 1000rpm).
4. Precalentamiento de reactivos al vacío (25.5pulg de Hg o 648mmHg) por 5min a 80°C para eliminar posibles restos de agua.
5. Agregado de diisocianato (inicio de reacción).
6. Reacción (4 min).
7. Pasados dos minutos de reacción se agrega el extensor (casos 3 y 4):
 - Para el caso 3 fue adicionado solo el aceite de ricino al inicio (85% de OH) y luego el glicerol (15% de OH).
 - En el caso cuatro se adicionaron al inicio el aceite de ricino (85% de OH) y la mitad del glicerol (7.5% de OH); luego la otra mitad del glicerol (7.5% de OH).
8. Fin de reacción: desconexión de vacío y retiro del baño de aceite (simultáneamente).
9. Vaciado en molde (se aplica desmoldante en la formaleta previamente).
10. Curado (4 horas).

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Prueba de hinchamiento y ataque químico: esta prueba se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D542-95 modificada, por la cual se evalúa la resistencia

de los plásticos a los reactivos químicos. Las probetas fueron sumergidas en los líquidos durante una semana.

2.2.2 Absorción de agua: cobijados por la norma ASTM D570-98 modificada, se estudió la absorción relativa de agua de los polímeros al ser sumergidos para estimar si son susceptibles de ser afectados por medios húmedos. Las probetas se sumergieron durante dos semanas.

2.2.3 Dureza Shore A: con ella se mide la resistencia de un material a la penetración o el rayado. Para medir esta dureza se empleó un durómetro tipo Shore A, con el cual se evalúa la dureza en distintos puntos.

2.2.4 Análisis dinámico-mecánico (DMA): por medio de este análisis se hace un estudio de las propiedades viscoelásticas de los materiales. Se hallaron los módulos de almacenamiento y de pérdida a diferentes temperaturas y esfuerzos periódicos. El equipo con que se llevó a cabo fue el TA Instruments DMA Q800 con una rampa de calentamiento de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 250°C, frecuencia de 1 Hz y amplitud de 20µm.

2.2.5 Análisis termogravimétrico (TGA): por medio del TGA se obtiene la pérdida de peso del material en función de la temperatura. Se contó con la termobalanza TA Instruments 2050TGA y una rampa de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C.

2.2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC): la calorimetría diferencial de barrido indica si un material absorbe o libera energía mientras se hace un barrido de temperaturas. El objeto de su aplicación en este estudio es la de conocer las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los materiales sintetizados. Esta prueba se hizo con el equipo Discovery DSC con rampa de calentamiento de 10°C/min desde -70°C hasta 50°C.

2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM): la microscopía es una herramienta que permite conocer la estructura de los materiales en escala nanométrica y microscópica. Fue utilizado el microscopio FEI QUANTA FEG 650.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos por medio de la caracterización. Este análisis es mostrado en tres partes: análisis fisicoquímico, análisis fisicomecánico y análisis morfológico.

Otras observaciones se muestran en el Anexo D.

3.1 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO

3.1.1 Prueba de hinchamiento y ataque químico: la figura 10 muestra que los poliuretanos sintetizados no son afectados por medios ácidos, básicos o salinos; en el resultado del hinchamiento dado por (ASTM D543-95):

Figura 9. Ecuación porcentaje de hinchamiento

$$\% \text{ de hinchamiento} = \frac{\text{peso hinchado} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}} * 100$$

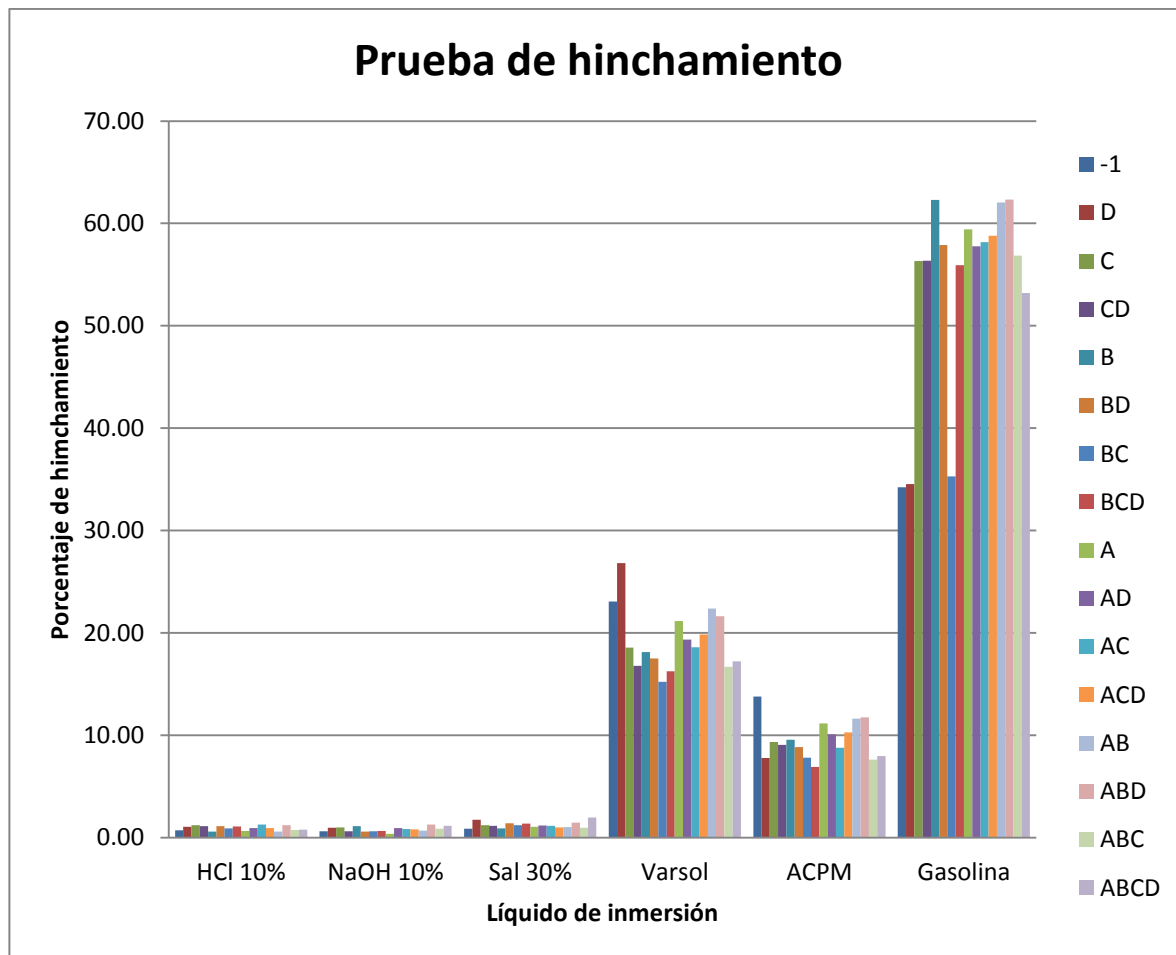
Fuente. [37]

Se observa que el hinchamiento de los polímeros en las soluciones acuosas es bajo (alrededor de 1%), incluso en algunos casos su hinchamiento no es perceptible. Según el criterio adoptado, estos cambios no son significativos, lo cual indica que los poliuretanos sintetizados se pueden exponer a ambientes ácidos, básicos y salinos.

En el caso de solventes orgánicos, los poliuretanos sintetizados sí son afectados. En la gasolina es donde experimenta mayor hinchamiento, le sigue el varsol y luego el ACPM. Los resultados sugieren que los poliuretanos sintetizados son más vulnerables entre menor sea el tamaño molecular de los solventes. Por ese motivo los materiales se hinchan menos con diésel (ACPM), mezcla de compuestos de

alto peso molecular; en cambio, los componentes de la gasolina son de bajo peso molecular y pueden difundirse mejor entre las cadenas del polímero. Los polímeros sumergidos en gasolina experimentan un cambio de color (se oscurecen) y agrietamiento [9].

