

**SÍNTESIS Y REFORZAMIENTO ESTRUCTURAL DE UN COMPOSITE DE  
POLIURETANO A DIFERENTES COMPOSICIONES DE GRAFENO**

**CÉSAR LUIS JIMÉNEZ GÓMEZ  
JENNYFER ANDREA MANRIQUE CORDERO**

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

**2017**

**SÍNTESIS Y REFORZAMIENTO ESTRUCTURAL DE UN COMPOSITE DE  
POLIURETANO A DIFERENTES COMPOSICIONES DE GRAFENO**

**CÉSAR LUIS JIMÉNEZ GÓMEZ  
JENNYFER ANDREA MANRIQUE CORDERO**

**Trabajo presentado como requisito para Optar el título de Ingeniero Químico**

**Director  
Gustavo Emilio Ramírez Caballero  
Ingeniero Químico Ph.D**

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

**2017**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por formarnos como personas y como profesionales íntegros dedicados al servicio de la comunidad.

Al doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Director de Tesis, por su paciencia, optimismo y orientación.

A las ingenieras Karen Patiño y Laura Díaz, y a todos los integrantes del Grupo de Investigación de polímeros por su apoyo.

Al profesor Rafael Cabanzo Hernández y al laboratorio LEAM por facilitarnos material para la realización de éste proyecto.

## **DEDICATORIA**

*Agradezco la culminación de este ciclo a mis padres, César Augusto y Olga Lucía por sus esfuerzos, consejos y apoyo en el logro de la primera de mis metas. Todo lo que soy es gracias a ellos que me han enseñado que con trabajo y dedicación todo se consigue.*

*A mi hermano Juan Pablo que es mi gran amigo y apoyo, porque junto a él he sabido lo bueno que es tener un hermano, por compartir y aprender de todos los momentos que hemos pasado. A mi Nona Margarita, mis tíos y a toda mi familia que me han colaborado para alcanzar esta meta y son lo más valioso que Dios me ha dado.*

*A mi compañera de proyecto Jennyfer, junto a ella he pasado días y noches de estudio, trabajo y esfuerzo para alcanzar este objetivo. A todos mis amigos gracias por existir, porque pude cruzar mi vida con ustedes, los he podido conocer y he compartido muchas alegrías.*

*A Dante, mi amigo incondicional por su amor y compañía.*

*A Dios Gracias por permitirme ser la persona que soy.*

**César Luis Jiménez Gómez**

## **DEDICATORIA**

*Hoy que he terminado esta etapa en mi vida,  
le dedico con todo mi cariño este libro:*

*A Dios primeramente por la persona que soy y por estar a mi lado  
todos los días de mi vida y darme las fuerzas para salir adelante.*

*A mi madre Flor Ángela Cordero por ser un ejemplo de  
perseverancia y por su gran amor y paciencia en el recorrido de esta  
etapa A mi padre Héctor Manuel Manrique por sus palabras de  
aliento las cuales nunca me dejaron renunciar a mis sueños.*

*A mi hermano William Alexis Manrique por ser mi ejemplo a seguir  
y por brindarme su apoyo incondicional. Y a todos mis amigos y  
compañeros de aprendizaje que de una u otra manera me  
acompañaron y fueron parte importante en el camino para  
conseguir este logro.*

*Jennyfer Andrea Manrique Cordero*

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	18
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	22
1.2 ANÁLISIS DEL TIPO DE INTERACCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON LA MATRIZ DE POLIURETANO.....	22
1.2.1 Determinar las entalpias de reacción entre los reactivos DSC.....	23
1.3 ESTUDIO Y DESARROLLO DE LA SÍNTESIS DEL COMPOSITE DE POLIURETANO .....	23
1.3.1 Descripción del protocolo para la síntesis del composite .....	23
1.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) .....	24
1.4 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN LA MATRIZ DE POLIURETANO .....	24
1.4.1 Caracterización mecánica y viscoelástica .....	24
1.4.2 Caracterización fisicoquímica.....	26

1.4.3	Caracterización térmica.....	26
2.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	28
2.1	ANÁLISIS DEL TIPO DE INTERACCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON LA MATRIZ DE POLIURETANO.....	28
2.1.1	Determinar las entalpias de reacción entre los reactivos DSC.....	28
2.2	ESTUDIO Y DESARROLLO DE LA SÍNTESIS DEL COMPOSITE DE POLIURETANO .....	29
2.2.1	Descripción del protocolo para la síntesis del composite .....	29
2.2.2	Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) .....	29
2.3	ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN LA MATRIZ DE POLIURETANO .....	32
2.3.1	Caracterización mecánica y viscoelástica .....	32
2.3.2	Caracterización fisicoquímica.....	37
2.3.3	Caracterización térmica.....	38
3.	CONCLUSIONES .....	43

4. RECOMENDACIONES .....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	50
ANEXOS.....	55

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
Figura 1. Reacción de poliadición entre ácido ricinoleico y MDI para formar un monómero de uretano.....	19
Figura 2. Modelo de la estructura del Óxido de Grafeno por Lerf-Klinowski .....	20
Figura 3. Descripción gráfica de la metodología .....	21
Figura 4. Termograma de calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a Aceite de Ricino, Óxido de Grafeno y MDI. ....	28
Figura 5. Espectros FTIR del óxido de grafeno y poliuretano sintetizado .....	29
Figura 6. Módulo de almacenamiento y Tan Delta para los composites sintetizados relación NCO:OH 1,5:1 .....	35
Figura 7. Módulo de almacenamiento y Tan Delta para los composites sintetizados relación NCO:OH 1:1 .....	36
Figura 8. Porcentaje de hinchamiento y absorción de los composites.....	37
Figura 9. Porcentaje de pérdida de peso respecto a la temperatura. ....	40

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág.</b>
Tabla 1. Diseño de experimentos. ....	24
Tabla 2. Propiedades mecánicas de los composites sintetizados bajo ensayo de compresión estática .....	32
Tabla 3. Propiedades mecánicas de los composites sintetizado bajo ensayo de tensión estática .....	33
Tabla 4. Análisis DSC, Temperatura de transición vítrea de los composites.....	38
Tabla 5. Porcentaje de pérdida de peso por etapas. ....	41

## LISTA DE ANEXOS

	<b>pág.</b>
Anexo A. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos .....	55
Anexo B. Calculo de las cantidades estequiométricas de polioliol y MDI. ....	57
Anexo C. Condiciones de operación para pruebas in situ mediante Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	58
Anexo D. Especificaciones del equipo Dynamic Mechanical Analyzer DMA Q800 TA Instruments.....	59
Anexo E. Condiciones de operación para prueba de compresión estática en equipo DMA .....	60
Anexo F. Condiciones de operación para prueba de tensión estática en equipo DMA.....	61
Anexo G. Condiciones de operación para prueba de tensión dinámica en equipo DMA .....	62
Anexo H. Condiciones de operación para pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	63
Anexo I. Termogramas de Calor de reacción .....	64

Anexo J. Montaje experimental para el proceso de síntesis del composite .....	67
Anexo K. Ensayo de compresión estática.....	69
Anexo L. Ensayo de tensión estática .....	70
Anexo M. Ensayo de tensión dinámica .....	71
Anexo N. Registro fotográfico de la absorción de agua y ataque químico .....	73
Anexo O. Temperatura de Transición Vítreo en la prueba DSC .....	76

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS Y REFORZAMIENTO ESTRUCTURAL DE UN COMPOSITE DE POLIURETANO A DIFERENTES COMPOSICIONES DE GRAFENO\*

**AUTORES:** CÉSAR LUIS JIMÉNEZ GÓMEZ  
JENNYFER ANDREA MANRIQUE CORDERO\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Composite de poliuretano, polioliol, diisocianato, óxido de grafeno, módulo de Young, estabilidad térmica y comportamiento químico.

### DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se determinó el protocolo de síntesis de un composite de poliuretano y óxido de grafeno (GO) y se identificó el efecto que produce el relleno en las propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y térmicas, mediante análisis termogravimétrico (TGA), análisis mecánico dinámico (DMA) en pruebas de tensión y compresión y prueba de hinchamiento y ataque químico con cinco solventes. Para ello se estudió la influencia de variables como la composición de GO en la matriz y la relación molar entre polioliol y diisocianato, para analizar la estabilidad térmica, módulo de Young y comportamiento químico del material.

La espectroscopía infrarroja comprobó la reacción entre GO y PU. Al adicionar 0,04% en peso de GO, el composite presentó mejoría en la estabilidad térmica y aumento en el módulo de Young de 3,7 a 4,92 y de 15,10 a 20,01 MPa para la relación molar 1:1 y 1,5:1 respectivamente. Por otro lado, al aumentar la concentración de GO a 0,08% disminuye dichos valores a 4,26 y 9,68 MPa para la relación molar de 1:1 y 1,5:1 respectivamente; mientras que la caracterización fisicoquímica muestra que el composite no es apto para entrar en contacto con gasolina, ACPM y HCl por daño estructural y alta absorción.

En síntesis, la estabilidad estructural del PU aumenta incorporando GO a una concentración en peso de 0,04% y los composites con relación molar NCO:OH 1,5:1 presentan características mecánicas y térmicas superiores a los sintetizados con relación NCO:OH 1:1.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramirez Caballero

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND STRUCTURAL STRENGTHENING OF A POLYURETHANE COMPOSITE TO DIFFERENT COMPOSITIONS OF GRAPHENE\*

**AUTHORS:** CÉSAR LUIS JIMÉNEZ GÓMEZ  
JENNYFER ANDREA MANRIQUE CORDERO\*\*

**KEY WORDS:** Polyurethane composite, polyol, diisocyanate, graphene oxide, Young's modulus, thermal stability and chemical behavior.

### DESCRIPTION:

In the present paper was determined the protocol of synthesis of the composite of polyurethane and graphene oxide (GO), it was also identified the effect that produces the filling in physicochemical properties, physicomechanics and thermal, by analysis thermogravimetric (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) in test of tension and compression and test of swelling and chemical attack with five solvents. For that, the influence of variables as the concentration of GO in the matrix and the molar relation between polyol and diisocyanate, to analyze the thermal stability, Young's modulus and the chemical behavior of the material was studied.

Infrared spectroscopy tested the reaction between GO and PU. By adding 0,04 wt% GO, the composite exhibited improved thermal stability and an increase in Young's modulus from 3,7 to 4,92 and 15,10 to 20,01 MPa for molar ratio 1:1 and 1,5:1 respectively. On the other hand, increasing the concentration of GO to 0,08% decreases these values to 4,26 and 9,68 MPa for the molar ratio of 1:1 and 1,5:1 respectively; while the physicochemical characterization shows that the composite is not suitable for contact with gasoline, ACPM and HCl due to structural damage and high absorption.

In synthesis, the structural stability of the PU increases incorporating GO into a concentration of 0,04 wt% and the composites with molar relation NCO:OH 1,5:1 present mechanical and thermal characteristics higher than the synthesized ones with relation NCO:OH 1:1.

---

\* Degree work

\*\* Physicochemical Faculty of Engineering. School of Chemical Engineering. Director PhD. Gustavo Emilio Ramirez Caballero

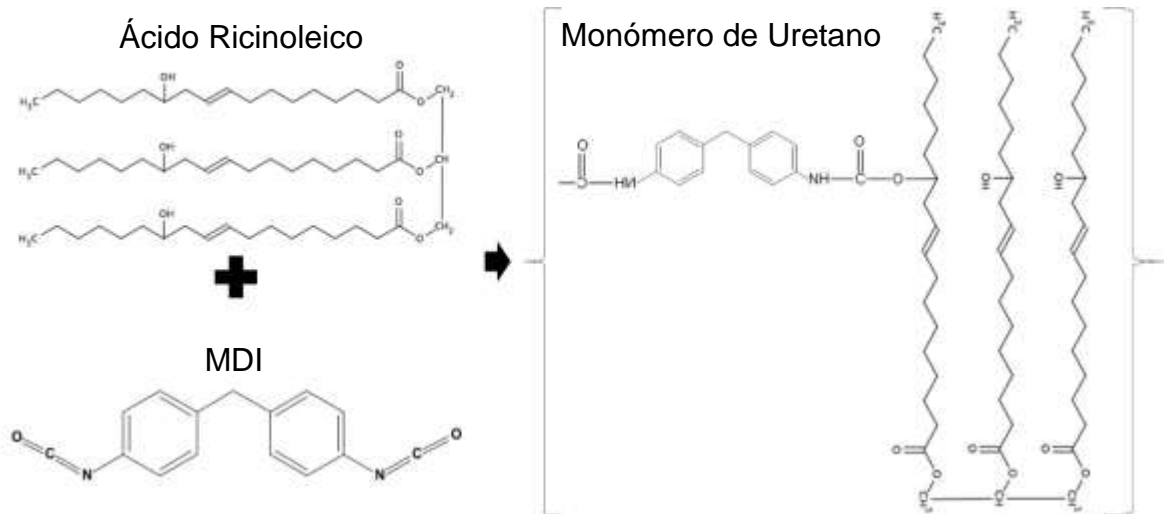
## INTRODUCCIÓN

En la actualidad los polímeros sintéticos como los elastómeros de poliuretano (PU) son bien conocidos por sus excelentes propiedades y ampliamente utilizados como materiales de ingeniería en diversas industrias, como la automotriz, textil y en la fabricación de aislantes térmicos, entre otros[1]. Éste polímero es de gran uso industrial debido a la facilidad con que pueden modificarse para cumplir con las aplicaciones comerciales requeridas. A lo largo de los años se han venido estudiando los composites debido al amplio margen de aplicación del poliuretano al agregar refuerzos que mejoren las propiedades de la matriz. El hecho de que el grafeno presente altos valores de rigidez y resistencia sugiere que es muy prometedor como refuerzo en compuestos de base polimérica comprobados por estudios realizados en nanocomposites de poliuretano y óxido de grafeno para mejorar propiedades térmicas y mecánicas[2] y en el aumento en la rigidez y en el comportamiento autocurativo por difusión molecular[3]. Por tal razón se desea llevar esta mejora a mayor escala y desarrollar la interacción entre la matriz de poliuretano con el óxido de grafeno.

Los PU se producen por la reacción de poliadición entre los grupos funcionales hidroxilo (OH) contenidos en la cadena de un poliol y el grupo isocianato (NCO) (Figura 1), además de otros reactivos importantes como catalizadores, extensores de cadena y pigmentos. Los isocianatos pueden ser aromáticos o alifáticos, y pueden encontrarse o no, modificados con compuestos hidroxilados que varían en funcionalidad, peso y naturaleza molecular. Entre los más usados están el toluendiisocianato (TDI) y el diisocianato de difenilmetano (MDI)[4]. Por otra parte, el poliol puede ser de tipo poliéter, poliéster o derivados del aceite de higuera como el aceite de ricino, el cual es un poliol natural con perfil de ácidos grasos único ya

que la mayoría de estos son ácidos grasos de 18 carbonos y principalmente el 90% consiste en ácido ricinoleico[5] (Figura 1).

Figura 1. Reacción de poliadición entre ácido ricinoleico y MDI para formar un monómero de uretano.