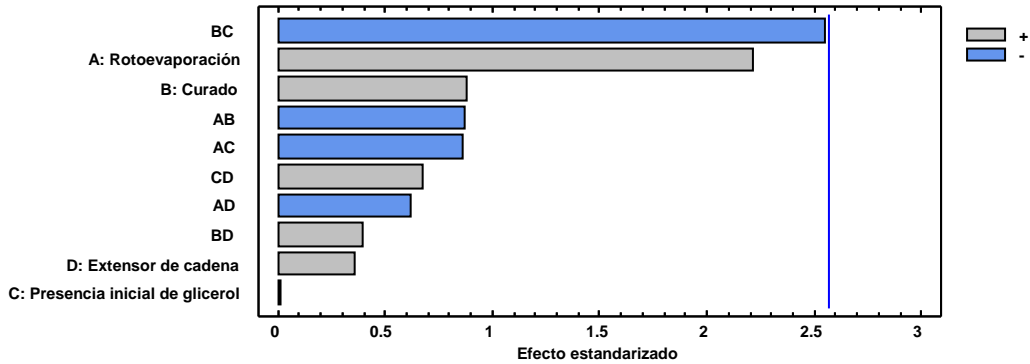
Figura 10. Porcentaje de hinchamiento de poliuretanos



Se hizo un análisis estadístico del efecto de las variables de síntesis en el hinchamiento de los poliuretanos sintetizados usando gasolina como solvente. Del análisis estadístico se concluye que las variables de síntesis no afectan el hinchamiento del poliuretano en presencia de gasolina. El efecto de la gasolina como solvente en el hinchamiento es independiente de las variables de síntesis estudiadas como lo muestra el diagrama de Pareto presentado en la figura 11. El

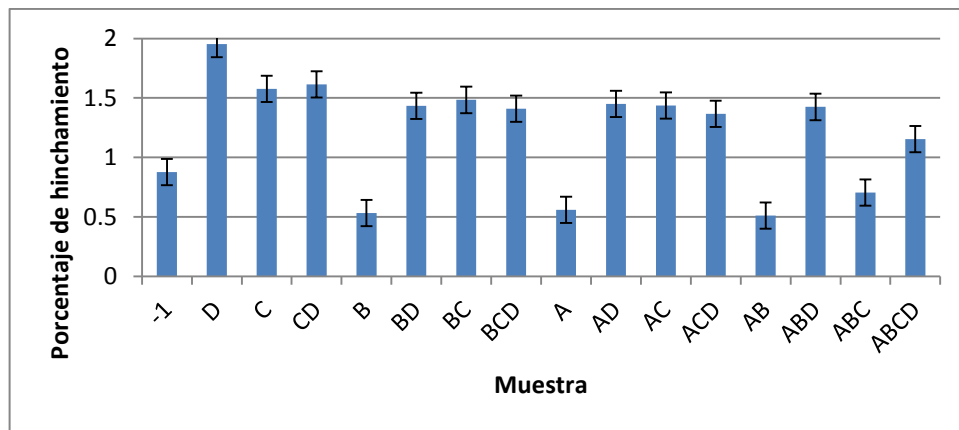
análisis estadístico se hizo utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI. Anexo E

Figura 11. Diagrama de Pareto estandarizado para el hinchamiento



3.1.2 Absorción de agua: la variación en el peso de los polímeros sumergidos en agua no es significativa (ASTM D570-98) [48] luego de quince días de inmersión. Por tanto pueden exponerse a medios húmedos. Se observa un comportamiento similar en las pruebas de hinchamiento usando como solventes HCl, NaOH y sal.

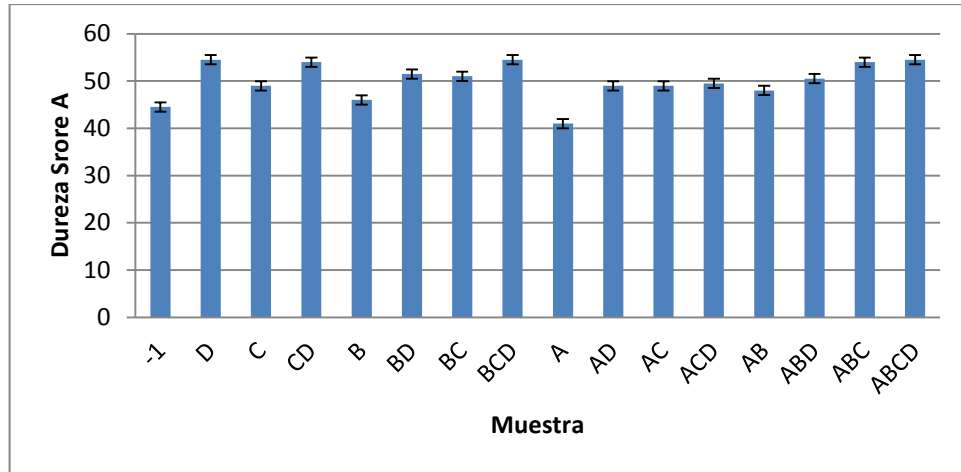
Figura 12. Absorción de agua



3.2 ANÁLISIS FISICOMECAÍNICO

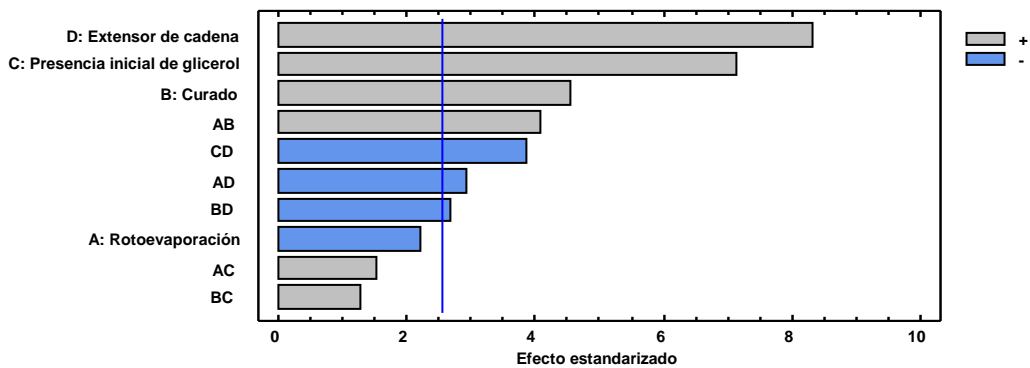
3.2.1 Dureza Shore A: la dureza de los poliuretanos sintetizados añadiéndoles glicerol es mayor que la dureza de los sintetizados solo con aceite de ricino.

Figura 13. Dureza Shore A



Para incrementar la dureza el factor principal es el extensor de cadena (Anexo F). La figura 14 muestra el efecto de los factores y sus interacciones sobre la variable de respuesta (dureza Shore A). Esto se debe a que el extensor de cadena aumenta el entrecruzamiento del poliuretano. Del mismo modo, los dos factores que le siguen, aumentan el entrecruzamiento: la presencia inicial de glicerol forma enlaces más cercanos y el curado garantiza que se complete la reacción química.

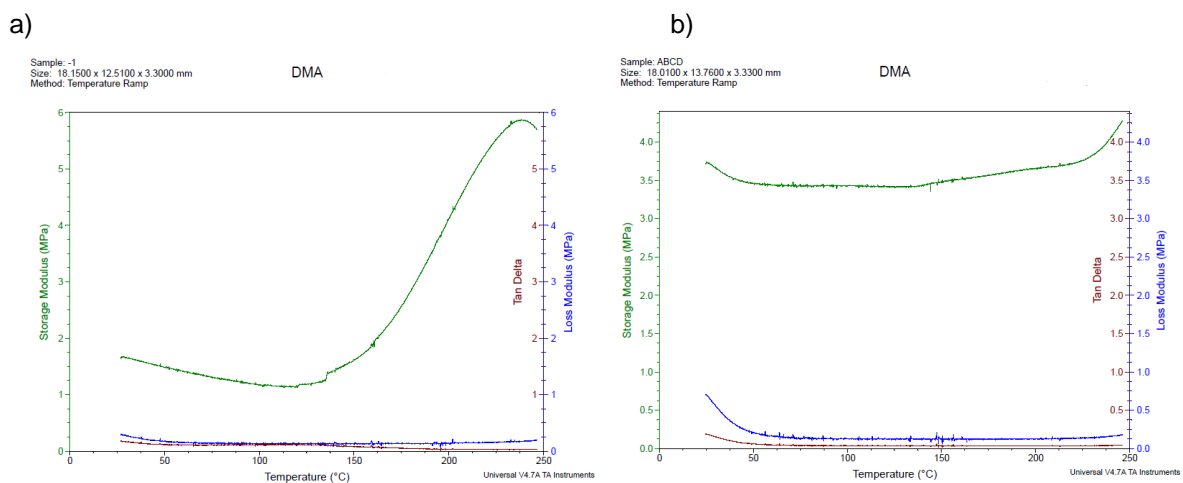
Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado para la dureza Shore A



3.2.2 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA): Los poliuretanos tienen un comportamiento elástico. En las figuras 15 a y b se observa que los módulos de almacenamiento, que representan el comportamiento elástico de las muestras, son superiores a los módulos de pérdida, los cuales representan el

comportamiento viscoso de los materiales. Adicionalmente, la tangente de delta, que relaciona módulo de almacenamiento con módulo de pérdidas, se mantiene en valores cercanos a cero. De esta manera, al ser sometidos a un esfuerzo almacenarán la mayor parte de la energía para luego recuperarse. Si los materiales exceden su límite elástico no experimentarán deformación plástica sino que sucederá una ruptura. Esta tendencia es común a todos los poliuretanos (Anexo G).