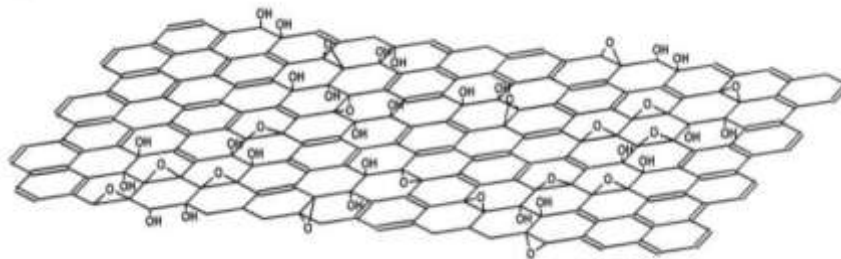


Fuente: [6]

Por otra parte, el grafeno consiste en una hoja bidimensional de átomos de carbono organizados en celdas hexagonales (Figura 2) y unidos covalentemente formando la base de los alótropos de carbono. Su fuerza intrínseca excede la de cualquier otro material, lo cual motiva el uso de refuerzos de fibra de carbono en compuestos avanzados de base polimérica[7]. Estudios realizados por Sasha Stankovich y compañía, respecto a nanocompuestos de polímero y grafeno centrados en la mejora de las propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y la propiedad de permeabilidad de gases, han obteniendo resultados favorables[8] los cuales motivan al desarrollo de nuevos composites a mayor escala. Otro de los estudios encontrados de reforzamiento de poliuretano con grafeno en el 2010 por Umar Khan y compañía, explica que el grafeno exfoliado en líquido es un relleno

prometedor para el refuerzo de elastómeros y se logró cuantificar el refuerzo como la tasa de aumento en el módulo de Young, con respecto a la fracción de volumen de grafeno[9].

Figura 2. Modelo de la estructura del Óxido de Grafeno por Lerf-Klinowski



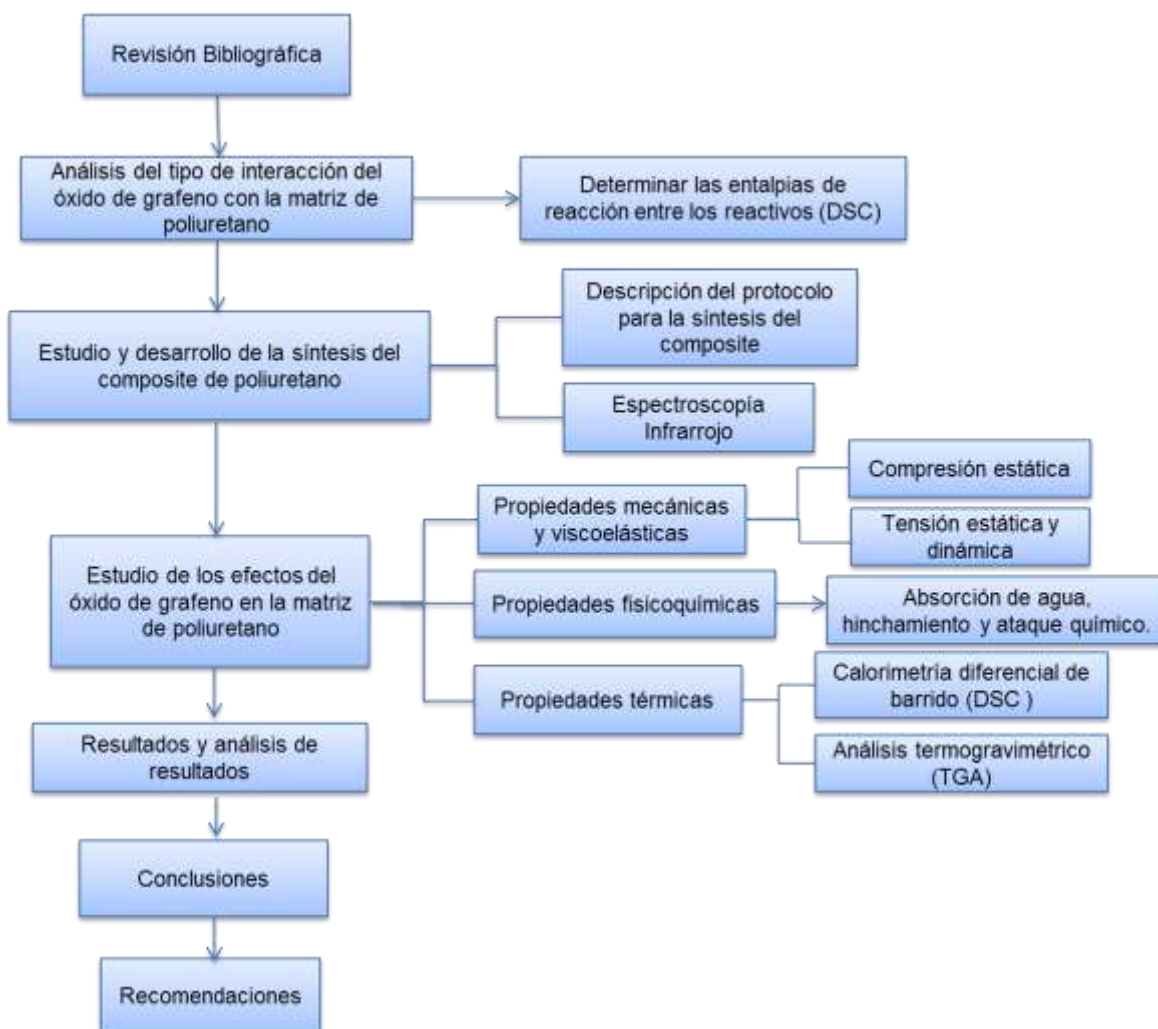
Fuente: [10]

Para este trabajo de investigación se usa aceite de ricino como único polioliol, diisocianato de difenilmetano (MDI) como portador de grupos NCO y óxido de grafeno como refuerzo, con el fin de mostrar las modificaciones y arreglos que este brinda a la matriz del polímero, además de analizar la variación de las propiedades del poliuretano en presencia de óxido de grafeno a diferentes concentraciones, para finalmente establecer la concentración óptima que permita la mejoría de las propiedades fisicoquímicas, térmicas y mecánicas del material. Para este fin se realizó la caracterización morfológica mediante análisis de infrarrojo (FTIR), se estudió la estabilidad térmica bajo Análisis Termogravimétrico (TGA) y la temperatura de transición vítrea por medio de un análisis de Calorimetría diferencial de Barrido (DSC). Además, las propiedades mecánicas obtenidas en pruebas de tensión bajo estímulo estático y dinámico y de compresión bajo estímulo estático mediante Análisis Dinámico Mecánico (DMA) y finalmente, la caracterización fisicoquímica mediante absorción y ataque químico al composite.

# 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La Figura 3 muestra el procedimiento seguido para llevar a cabo la investigación, desde la revisión bibliográfica, hasta las pruebas involucradas en la caracterización de los composites sintetizados.

Figura 3. Descripción gráfica de la metodología



## **1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

Se consultaron en bases de datos, revistas y artículos científicos, información relacionada con las propiedades fisicoquímicas de los reactivos a utilizar (Anexo A), también, se estableció la ruta de síntesis de los composites de poliuretano con partículas de óxido de grafeno a partir de aceite de ricino comercial, MDI (Diisocianato de Difenilmetano) polimérico y óxido de grafeno con el objetivo de estimar la cantidad de reactivos necesarios para llevar a cabo dicha reacción de polimerización. De igual forma, fue revisada en la literatura la influencia de algunas variables de síntesis y operación en las propiedades mecánicas y viscoelásticas del composite sintetizado.

Paralelamente se consultaron los métodos y pruebas necesarias para la caracterización mecánica y viscoelástica, térmica y fisicoquímica de este tipo de materiales y se adoptaron las especificaciones descritas por la norma ASTM correspondiente a cada prueba que estandariza el procedimiento y determinación de cada una de las propiedades.

## **1.2 ANÁLISIS DEL TIPO DE INTERACCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON LA MATRIZ DE POLIURETANO**

Durante el desarrollo de la síntesis se usaron los siguientes reactivos: aceite de ricino como único polioliol, diisocianato de difenilmetano como prepolímero y óxido de grafeno, las propiedades fisicoquímicas se presentan en el Anexo A. Las cantidades volumétricas de polioliol y diisocianato se determinan según el volumen del producto que se desea obtener mediante la relación NCO:OH (Anexo B).

**1.2.1 Determinar las entalpías de reacción entre los reactivos DSC.** Se tomaron muestras de 10 a 20 mg de los reactantes para ser pasadas por el DSC con el fin de establecer los calores de reacción para cada uno. Luego se llevaron a cabo reacciones in situ de todas las combinaciones para analizar la entalpía de reacción entre ellos (condiciones en Anexo C). Este análisis permite verificar la presencia de la reacción entre los precursores del composite y las condiciones a las cuales ocurre para establecer el protocolo de síntesis del mismo.

### **1.3 ESTUDIO Y DESARROLLO DE LA SÍNTESIS DEL COMPOSITE DE POLIURETANO**

**1.3.1 Descripción del protocolo para la síntesis del composite.** Mediante las entalpías de reacción que se obtuvieron en el DSC se estableció un protocolo para la síntesis del composite sin dejar a un lado el montaje experimental usual que se utiliza en el Grupo de Investigación de Polímeros, establecido experimentalmente por el mismo.

Para el desarrollo de este proyecto se decidió estudiar el efecto de dos variables, la relación NCO:OH entre el polioliol y el diisocianato del poliuretano y la composición de óxido de grafeno presente en la matriz, en la Tabla 1 se muestra el diseño experimental.

Tabla 1. Diseño de experimentos.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Relación molar NCO:OH</b>	<b>Concentración de GO [%p/p]</b>
PU11	1:1	0
PUGO1104	1:1	0,04
PUGO1108	1:1	0,08
PU15	1,5:1	0
PUGO1504	1,5:1	0,04
PUGO1508	1,5:1	0,08

**1.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR).** Con el fin de verificar si la reacción entre el poliuretano y el grafeno se llevó a cabo, se estudian los composites sintetizados a diferentes composiciones mediante el análisis FTIR según el principio de espectroscopía molecular, que identifica los grupos funcionales que componen el composite de poliuretano y comprueba la reacción que se llevó a cabo. Los espectros FTIR se determinan mediante un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR con accesorio de ATR y muestra la transmitancia a un rango de longitud de onda desde  $400\text{ cm}^{-1}$  hasta  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

## **1.4 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN LA MATRIZ DE POLIURETANO**

**1.4.1 Caracterización mecánica y viscoelástica.** El estudio de las propiedades mecánicas y viscoelásticas del composite de poliuretano se realizaron en el equipo DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) serie Q800 TA-instruments ubicado en el laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Las especificaciones del equipo se muestran en el

Anexo D. Para esta investigación se realizan dos tipos de ensayos: compresión bajo estímulo estático y tensión bajo estímulo estático y dinámico.

**1.4.1.1 Ensayo de compresión estática (Método Creep).** Con el fin de establecer el comportamiento del composite ante un esfuerzo de compresión bajo estímulo estático y determinar la respuesta ante dicha deformación, se realizó el ensayo de compresión estática en el DMA con las especificaciones descritas en el Anexo E.

**1.4.1.2 Ensayo de tensión estática.** Con el objeto de estudiar el comportamiento mecánico de los composites de poliuretano, se evalúan propiedades como el módulo de Young, la zona elástica y plástica del material, para ello se someten a una prueba de tensión bajo estímulo estático con las condiciones expuestas en el Anexo F.

**1.4.1.3 Ensayo de tensión dinámica.** Identificar la respuesta viscoelástica del material ante cargas de naturaleza oscilatoria con amplitud y frecuencia definida en función de la temperatura es parte importante de su caracterización, por tal razón, es sometido a un ensayo de tensión dinámica en el DMA siguiendo la norma ASTM D5026-06[15] según las especificaciones enunciadas en el Anexo G.

## 1.4.2 Caracterización fisicoquímica

**1.4.2.1 Absorción de agua y ataque Químico.** Con el propósito de estudiar la conducta del composite sintetizado al ser expuesto a diferentes medios, se lleva a cabo un ensayo de absorción y ataque químico bajo la norma ASTM D543-14[16] y ASTM D570-98[17] en donde se mide el porcentaje de variación de peso de las muestras que se someten al ensayo luego de realizar la inmersión en cada uno de los solventes especificados. Las probetas utilizadas con geometría cilíndrica son inicialmente pesadas para luego ser sumergidas en NaOH, HCl, gasolina, ACPM y agua. El porcentaje de variación de peso se calcula mediante la ecuación (1) descrita en la norma ASTM D570-98.

$$\% \text{Variación peso} = \frac{\text{masa muestra final} - \text{masa muestra inicial}}{\text{masa muestra inicial}} * 100 \quad (1)$$

## 1.4.3 Caracterización térmica

**1.4.3.1 Calorimetría diferencial de barrido DSC.** Una de las propiedades más importantes que define a un polímero es la temperatura de transición vítrea ya que está directamente relacionada con las propiedades mecánicas que el polímero presenta cuando es expuesto a diferentes temperaturas. Para determinarla, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (en inglés DSC) mediante el equipo de la marca TA Instruments serie DISCOVERY con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde -90 °C hasta 400 °C, las condiciones del método se encuentran en el Anexo H.

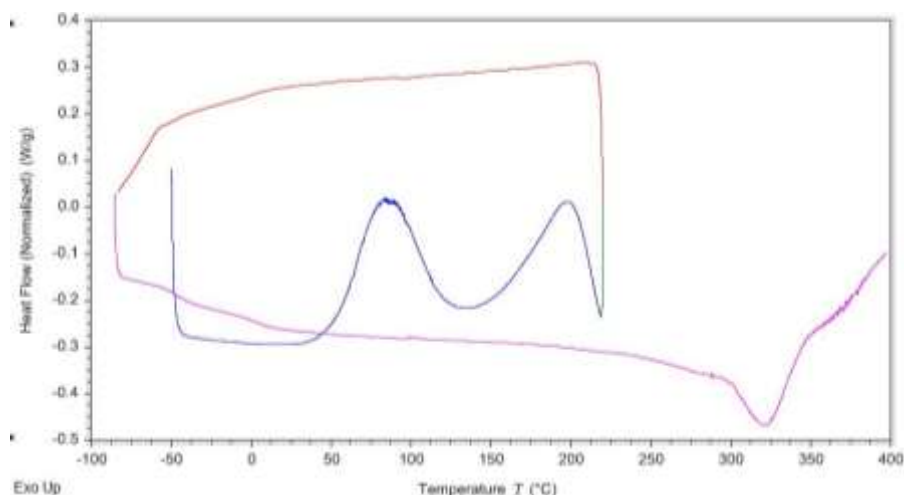
**1.4.4 Análisis termogravimétrico TGA.** Para determinar la estabilidad térmica del composite se realiza el estudio de la pérdida de peso del mismo, mediante un análisis termogravimétrico utilizando una termobalanza TA Instruments Discovery 5500 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 30 °C hasta 700 °C y flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1 ANÁLISIS DEL TIPO DE INTERACCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON LA MATRIZ DE POLIURETANO

#### 2.1.1 Determinar las entalpías de reacción entre los reactivos DSC.

Figura 4. Termograma de calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a Aceite de Ricino, Óxido de Grafeno y MDI.



Se verificó que la reacción de polimerización entre el aceite de ricino y MDI ocurre a 70 °C (Figura I.4). Además, se encontró que la reacción entre MDI y óxido de grafeno se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 200 °C (Figura I.5). Finalmente, la reacción entre los 3 reactivos que se muestra en la Figura 4 corroboró las condiciones de reacción encontradas en los termogramas correspondientes al aceite de ricino y MDI a 70°C y del óxido de grafeno y el MDI en aproximadamente 200°C. Por tal razón se establece que la temperatura de reacción entre la matriz de poliuretano y óxido de grafeno es de 180°C.