Figura 15. Análisis dinámico mecánico: a) polímero -1; b) polímero abcd



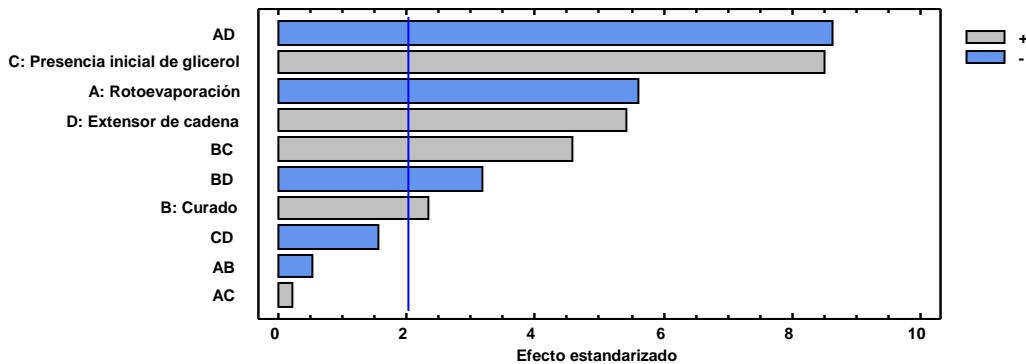
- a) Poliuretano sintetizado usando como polioli solo aceite de ricino y con todos los factores en su nivel bajo (-1)
- b) Poliuretano sintetizado usando como polioles aceite de ricino y glicerol y con todos los factores en su nivel alto (abcd)

Se hicieron pruebas de viscoelasticidad a dos poliuretanos sintetizados. Un poliuretano denominado poliuretano base, que es el poliuretano sintetizado usando como polioli solo aceite de ricino y con todos los factores en su nivel bajo, y un poliuretano sintetizado usando como polioles aceite de ricino y glicerol y con todos los factores en su nivel alto. Los resultados se presentan en la figura 15a y 15b, respectivamente. Las pruebas viscoelásticas realizadas consisten en la medición del módulo de almacenamiento (verde) y de pérdida (azul) del material a medida que se somete este a una fuerza periódica de 1Hz y la temperatura aumenta de temperatura ambiente a 250°C. Se observó que el poliuretano base

cambia ligeramente su módulo de almacenamiento en el rango de temperatura ambiente a 150°C. Sin embargo, a partir de 150°C, el módulo de almacenamiento se va incrementando significativamente hasta llegar a un máximo en 240°C. Una posible explicación a este comportamiento es que a medida que se incrementa la temperatura las cadenas largas del polioliol que quedan sin reaccionar, reaccionan con el diisocianato aumentando el entrecruzamiento [38]. Es decir, el material sufre un proceso de curado. Por otro lado, cuando el poliuretano fue sintetizado con aceite de ricino y glicerol como polioles y todo los todos los factores en su nivel alto (tratamiento abcd), el glicerol presente en la reacción, por su naturaleza forma el entrecruzamiento de forma rápida y proporciona todas las reacciones de polioles con diisocianatos. Por esta razón, los resultados presentes en la figura 15b, muestran que el módulo de almacenamiento cambia ligeramente con la temperatura.

El factor que más afecta el módulo de almacenamiento de forma directamente proporcional es la presencia inicial de glicerol, sin embargo, el mayor efecto sobre la variable de respuesta lo tiene la interacción entre los factores a y d (rotoevaporación y extensor de cadena). Este efecto es inversamente proporcional a la variable de respuesta. La figura 16 muestra la relevancia del efecto de los factores o interacción de factores en el módulo de almacenamiento. El análisis estadístico al módulo elástico fue realizado en el rango de 50°C a 150°C (ver Anexo H). La preferencia del diisocianato por los alcoholes primarios hace que este reaccione primeramente con dos de los OH del glicerol para después reaccionar con los OH secundarios (el del glicerol y los del ácido ricinoleico). Así se forma un polímero más entrecruzado [5]. Se observa que la rotoevaporación del diisocianato tiene un efecto negativo bastante significativo, efecto que también se notó en la dureza; esto sugiere que el diisocianato, aunque no fue expuesto un largo tiempo a temperaturas superiores a 70°C, experimenta degradación [47].

Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado para el módulo de almacenamiento



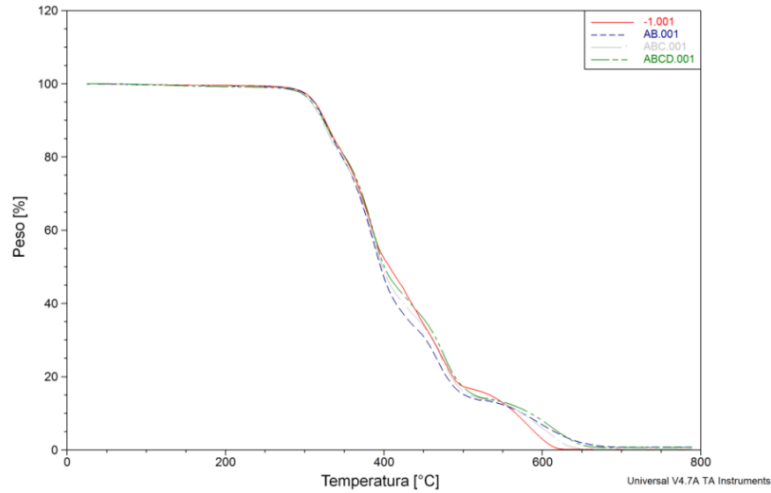
Estos módulos de almacenamiento o elásticos corresponden a los módulos de Young de cada poliuretano, porque las deformaciones son consideradas infinitesimales, lo cual asegura que el material se encuentra en la zona elástica y, en consecuencia, los valores coinciden [38, 39].

3.3 ANÁLISIS TÉRMICO

3.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA): En los análisis termogravimétricos realizados se observan tres zonas de degradación. Estas zonas están en el rango de temperatura de 250 a 650°C. La primera zona está entre 250 y 400°C. En esta zona el material pierde el 50% de su peso; esto obedece a que se volatilizan los compuestos pertenecientes al módulo rígido [30, 40-42] (diisocianato) debido a la baja estabilidad térmica de estos; más aún cuando son aromáticos y no alifáticos, al polioliol que quedó sin reaccionar y a la descomposición de los enlaces uretano para formar aminas. Entre 400 y 500°C se degrada el segmento suave. Por último, entre los 500 y 650°C, se degradan los segmentos remanentes y rompen los enlaces C-C [40].

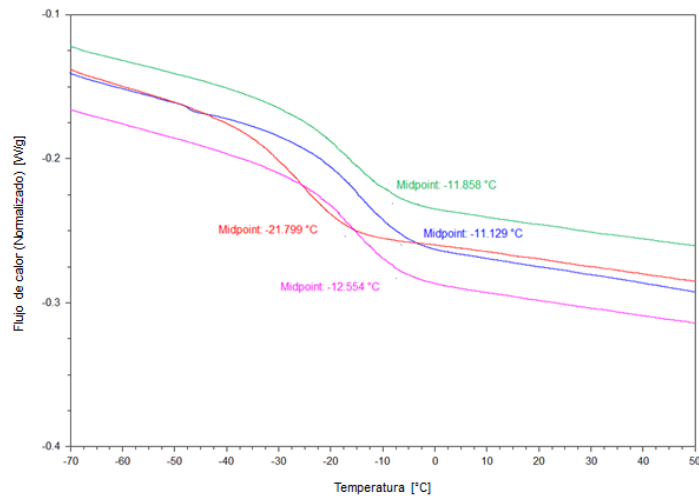
Es de notar que los cambios en los métodos de obtención del poliuretano con respecto al polímero base representado por el color rojo afectan las curvas del termograma; sobre todo en la última zona de degradación debido a un aumento en el grado de entrecruzamiento de los polímeros, con lo cual, en vez de degradarse por completo a los 620°C se degrada a los 650°C.

Figura 17. Gráfica análisis termogravimétrico



3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Para el poliuretano base (-1) la temperatura de transición vítrea (T_g) es de -21.799°C , mientras que para los demás casos esta temperatura aumenta en promedio unos 9.5°C . Este comportamiento es el esperado porque al alterar el método de síntesis se obtienen poliuretanos más entrecruzados lo cual genera un aumento en la T_g . El resultado del DSC reporta las temperaturas de transición vítrea por debajo de los cero grados centígrados, como muestra la figura 18, lo cual coincide con trabajos similares hechos anteriormente [16, 40, 43, 44].