## **2.2 ESTUDIO Y DESARROLLO DE LA SÍNTESIS DEL COMPOSITE DE POLIURETANO**

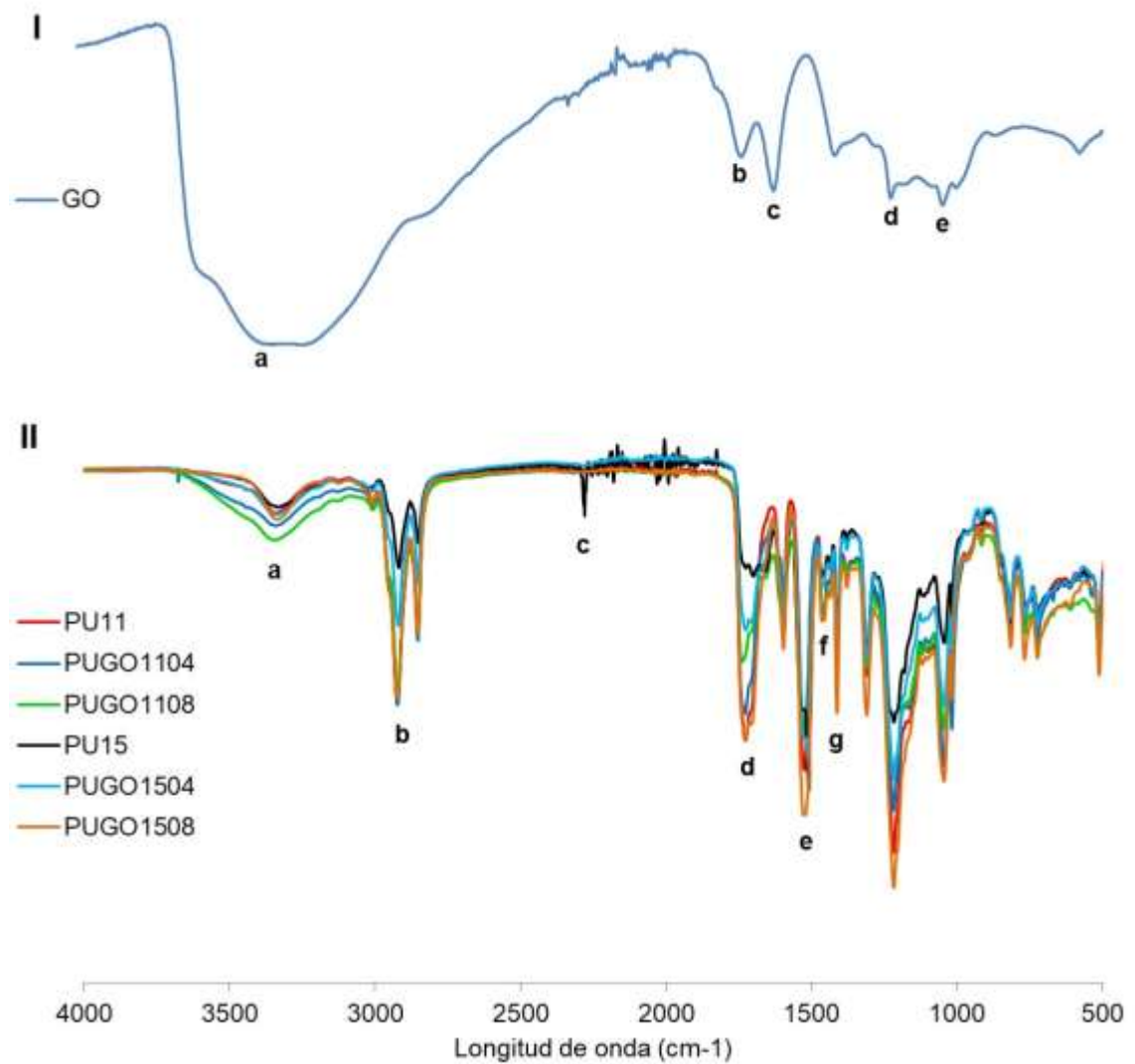
**2.2.1 Descripción del protocolo para la síntesis del composite.** El proceso inicia con el pretratamiento del poliol con el fin de retirar la humedad que posteriormente podría causar burbujas e imperfecciones en el material. Para el proceso de síntesis se requiere un montaje experimental mostrado en el Anexo D. Inicialmente, el aceite de ricino junto con el óxido de grafeno son pretratados en un reactor de 250 ml que se dispone en una plancha de calentamiento con temperatura y agitación magnética de 70 °C y 750 rpm respectivamente, el reactor es sellado y conectado a una bomba de vacío de 80 mbar de presión, este proceso se lleva a cabo durante 60 minutos. Luego, al reactor es agregado el MDI para iniciar la formación de grupos uretanos, reacción que se lleva a cabo durante 2 minutos para finalmente verter el contenido en moldes de silicona precalentada durante 10 minutos en un horno a 80 °C.

El proceso de curado se realiza a temperatura ambiente a 27 °C durante 30 minutos y se lleva a un horno con una rampa de calentamiento de 2°C/min de 30°C a 180°C, donde se mantiene a 180 °C durante 30 minutos e inmediatamente se deja enfriar hasta 80 °C para finalmente realizar el post curado a 80 °C durante 2 días. Más especificaciones del proceso en el Anexo J.

**2.2.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR).** En el espectro infrarrojo (figura 5.1) es posible evidenciar 5 bandas de absorción características de grupos funcionales más encontrados en la estructura molecular del óxido de grafeno que corresponden a: a. grupo hidroxilo (OH) en 3373 cm<sup>-1</sup>, b. enlace carboxílico (C=O) 1723 cm<sup>-1</sup>, c. el enlace de la celda hexagonal de GO

(C=C) en  $1630\text{ cm}^{-1}$ , en d. el enlace del grupo epoxi (C-O-C) en  $1224\text{ cm}^{-1}$  y e. corresponde al enlace (C-O) en  $1050\text{ cm}^{-1}$ [11].

Figura 5. Espectros FTIR del óxido de grafeno (I) y del composite sintetizado (II)



Se realizó el análisis de FTIR después de curado el material (figura 5.II) y como picos importantes, se observó: en a. el grupo amino secundario (NH) a  $3349\text{ cm}^{-1}$ , característico del grupo funcional uretano, sin embargo el pico tiende a ser

solapado en PU1104 y PU1108 debido a que hay presencia de los grupos hidroxilo del óxido de grafeno en  $3373\text{ cm}^{-1}$ , se observa mayor solapamiento en PU1108 debido a que hay mayor cantidad de óxido de grafeno y por lo tanto mayor cantidad de grupos hidroxilo, de lo cual se puede suponer que este composite no tiene una cantidad de MDI suficiente para reaccionar con los grupos OH del aceite de ricino y del óxido de grafeno ya que están bajo la relación NCO:OH 1:1. Sin embargo para los composites con relación NCO:OH 1,5:1 es diferente, ya que se observa que el pico de la amina no tiene solapamiento debido a la ausencia de grupos OH libres, por lo que se presume que reaccionaron completamente.

Además, la variación que se muestra en la intensidad de los picos es proporcional con el aumento de la composición del óxido en el composite. Por otro lado, se tiene en **c.** el grupo funcional isocianato a  $2279\text{ cm}^{-1}$  que es un claro indicativo de la reacción de poliuretano, en PU15 se observa un pico ya que existe MDI en exceso, en cambio en PUGO1504 y PUGO1508 es notable la desaparición de este pico afirmando la reacción con los grupos OH tanto del aceite de ricino como del óxido de grafeno. En **d.** se observan dos picos  $1725\text{ cm}^{-1}$  y  $1730\text{ cm}^{-1}$ , el de menor longitud de onda es el carbonil amina del uretano (**-NH-CO-O**) y el otro representa a los carbonilos que no crean puentes de hidrógeno [12]. En el rango **b.** de  $2924$  a  $2853\text{ cm}^{-1}$  se encuentra los estiramientos del grupo **-CH-**, en **e.** los grupos  $\text{CH}_2$  a  $1596\text{ cm}^{-1}$  y en **g.** a  $1412\text{ cm}^{-1}$ , característico de los anillos de isocianato. Por último, en **f.** se encuentran los enlaces C-N en  $1522\text{ cm}^{-1}$  que confirman la presencia de enlaces uretano, los cuales aumentan el contenido de segmento duro en los materiales[13][14].