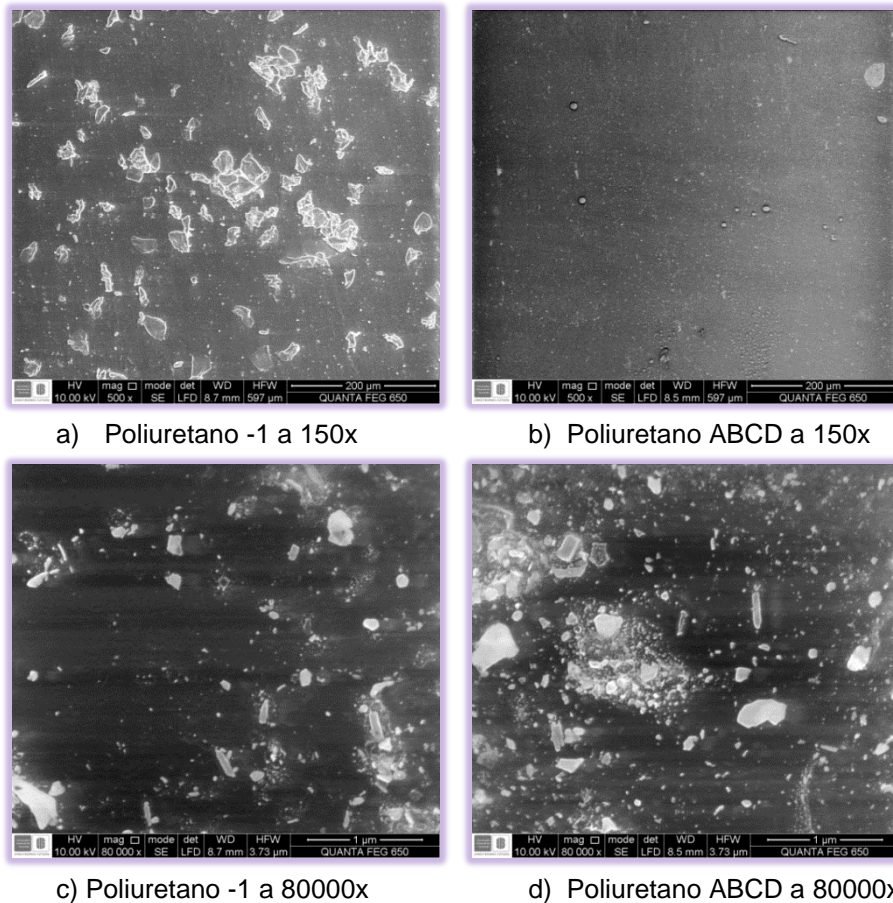
Figura 18. Gráfica calorimetría diferencial de barrido



3.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM): Las imágenes obtenidas muestran una microestructura típica de poliuretanos compuesta de dominios rígidos de color claro y apariencia cristalina, y suaves que corresponden a la matriz de color oscuro, ver figura 19. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores [7, 32, 45]. En las figuras 19 a y c se muestra la microestructura del poliuretano base (-1), en la cual se puede observar una heterogeneidad del tamaño de las partículas rígidas, dentro de la matriz suave [40]. Por otro lado, en las figuras 19 b y d, que corresponden a la muestra abcd (con glicerol), las partículas rígidas tienen un tamaño menor y uniforme a causa del mayor grado de entrecruzamiento y por ello en la figura 19b no se nota la dispersión de fases [46].

Figura 19. Imágenes SEM de poliuretanos



4. CONCLUSIONES

Con la adición de glicerol se pudieron sintetizar poliuretanos con mayores propiedades mecánicas (módulo elástico y dureza) que cuando son sintetizados únicamente con aceite de ricino y MDI, lo cual cumple con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas en estos polímeros.

El tratamiento previo del diisocianato modifica las propiedades finales de los poliuretanos sintetizados.

La variación en los métodos de síntesis de estos poliuretanos no tiene peso significativo en la resistencia química de estos materiales.

Los poliuretanos sintetizados tienen un comportamiento elástico el cual no solo puede ser mejorado con la adición de glicerol sino con una buena técnica de curado.

La adición de glicerol, al constituir poliuretanos con mayor grado de entrecruzamiento, aumenta la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura final de degradación.

Con la implementación de glicerol en la síntesis se obtuvieron poliuretanos con una microestructura de dominios rígidos más uniforme que en poliuretanos constituidos con solo aceite de ricino como polioli.

5. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta que hay evidencia de que vacío es una variable importante en la reacción de polimerización de poliuretanos y que no fue objeto de estudio de este trabajo, es conveniente realizar un estudio sobre el efecto del vacío en la reacción.

Utilizar el glicerol crudo de las de las industrias de biocombustibles y de la jabonera para la producción polímeros similares.

Estudiar estos polímeros como posible recubrimiento de materiales metálicos para evitar la corrosión.

Sintetizar poliuretanos de este tipo reforzados con mayor cantidad de glicerol para conocer si se obtienen cambios considerables con respecto a los sintetizados aquí.

Realizar un estudio cinético de estas reacciones de polimerización que ayuden a explicar, más profundamente, las consecuencias en las propiedades de los polímeros sintetizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] COLOMBIA. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Política nacional de producción y consumo. Hacia una cultura de consumo sostenible y transformación productiva. Bogotá, D.C., 2011. 71 p. ISBN 978-958-8491-38-7.

[2] COLOMBIA. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. DIRECCIÓN DESARROLLO SECTORIAL SOSTENIBLE. Lineamientos para el fortalecimiento de compras públicas sostenibles en Colombia. s.l., s.d. 19 p.

[3] COLOMBIA. FEDEDESARROLLO. CENTRO DE INVESTIGACIÓN ECONÓMICA Y SOCIAL. Impacto socioeconómico de la minería en Colombia. Bogotá D.C., abril de 2012. 50 p.

[4] [citado en abril 14 de 2014] Disponible en:

<http://www.portafolio.co/especiales/tlc-colombia-union-europea/christine-lagarde-hablo-exportaciones-colombianas>

[5] IONESCU, Mihail. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Shrewsbury, Reino Unido: Rapra Technology, 2005. 586 p.

[6] ESPAÑA. ASOCIACIÓN TÉCNICA DEL POLIURETANO APLICADO. Libro blanco del poliuretano proyectado. Guía de ventajas y soluciones de espuma rígida de poliuretano proyectado para aislamiento térmico, acústico e impermeabilización, conforme al CTE. 2 ed. Madrid, Julio 2009. 96 p.

[7] OPREA, Stefan. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure. En: Polymer Degradation and Stability, 2010, vol. 95. p. 2396-2404.

[8] XXIX CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA “CENTENARIO DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA”. CABELLO, Paula et al. Esterificación de glicerol con ácido acético a temperatura ambiente usando carbón activo y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) sulfonados. Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000, Argentina. 5 p.

[9] GIL A., Jaramillo F., Cruz L. Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera. *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Septiembre 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.

[10] VEGA BAUDRIT, José Roberto et al. Perspectivas y uso de materiales nanoestructurados en el mejoramiento de materiales reforzados poliméricos. En: *Materiales nanoestructurados*, DIC 2010, no, p. 2-15.

[11] OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS. Extensor de cadena para la síntesis de polímeros heparinizables biocompatibles. Inventores: TANZÍ, M.C. y CARPINTERO LÓPEZ, F. Int. Cl.7: C07D 295/18. Fecha de solicitud: 14 de octubre de 1998. Patente de investigación 2 183 249. 16 de marzo de 2003.

[12] [citado en abril 14 de 2014] Disponible en:

<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pu/materiasprimas.htm>

[13] MAPP, cristina E. et al. Persistent Asthma Due to Isocyanates. En: *Revista Respir.* Diciembre, 1998. No. p. 1326-1329.

[14] SÁNCHEZ, María Salvadore. Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos. Aplicación a la formulación de adhesivos. Alicante. Doctor en Ciencias. Universidad de Alicante. Julio, 1996. 225 p.

[15] BAGDI, K. et al. Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. En: *EXPRESS Polymer Letters*. 2011. Vol.5. no. p. 417-420.