## 2.3 ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN LA MATRIZ DE POLIURETANO

### 2.3.1 Caracterización mecánica y viscoelástica

**2.3.1.1 Ensayo de compresión (Método Creep) estática.** Como se observa en la Tabla 2 la adición de la partícula de óxido de grafeno en el composite PUGO1104 aumenta la capacidad de recuperación del material después de haber sido deformado, en comparación con el blanco PU11 en aproximadamente un 2%, esto se debe a que hay más regiones flexibles en el polímero, y estas son las que permiten la compresión del polímero y su recuperación. Mientras que el composite PUGO1108 no muestra cambio alguno respecto al blanco debido a que, con esta concentración de óxido de grafeno en la matriz, no hay distribución uniforme de la partícula dentro de la misma.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los composites bajo ensayo de compresión estática

Muestra	Deformación inicial %	Deformación final %	Porcentaje de recuperación
PU11	5,02	0,23	95,37
PUGO1104	6,45	0,19	97,10
PUGO1108	7,10	0,29	95,85
PU15	6,26	0,48	92,34
PUGO1504	5,18	0,53	89,69
PUGO1508	5,52	0,44	92,04

Por otra parte, las muestras preparadas con la relación NCO:OH 1,5:1 disminuyen su porcentaje de recuperación ya que la relación segmento duro y blando es alterada, y se encuentra mayor segmento duro proporcionado tanto por isocianato como por el óxido de grafeno el cual consiste en una molécula cíclica con grupos funcionales hidroxilos, epóxidos y carboxílicos[18] que, al estar presente en la matriz del composite, genera un aumento en los segmentos rígidos del material disminuyendo su elasticidad y por lo tanto su capacidad de recuperación[19] (Anexo K).

### 2.3.1.2 Ensayo de tensión estática

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los composites bajo ensayo de tensión estática

<b>Muestra</b>	<b>Módulo de Young MPa</b>	<b>Esfuerzo último MPa</b>	<b>Límite elástico MPa</b>
PU11	3,70	0,444	0,0051
PU1104	4,92	0,681	0,0101
PU1108	4,26	0,554	0,0068
PU15	15,10	-	0,0810
PU1504	20,01	-	0,1262
PU1508	9,68	-	0,0323

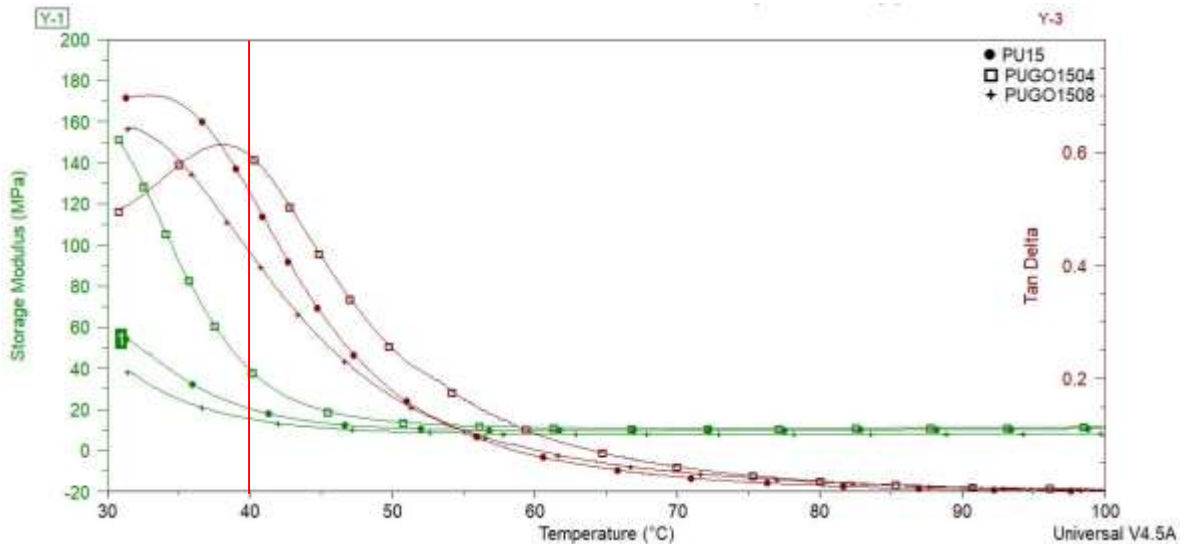
El ensayo de tensión estática determinó el comportamiento de las muestras sintetizadas frente a estímulos de tensión (Anexo L). La Tabla 3 muestra como la adición de óxido de grafeno al polímero, aumenta los valores correspondientes al módulo de elasticidad y límite elástico de los composites sintetizados, propiedades ligadas, la rigidez del material. Además, analizando las muestras de relación

NCO:OH 1:1 y 1,5:1 por separado, se observa que la rigidez del material crece cuando la concentración de óxido de grafeno es de 0,04% en peso y disminuye cuando esta aumenta a 0,08%, corroborando nuevamente que esta cantidad es muy alta para ser dispersada homogéneamente en la matriz de poliuretano, ocasionando que estas propiedades decaigan; así mismo, evaluando el máximo esfuerzo al que puede ser sometido el material antes de llegar a la rotura, se observó que para las muestras de relación NCO:OH 1:1 este valor aumenta al agregar óxido de grafeno (PUGO1104), pero guarda la misma tendencia cuando se llega a la concentración de 0,08% en peso, sin embargo, el composite sigue mostrando óptimos resultados respecto al polímero base PU11.

Finalmente, las muestras con relación NCO:OH 1,5:1 no presentan esfuerzo último debido a la rigidez que le proporciona el refuerzo a la matriz. Además, los grupos isocianato en exceso que no reaccionan con los grupos hidroxilo del polioliol y del óxido de grafeno, tienden a reaccionar con la humedad del ambiente dando paso a grupos amino y produciendo ureas que aumentan la densidad de entrecruzamiento y por ende la rigidez del material[20].

**2.3.1.3 Ensayo de tensión dinámica.** La caracterización viscoelástica de los composites sintetizados se realizó mediante un ensayo térmico en el DMA (Anexo M).

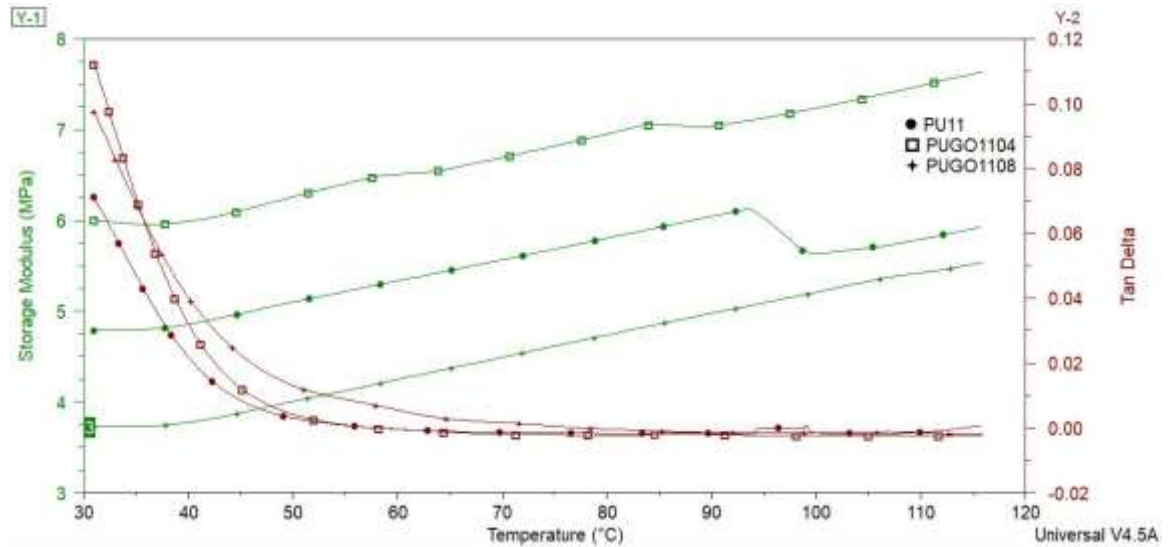
Figura 6. Módulo de almacenamiento y Tan Delta para los composites sintetizados relación NCO:OH 1,5:1



En la Figura 6 a temperatura de 40 °C se observa un aumento en el módulo de almacenamiento para la muestra PUGO1504 en comparación con el polímero base PU15, se infiere que a esta temperatura el material presenta características rígidas superiores, comportamiento que se corrobora a partir del módulo de elasticidad determinado en la prueba de tensión estática. Además, el máximo valor para la relación Tan Delta en la muestra PUGO1504, se encuentra a una temperatura de 38 °C, la cual es superior a las otras 2 muestras; lo que quiere decir que la concentración de 0,04% en peso de óxido de grafeno en la matriz aumenta la capacidad de soportar esfuerzos externos antes de deformarse de manera plástica.

Por otra parte, con los resultados mecánicos se verifica que una cantidad de 0,08% de óxido de grafeno en la matriz de poliuretano disminuye las propiedades mecánicas del material lo que quiere decir que hay exceso del relleno.

Figura 7. Módulo de almacenamiento y Tan Delta para los composites sintetizados relación NCO:OH 1:1



En la Figura 7 se observa que el módulo de almacenamiento para las muestras sintetizadas con relación NCO:OH 1:1 aumenta de manera proporcional con la temperatura, este fenómeno se identifica como un comportamiento elástico y frágil del material, lo que indica que los composites con relación NCO:OH 1,5:1 son más tenaces, ya que su relación segmento duro y blando es mayor que los de relación NCO:OH 1:1, esto es debido a que los segmentos duros proporcionan estabilidad estructural a la matriz cuando es sometida a esfuerzos y aumentan la capacidad de almacenar energía sin sufrir grandes deformaciones.

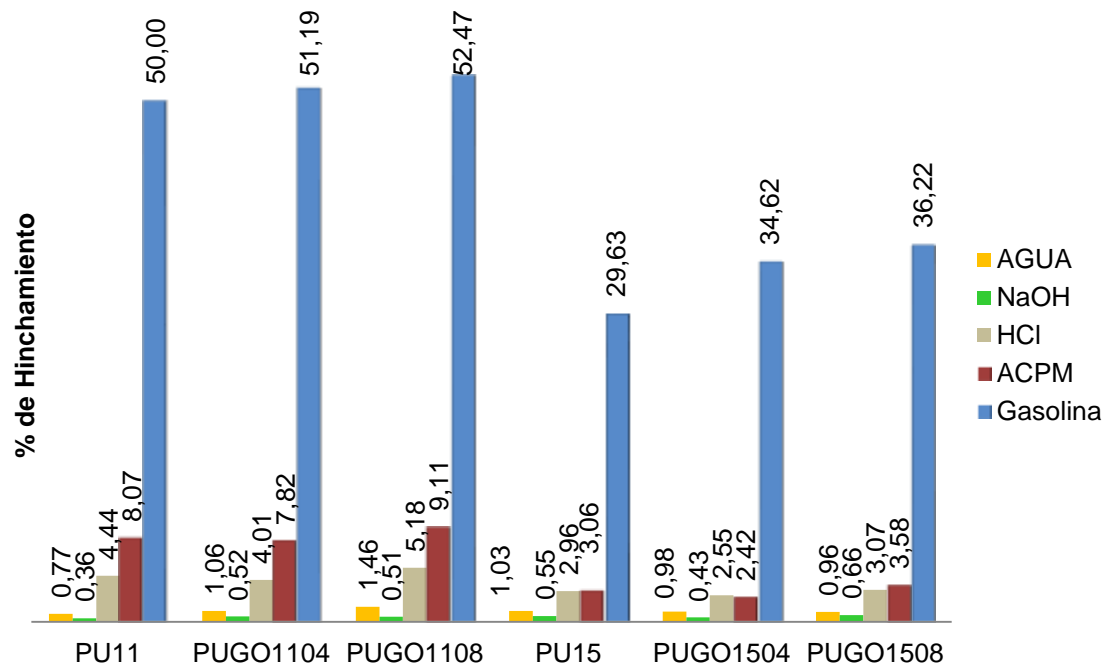
Por otra parte, el composite PUGO1104, es menos frágil que el blanco PU11 gracias a la adición de óxido de grafeno, mientras que el composite PUGO1108 sigue demostrando disminución en sus propiedades mecánicas por el exceso de relleno.

### 2.3.2 Caracterización fisicoquímica

Los resultados de la prueba de absorción y ataque químico realizados se muestran en la Figura 8.

Tanto los composites como los blancos, son altamente afectados frente a los solventes apolares como lo son la gasolina y el ACPM pero se observa un mayor porcentaje de absorción con la gasolina ya que tiene un tamaño de molécula menor lo cual le permite difundirse mejor entre las cadenas del polímero [21] lo cual genera defectos localizados y genera múltiples fracturas en toda la probeta.

Figura 8. Porcentaje de hinchamiento y absorción de los composites



Para el ACPM el máximo porcentaje de absorción es de aproximadamente 10% aunque sea también apolar, este tiene un tamaño molecular mayor, por lo tanto, disminuye la difusión en la matriz del polímero. Por otro lado, al entrar en contacto el composite con el ácido clorhídrico se torna de color oscuro y muestra desgaste en la superficie (Anexo N); así que el composite no es apto para usar en presencia tanto de la gasolina como del ácido clorhídrico.

Por otra parte, se tiene el agua y la base (NaOH) en las cuales el porcentaje de absorción es menor al 2% debido a que el poliuretano no es soluble en ellos, así que absorbe tan solo una pequeña cantidad y además no ocurre ataque químico, por lo tanto, el composite puede ser expuesto a estos solventes sin que se vea afectado significativamente.

### **2.3.3 Caracterización térmica**

**2.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido DSC.** La transición vítrea se produce como un aumento de paso en la capacidad de calor ( $C_p$ ) de la muestra durante el calentamiento, lo que se debe a una mejora del movimiento molecular en el polímero[22] así que cuando la temperatura a la cual se trabaja es superior y es flexionado el material, las moléculas, que ya están en movimiento, no tendrán problemas en moverse para aliviar la tensión que se ejerce sobre ellas. Las gráficas de las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los composites aparecen en el Anexo O.