- [16] GAO, Zh. Et al. Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals. En: Carbohydrate Polymers. 2011. no. p. 2068-2070.
- [17] ARAQUE FERREIRA, Jenny Paola y BUITRAGO MARTÍNEZ, Lina Dayany. Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de mdi polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial. Bucaramanga. Ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. 2013. P. 1-59.
- [18] TAY, Guan Seng et al. Polyurethane composites derived from glycerol and molasses polyols filled with oil palm empty fruit bunches studied by TG and DMA. En: Thermochemica Acta. 2011. no. p. 190-192.
- [19] Cuarto Congreso Nacional – Tercer Congreso Iberoamericano. Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía – HYFUSEN 2011. INDIVERI, M.E. et al. Utilización de glicerina residual de producción de biodiesel como cosustrato para la producción de biogás. Mendoza 5000, Argentina. 2011. p. 6.
- [20] [citado en abril 14 de 2014] Disponible en: <http://web.fedepalma.org/el-biodiesel>
- [21] FERRETTI, Cristián Alejandro. Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos. Argentina. Doctor en Química. Universidad Nacional del Litoral. 2010. P. 1-73.
- [22] NASSO, Mauro et al. Catalizadores de zeolitas x e y para la deshidratación de glicerol hacia acroleína. INCAPE, Universidad Nacional del Litoral, S3000AOJ. Santa Fe, Argentina. P. 1-3.
- [23] X salão de iniciação científica – PUCRS. ROCHA, Renata F. Efeito da extensão de cadeia em dispersões aquosas de poliuretano. Brasil. 2009. p. 1221-1223.

- [24] THOUAND, G. et al. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. En: *Biotechnology Advances*. 24 de agosto 2013. ELSEVIER. p. 1634-1639.
- [25] RIBEIRO SILVA da, V. et al. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. En: *Polymer Testing*. 3 de enero 2013. ELSEVIER. p. 437-440.
- [26] MÉNDEZ S. et al. Fabrication of Polyurethane-Based Foams with Incorporated "Waste" Glycerol from Tranesterification Synthesis and "Waste" Agricultural Residues (Chopped Rice Hull). *Fibers* California State University, Long Beach 1250 Bellflower . CA 90840. p. 1-8.
- [27] PORRAS CÁRDENAS, María Eugenia. Evaluación de la incorporación de celulosa de bagazo de caña en la síntesis de espumas de poliuretano. Medellín. Ingeniero Químico. Universidad Pontificia Bolivariana. 2013. P. 1-93.
- [28] MILÉO, P.C et al. Mechanical Behaviour of Polyurethane from Castor oil Reinforced Sugarcane Straw Cellulose Composites. En: *Procedia Engineering*. 2011. ELSEVIER, p. 2070-2072.
- [29] KAUSHIK, A. et al. Synthesis and characterization of organically modified clay/castor oil based chain extended polyurethane nanocomposites. En: *Composites: Part A*, 4 de agosto 2011, ELSEVIER, p. 1534-1536.
- [30] CERVANTES Uc, J.M. et al. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites. En: *Polymer Degradation and Stability*. 2 de julio 2009. ELSEVIER. p. 1666-1677.
- [31] LUO, Zhenyang et al. Synthesis of epoxidated castor oil and its effect on the properties of waterborne polyurethane. En: *Procedia Engineering*. 2011. ELSEVIER. p. 37-42.

- [32] PATEL, S. et al. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene. En: Journal of Saudi Chemical Society. 28 de agosto 2013. ELSEVIER. p. 1-7.
- [33] MARÍN, Anyelo y RAMÍREZ, José. Monitoreo DSC de las curvas cinéticas de un poliuretano basado en aceite de castor modificado con pentaeritritol. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. 2006. p. 14-20.
- [34] LI, W. et al. Development of polyurethane elastomer composite materials by addition of milled fiberglass with coupling agent. En: Materials Letters. 2007. ELSEVIER. p. 1358–1362.
- [35] GARCÍA, Aron y MACHADO, Leonardo. Evaluación del comportamiento físico-mecánico de un poliuretano reforzado, producido a partir de aceite de ricino, y su competitividad técnica como material de aplicabilidad industrial. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. 2013. p. 15-70.
- [36] KIM, H.D. et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I). 2006. ELSEVIER, p. 2-6.
- [37] ASTM, international. Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents. D 543 – 95. United States. 2001. 7 p.
- [38] GARCÍA, Juan Carlos. Tema 3: VISCOLESTICIDAD LINEAL. Alicante. Universidad de Alicante. 8 de enero de 2008. P. 1-33.
- [39] NAJI AHDIRI, S. Modification of Polyurethane Elastomers; preparation and mechanical properties. En: Journal of Sebha University-(Pure and Applied Sciences), Vol.12 No.1, 2013, p. 1-4.

- [40] ECEIZA, A. et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. En: Polymer Degradation and Stability. 16 de marzo de 2010. p. 2175-2184.
- [41] WU, J. et al. Anisotropic polyurethane magnetorheological elastomer prepared through *in situ* polycondensation under a magnetic field. En: Smart materials and structures. 6 de agosto de 2010. IOP Publishing Ltd. p. 2-7.
- [42] CHATTOPADHYAY, D.K. Webster D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. En: Progress in Polymer Science. 24 de junio de 2009. ELSEVIER. p. 1068–1080.
- [43] PETROVI, Zoran S. et al. Structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segments. En: Polymer. 14 de noviembre de 2012. ELSEVIER. p. 372-380.
- [44] ŠPIRKOVA, Milena et al. Polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition–property relationship. En: European Polymer Journal. 12 de enero de 2011. ELSEVIER. p. 959–972.
- [45] GU, Ning et al. A facile preparation of poly(ethylene oxide)-modified medical polyurethane to improve hemocompatibility. En: Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. 6 de septiembre de 2013. ELSEVIER. P. 1-9.
- [46] ZHAO, X; DING, J y YE, L. Structure and solvent-resistant property of fluorinated polyurethane elastomer. En: Journal of Fluorine Chemistry. 9 de enero de 2014. ELSEVIER. p. 38–47.
- [47] BASF. Manual de MDI poliuretano. Sl: sd. 29 p.
- [48] ASTM, International. Standard test method for water absorption of plastics. D 570 – 98. United States. 1999. 4 p.

BIBLIOGRAFÍA

ARAQUE FERREIRA, Jenny Paola y BUITRAGO MARTÍNEZ, Lina Dayany. Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de mdi polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial. Bucaramanga. Ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. 2013. P. 1-59.

CHATTOPADHYAY, D.K. Webster D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. En: Progress in Polymer Science. 24 de junio de 2009. ELSEVIER. p. 1068–1080.

ECEIZA, A. et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. En: Polymer Degradation and Stability. 16 de marzo de 2010. p. 2175-2184.

GARCÍA, Juan Carlos. Tema 3: VISCOLESTICIDAD LINEAL. Alicante. Universidad de Alicante. 8 de enero de 2008. P. 1-33.

GARCÍA, Aron y MACHADO, Leonardo. Evaluación del comportamiento físico-mecánico de un poliuretano reforzado, producido a partir de aceite de ricino, y su competitividad técnica como material de aplicabilidad industrial. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. 2013. p. 15-70.

IONESCU, Mihail. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Shrewsbury, Reino Unido: Rapra Technology, 2005. 586 p.

ANEXOS

Anexo A. Propiedades físico-químicas de reactivos

Aceite de ricino: distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.

- Índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g de aceite
- Índice de acidez: 2,33 mg KOH/g de aceite
- Densidad (23°C): 0.815 g/cm³
- Grado USP

Rubinate ® 5005 / suprased ® 5005: isocianato para sistemas de poliuretano distribuido por laboratorios HUNSTMAN. Cartagena.

- Funcionalidad aprox: 2,7
- Peso equivalente isocianato : 133
- Contenido NCO (%): 30,2 – 31,5
- Peso molecular promedio: 340 g/mol
- Acidez (ppm HCl): 50-250
- Viscosidad (25 °C):170-250 cps
- Gravedad específica (25 °C):1,23
- Punto de inflamación: 218 °C (medido en Copa Cleveland)
- Presión de vapor a 25 °C, mm Hg máximo 1×10^{-4} .

Glicerol grado USP: distribuido por Varela y Químicos Asociados

- Concentración: 99,5% vol
- Índice de hidroxilo: 1815
- Densidad (25°C): 1,13 g/cm³

Anexo B. Pruebas preliminares

Pretratamiento de reactivos: previo a la reacción, los reactivos fueron pretratados en un rotoevaporador de esta manera:

Tabla 2. Condiciones de pretratamiento de reactivos

| Sustancia | Temperatura [°C] | Vacío [mbar] | Tiempo [min] |
|------------------|------------------|--------------|--------------|
| Diisocianato | 70 | 70 | 30 |
| Aceite de ricino | 70 | 70 | 30 |
| Glicerol | 120 | 200 | 90 |

Fases de pruebas preliminares

Nota: la relación molar NCO/OH de todos los experimentos es 1:1

Primera fase: en la primera sesión de pruebas se consideró una relación molar entre polioles (aceite de ricino/glicerol) de 9:1. Se contaba, para la reacción, con un sistema de vacío adaptado a un grifo y sin control. Reacción a temperatura ambiente. Agitación antes de la reacción.

Tabla 3. Observaciones primera fase de preliminares

| Concentradores de esfuerzos (burbujas) | tiempo de reacción | tiempo de curado | aumento de dureza al tacto |
|--|--------------------|------------------|----------------------------|
| Sí | 20 min | 24 H | bajo |

Segunda fase: los cambios de ésta con respecto a la anterior son la agitación simultánea en la reacción y el calentamiento con un baño de aceite a 80°C.

Tabla 4. Observaciones segunda fase de preliminares

| Concentradores de esfuerzos (burbujas) | tiempo de reacción | tiempo de curado | aumento de dureza al tacto |
|--|--------------------|------------------|----------------------------|
| Sí | 6 min | 8 H | bajo |

Tercera fase: se cambió la relación de polioles aceite de ricino / glicerol a 85:15

Tabla 5. Observaciones tercera fase de preliminares

| Concentradores de esfuerzos (burbujas) | tiempo de reacción | tiempo de curado | aumento de dureza al tacto |
|--|--------------------|------------------|----------------------------|
| Sí | 4 min | 8 H | medio |

Cuarta fase: se utiliza una bomba de vacío

Tabla 6. Observaciones cuarta fase de preliminares

| Concentradores de esfuerzos (burbujas) | tiempo de reacción | tiempo de curado | aumento de dureza al tacto |
|--|--------------------|------------------|----------------------------|
| No | 4 min | 8 H | medio |

Anexo C. Cálculo de estequiometría de NCO/OH

Relación molar NCO/OH:

$$\text{relación NCO/OH} = \frac{\text{Moles de NCO}}{\text{Moles de OH}}$$

Cálculo de moles de OH (moles de hidroxilo):

$$\text{Moles de OH} = \frac{\text{g de poliol} * \text{IH}(\text{mg de KOH/g de poliol})}{1000 * 56,1 \text{ g de KOH/Mol}}$$

IH significa el índice de hidroxilo del poliol

Cálculo de moles de NCO:

$$\text{Moles de NCO} = \frac{\text{g de isocianato} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular de isocianato (g/Mol)}}$$

Anexo D. Observaciones generales

En la etapa de reacción de poliuretanos con extensor de cadena, se observó que se producía una formación rápida y violenta de burbujas. La reactividad de los diisocianatos con alcoholes primarios es mayor que con los secundarios. Por tanto, el diisocianato preferirá reaccionar con el glicerol, que tiene OH primarios que con el ácido ricinoleico que no los tiene [5].

A medida que avanza la reacción no se presentan cambios en la viscosidad sino hasta el final en que se observa una súbita resistencia al flujo. Este comportamiento obedece a que la parte más reactiva del diisocianato reacciona al principio y se forman uretanos-diisocianatos y al término de ésta reacciona la parte que quedó sin reaccionar para conformar totalmente el poliuretano [5].

Tabla 7. Densidad de los poliuretanos

| Polímero | Densidad [g/cm ³] |
|----------|-------------------------------|
| -1 | 0.9523 |
| d | 0.996 |
| c | 1.046 |
| cd | 0.977 |
| b | 1.053 |
| bd | 1.032 |
| bc | 0.98 |
| bcd | 1.041 |
| a | 1.009 |
| ad | 0.976 |
| ac | 0.984 |
| acd | 1.03 |
| ab | 1.003 |
| abd | 1.03 |
| abc | 1.06 |
| abcd | 1.04 |

Anexo E. Análisis estadístico del hinchamiento

Tabla 8. Efectos estimados para el hinchamiento

| <i>Efecto</i> | <i>Estimado</i> | <i>Error Estd.</i> | <i>V.I.F.</i> |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| promedio | 53.8387 | 2.1371 | |
| A:Rotoevaporación | 9.47 | 4.2742 | 1 |
| B:Curado | 3.775 | 4.2742 | 1 |
| C:Presencia inicial de glicerol | 0.0525 | 4.2742 | 1 |
| D:Extensor de cadena | 1.5175 | 4.2742 | 1 |
| AB | -3.7075 | 4.2742 | 1 |
| AC | -3.685 | 4.2742 | 1 |
| AD | -2.63 | 4.2742 | 1 |
| BC | -10.885 | 4.2742 | 1 |
| BD | 1.695 | 4.2742 | 1 |
| CD | 2.8875 | 4.2742 | 1 |

Errores estándar basados en el error total con 5 g.l.

Tabla 9. Análisis de varianza para el hinchamiento

| <i>Fuente</i> | <i>Suma de Cuadrados</i> | <i>Gl</i> | <i>Cuadrado Medio</i> | <i>Razón-F</i> | <i>Valor-P</i> |
|---------------------------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| A:Rotoevaporación | 358.724 | 1 | 358.724 | 4.91 | 0.0776 |
| B:Curado | 57.0025 | 1 | 57.0025 | 0.78 | 0.4176 |
| C:Presencia inicial de glicerol | 0.011025 | 1 | 0.011025 | 0 | 0.9907 |
| D:Extensor de cadena | 9.21123 | 1 | 9.21123 | 0.13 | 0.737 |
| AB | 54.9822 | 1 | 54.9822 | 0.75 | 0.4254 |
| AC | 54.3169 | 1 | 54.3169 | 0.74 | 0.428 |
| AD | 27.6676 | 1 | 27.6676 | 0.38 | 0.5653 |
| BC | 473.933 | 1 | 473.933 | 6.49 | 0.0515 |
| BD | 11.4921 | 1 | 11.4921 | 0.16 | 0.708 |
| CD | 33.3506 | 1 | 33.3506 | 0.46 | 0.5293 |
| Error total | 365.376 | 5 | 73.0752 | | |
| Total (corr.) | 1446.07 | 15 | | | |

R-cuadrada = 74.7331 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 24.1994 porciento

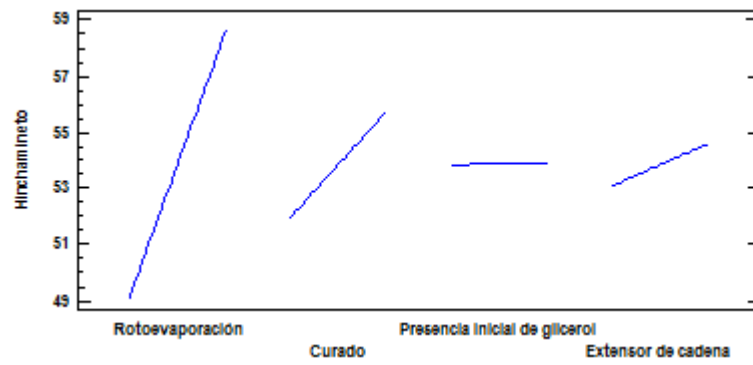
Error estándar del est. = 8.5484

Error absoluto medio = 3.96047

Estadístico Durbin-Watson = 1.9487 (P=0.1774)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.00320402

Figura 20. Efectos principales para el hinchamiento



Anexo F. Análisis estadístico de la dureza Shore A

Tabla 10. Efectos estimados para la dureza Shore A

| <i>Efecto</i> | <i>Estimado</i> | <i>Error Estd.</i> | <i>V.I.F.</i> |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| promedio | 50.0313 | 0.267 | |
| A:Rotoevaporación | -1.1875 | 0.534 | 1 |
| B:Curado | 2.4375 | 0.534 | 1 |
| C:Presencia inicial de glicerol | 3.8125 | 0.534 | 1 |
| D:Extensor de cadena | 4.4375 | 0.534 | 1 |
| AB | 2.1875 | 0.534 | 1 |
| AC | 0.8125 | 0.534 | 1 |
| AD | -1.5625 | 0.534 | 1 |
| BC | 0.6875 | 0.534 | 1 |
| BD | -1.4375 | 0.534 | 1 |
| CD | -2.0625 | 0.534 | 1 |

Errores estándar basados en el error total con 5 g.l.

Tabla 11. Análisis de varianza para la dureza Shore A

| <i>Fuente</i> | <i>Suma de Cuadrados</i> | <i>Gl</i> | <i>Cuadrado Medio</i> | <i>Razón-F</i> | <i>Valor-P</i> |
|---------------------------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| A:Rotoevaporación | 5.64063 | 1 | 5.64063 | 4.95 | 0.0768 |
| B:Curado | 23.7656 | 1 | 23.7656 | 20.84 | 0.006 |
| C:Presencia inicial de glicerol | 58.1406 | 1 | 58.1406 | 50.97 | 0.0008 |
| D:Extensor de cadena | 78.7656 | 1 | 78.7656 | 69.05 | 0.0004 |
| AB | 19.1406 | 1 | 19.1406 | 16.78 | 0.0094 |
| AC | 2.64063 | 1 | 2.64063 | 2.32 | 0.1886 |
| AD | 9.76563 | 1 | 9.76563 | 8.56 | 0.0328 |
| BC | 1.89063 | 1 | 1.89063 | 1.66 | 0.2543 |
| BD | 8.26563 | 1 | 8.26563 | 7.25 | 0.0432 |
| CD | 17.0156 | 1 | 17.0156 | 14.92 | 0.0119 |
| Error total | 5.70313 | 5 | 1.14063 | | |
| Total (corr.) | 230.734 | 15 | | | |

R-cuadrada = 97.5283 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 92.5848 porciento

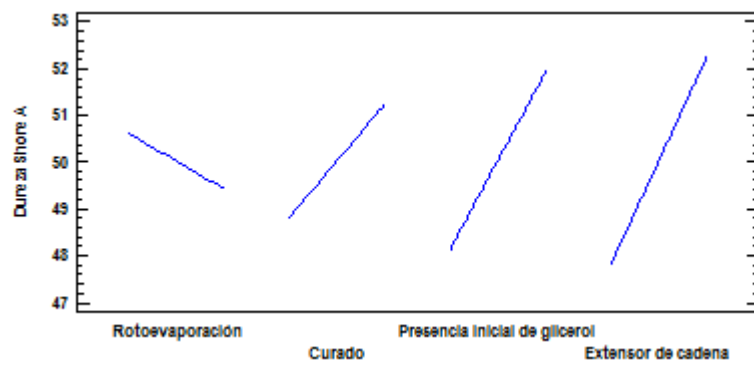
Error estándar del est. = 1.068

Error absoluto medio = 0.53125

Estadístico Durbin-Watson = 2.85479 (P=0.8225)

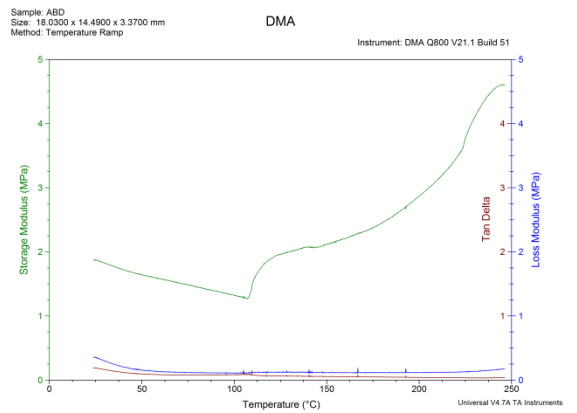
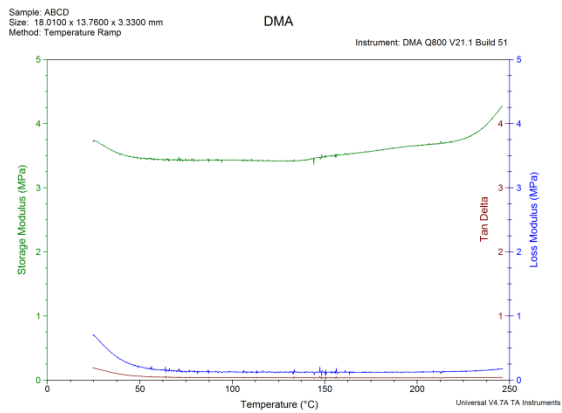
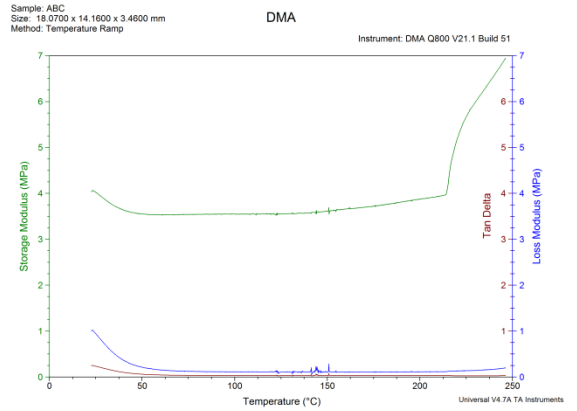
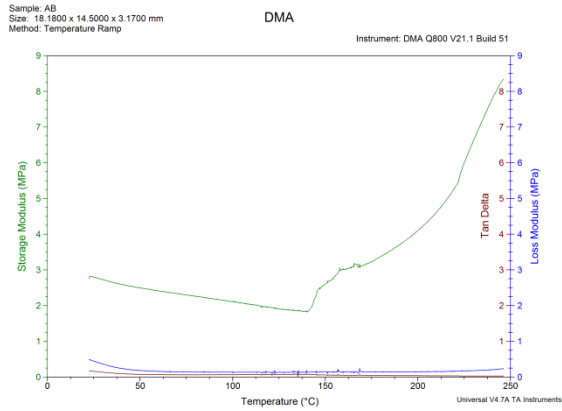
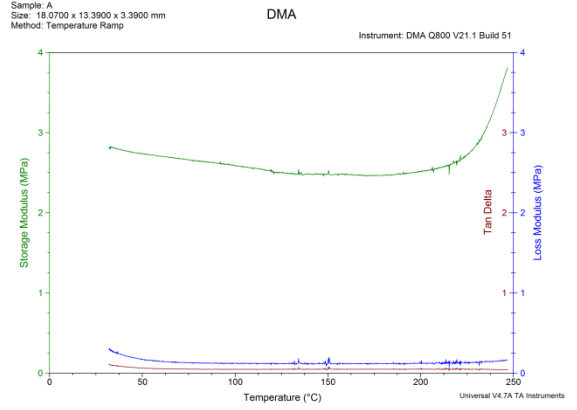
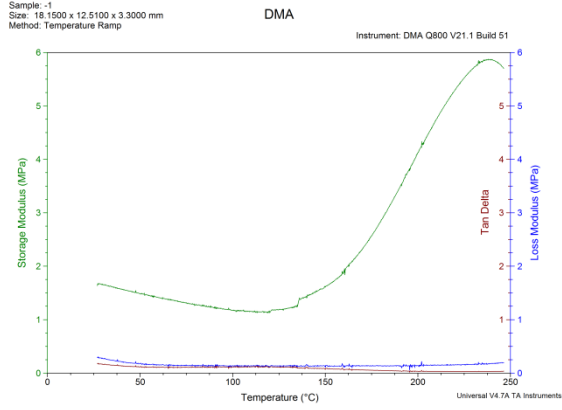
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.442637

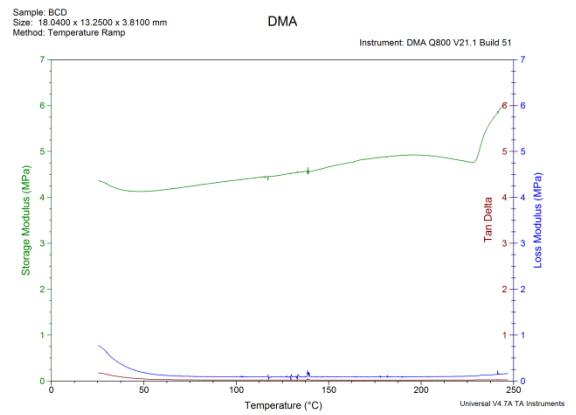
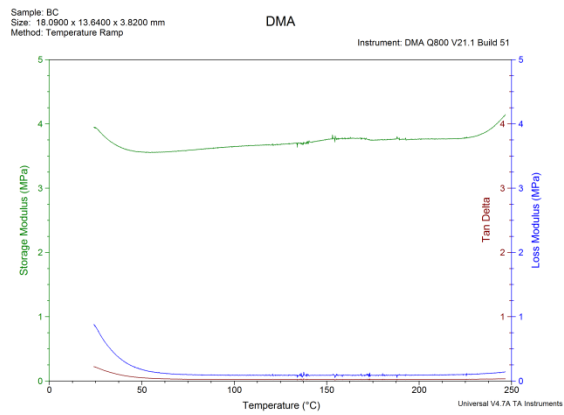
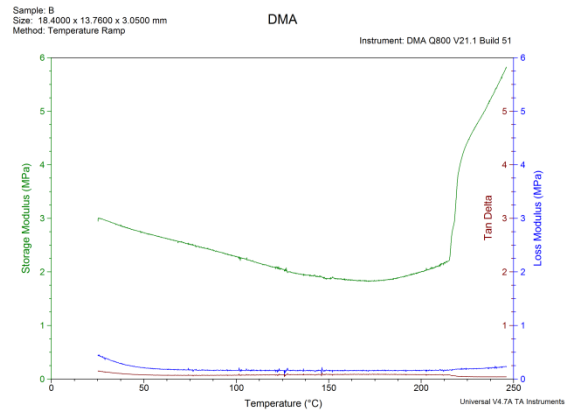
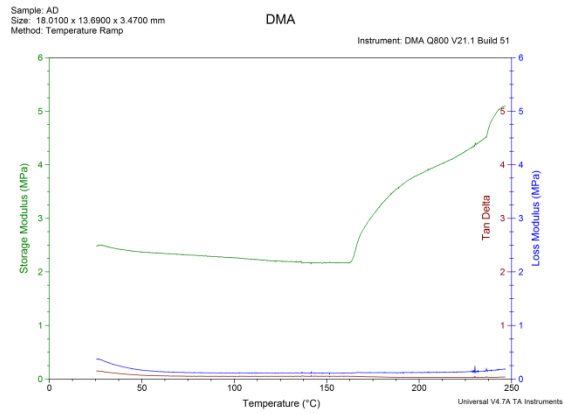
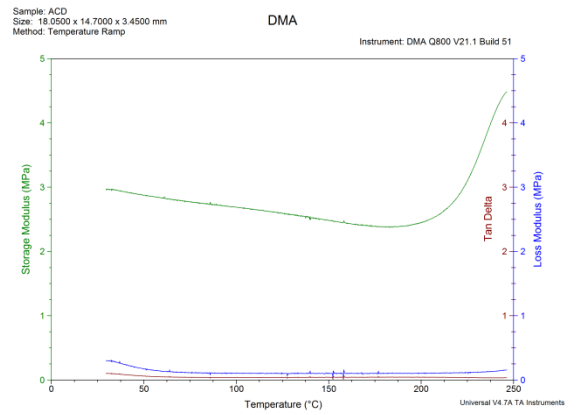
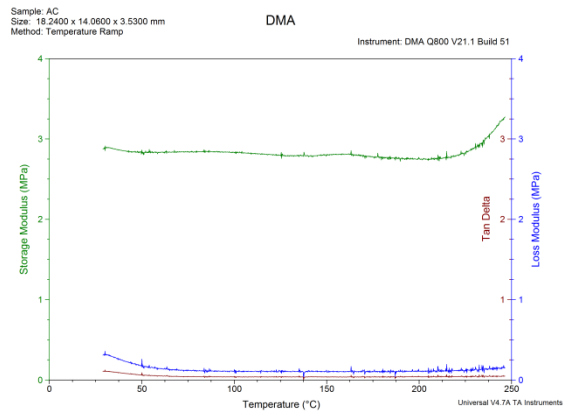
Figura 21. Efectos principales para la dureza Shore A

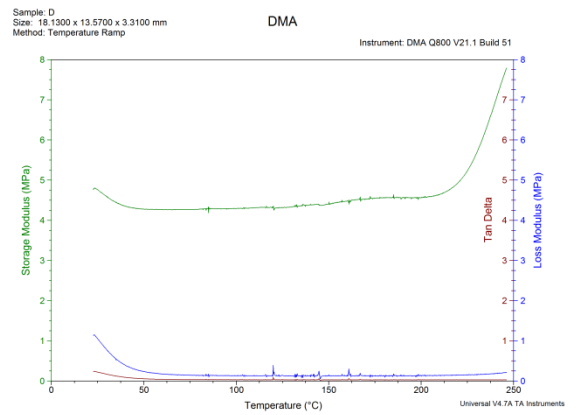
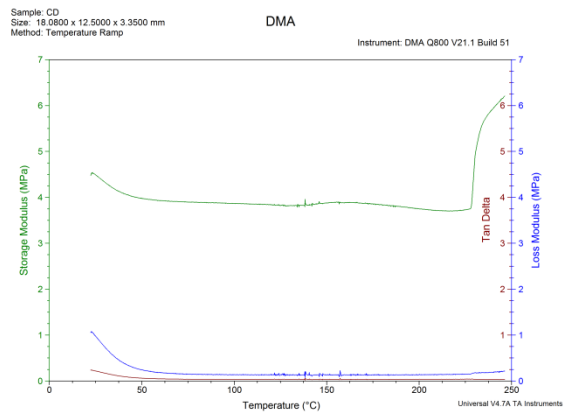
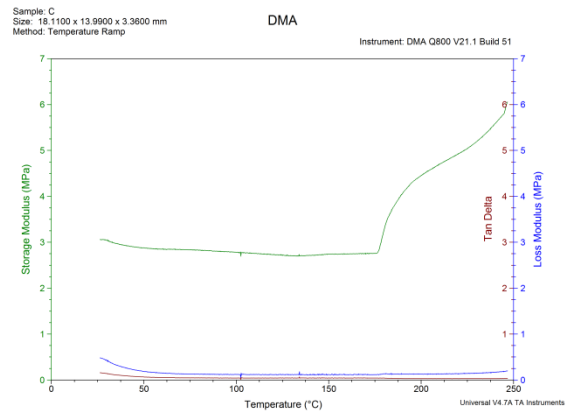
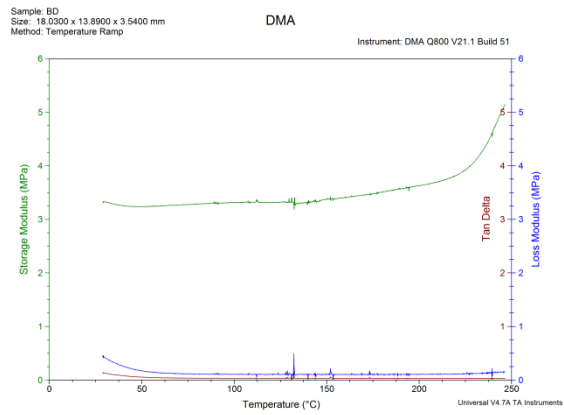


Anexo G. Resultados DMA

Figura 22. Gráficas de análisis DMA







Anexo H. Análisis estadístico del módulo de almacenamiento

Tabla 12. Efectos estimados para el módulo de almacenamiento

| <i>Efecto</i> | <i>Estimado</i> | <i>Error Estd.</i> | <i>V.I.F.</i> |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| promedio | 2.97598 | 0.0512939 | |
| A:Rotoevaporación | -0.575125 | 0.102588 | 1 |
| B:Curado | 0.241708 | 0.102588 | 1 |
| C:Presencia inicial de glicerol | 0.870542 | 0.102588 | 1 |
| D:Extensor de cadena | 0.554958 | 0.102588 | 1 |
| AB | -0.0562083 | 0.102588 | 1 |
| AC | 0.0219583 | 0.102588 | 1 |
| AD | -0.883125 | 0.102588 | 1 |
| BC | 0.469792 | 0.102588 | 1 |
| BD | -0.325958 | 0.102588 | 1 |
| CD | -0.161292 | 0.102588 | 1 |
| Bloque | -0.135583 | 0.145081 | 1.33333 |
| Bloque | 0.0541667 | 0.145081 | 1.33333 |

Errores estándar basados en el error total con 35 g.l.

Tabla 13. Análisis de varianza para el módulo de almacenamiento

| <i>Fuente</i> | <i>Suma de Cuadrados</i> | <i>Gl</i> | <i>Cuadrado Medio</i> | <i>Razón-F</i> | <i>Valor-P</i> |
|---------------------------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| A:Rotoevaporación | 3.96923 | 1 | 3.96923 | 31.43 | 0 |
| B:Curado | 0.701075 | 1 | 0.701075 | 5.55 | 0.0242 |
| C:Presencia inicial de glicerol | 9.09411 | 1 | 9.09411 | 72.01 | 0 |
| D:Extensor de cadena | 3.69575 | 1 | 3.69575 | 29.26 | 0 |
| AB | 0.0379125 | 1 | 0.037913 | 0.3 | 0.5872 |
| AC | 0.005786 | 1 | 0.005786 | 0.05 | 0.8318 |
| AD | 9.35892 | 1 | 9.35892 | 74.11 | 0 |
| BC | 2.64845 | 1 | 2.64845 | 20.97 | 0.0001 |
| BD | 1.27499 | 1 | 1.27499 | 10.1 | 0.0031 |
| CD | 0.31218 | 1 | 0.31218 | 2.47 | 0.1249 |
| bloques | 0.111782 | 2 | 0.055891 | 0.44 | 0.6459 |
| Error total | 4.42019 | 35 | 0.126291 | | |
| Total (corr.) | 35.6304 | 47 | | | |

R-cuadrada = 87.5943 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 83.3409 por ciento

Error estándar del est. = 0.355375

Error absoluto medio = 0.258023

Estadístico Durbin-Watson = 2.58684 (P=0.9260)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.341101

Figura 23. Efectos principales para el módulo de almacenamiento