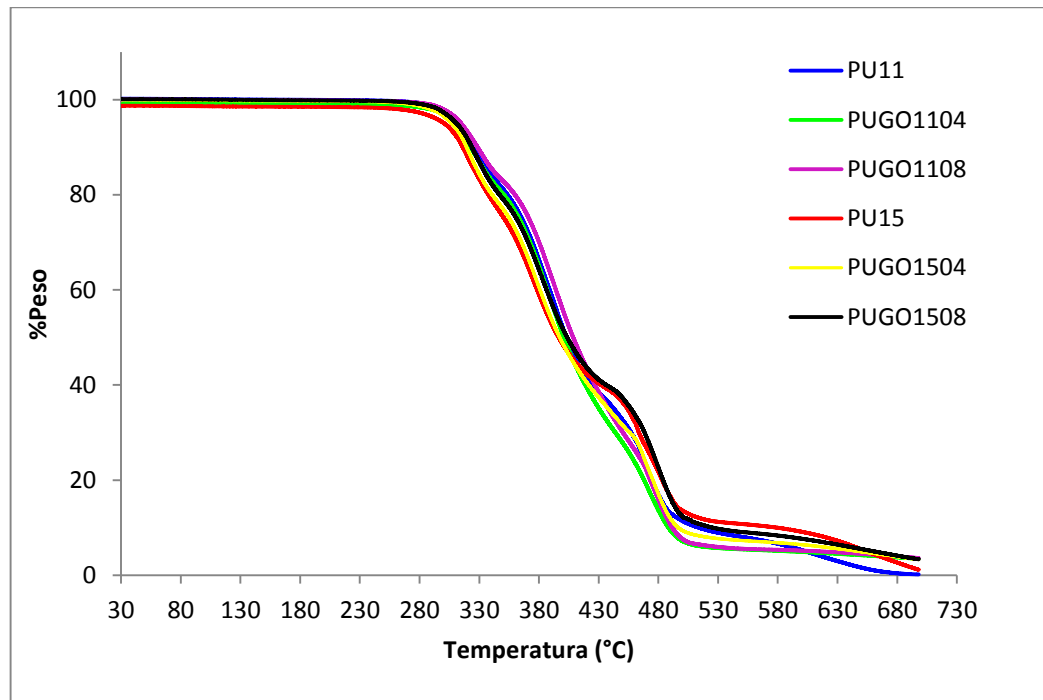
Tabla 4. Análisis DSC, Temperatura de transición vítrea de los composites.

Muestra	Tg (°C)
PU11	-4,56
PUGO1104	-2,88
PUGO1108	-7,48
PU15	9,62
PUGO1504	16,39
PUGO1508	11,57

Según los datos enunciados en la tabla 4 las temperaturas de transición vítrea de los composites a los cuales se agregaron oxido de grafeno PUGO1104 y PUGO1504 aumentaron en comparación con los blancos, lo cual es una mejora notable ya que si son sometidos a esfuerzos y temperaturas altas no se rompen con gran facilidad. El aumento en la Tg atribuye a que el segmento duro se dispersó en los microdomínios de segmento blando, por lo tanto, mayor grado de reticulación, enredos y estabilidad térmica mejorada[23]. Por el contrario, los composites PUGO1108 y PUGO1508, contienen más concentración de óxido de grafeno del que puede soportar la matriz de poliuretano, por ende, se satura y en lugar de mejorar sus propiedades, las disminuye.

**2.3.3.2 Análisis termogravimétrico TGA.** En la figura 9 se muestra el porcentaje de pérdida de peso de cada uno de los composites respecto a la temperatura donde se evidencia que ocurre en tres etapas.

Figura 9. Porcentaje de pérdida de peso de los composites respecto a la temperatura



Usualmente, a una baja velocidad de calentamiento, el proceso de degradación da lugar a curvas de pérdida de peso diferencial con varios picos, lo que indica la complejidad de la degradación y los picos corresponden a las temperaturas donde hay máximo porcentaje de pérdida de peso en la etapa correspondiente[12] en la tabla 5 se encuentra la máxima pérdida de peso en cada una de las etapas.

En la primera etapa de 250 a 320 °C la pérdida corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de higuierilla, en la segunda etapa ocurre una pérdida de peso aproximada del 40% corresponde al rompimiento de los enlaces uretano de los segmentos duros y la tercera etapa de degradación se relaciona con la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (cadenas de triglicéridos de ácidos grasos del aceite de higuierilla)[24][25].

Tabla 5. Porcentaje de pérdida de peso por etapas de los composites

Muestra	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3
PU11	314,21 °C	392,51 °C	475,81 °C
	5,73%	42,52%	80,67%
PUGO1104	325,83 °C	393,21 °C	468,38 °C
	19,28%	44,71%	80,16
PUGO1108	319,14 °C	375,92 °C	466,09 °C
	6,41%	27,38%	75,99%
PU15	317,24 °C	373,826 °C	473,83 °C
	6,99%	31,78%	73,31%
PUGO1504	326,42 °C	376,51 °C	477,23 °C
	15,05%	38,80%	76,78%
PUGO1508	306,71 °C	361,47 °C	459,06 °C
	4,97%	27,83%	70,81%

Se observa que la primera temperatura de descomposición de los blancos PU15 y PU11 es la más baja, mientras que la de PUGO1104 y PUGO1504 es casi la misma, indicando que la resistencia térmica de los blancos es menor que los composites PUGO1104 y PUGO1504; éstos últimos muestran mayor estabilidad térmica debido a que el óxido de grafeno presente en la matriz contiene celdas cíclicas hexagonales[26]. En la segunda etapa y la tercera se observa que para los composites PUGO1108 y PUGO1508 se tienen valores de temperatura menores, lo que quiere decir que contienen mayor cantidad de segmento duro.

En la Figura 9 se observa que para los polímeros PU11 y PU15 hay una pérdida de peso total en aproximadamente 700°C lo que no sucede en los composites debido a la presencia del óxido de grafeno que debe llegar a temperaturas

mayores a 800°C para que se desorban los grupos más estables, posiblemente epoxis aislados y carbonilos que pueden formarse a partir de dos grupos epoxidos[18].

### 3. CONCLUSIONES

Se determinó el protocolo de la ruta de obtención del composite y se comprobó que existe una interacción química entre la matriz de poliuretano y el óxido de grafeno.

La presencia de la partícula de óxido de grafeno en la matriz del polímero aumenta la estabilidad térmica y el módulo de Young, lo cual se ve reflejado en la rigidez del material. En la matriz existe un límite de concentración de relleno que, al sobrepasarlo, tanto las propiedades mecánicas como térmicas del material se ven afectadas de manera negativa. Así mismo, el composite con la adición de óxido de grafeno no es apto para ser expuesto a gasolina, HCl y ACPM porque se observa mayor absorción del solvente y daño estructural. Además, los polímeros sintetizados con relación NCO:OH 1,5:1, presentan propiedades mecánicas y térmicas superiores a los sintetizados con relación NCO:OH 1:1.

Finalmente, a partir de la caracterización de los composites, se obtuvo que la concentración óptima de óxido de grafeno en la matriz del polímero es de 0,04% en peso ya que mejora las propiedades térmicas y mecánicas del material, tanto para los composites sintetizados con relación NCO:OH 1:1 como NCO:OH 1,5:1.

#### **4. RECOMENDACIONES**

En este trabajo se estudiaron dos concentraciones de óxido de grafeno en la matriz de poliuretano en las cuales observamos que existe un límite para el protocolo de síntesis que se estableció, así que se podría estudiar otra ruta de obtención del composite con el fin de mejorar aún más las propiedades estudiadas.

Debido a que los estudios realizados en este trabajo fueron enfocados netamente en la búsqueda del mejoramiento de las propiedades del poliuretano se recomienda realizar la búsqueda de las posibles aplicaciones industriales en los cuales pueden servir estos materiales según los resultados obtenidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] YEGANEH, Hamid; REZA MEHDIZADEH, Mohammad. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. En: European Polymer Journal. Junio, 2004. Vol. 40, No. 6, p. 1233-1238.

[2] POKHAREL, Pashupati, *et al.* Effects of functional groups on the graphene sheet for improving the thermomechanical properties of polyurethane nanocomposites. En: Composites Part B: Engineering. Septiembre, 2015, Vol. 78, p. 192-201.

[3] KIM, Jin Tae, *et al.* Synthesis and properties of near IR induced self-healable polyurethane/graphene nanocomposites. En: European Polymer Journal. Diciembre, 2013, Vol. 49, No. 12, p. 3889-3896.

[4] GIL PILONIETA, Angélica M.; JARAMILLO I, Franklin; CRUZ RIAÑO, Luis Javier. POLIURETANOS DEGRADABLES A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA. En: Scientia Et Technica. Septiembre, 2007, Vol. 13, No. 36, p. 1-6.

[5] OMONOV, Tolibjon; KHARRAZ, Ereddad; CURTIS, Jonathan M. Camelina (Camelina Sativa) oil polyols as an alternative to Castor oil. En: Industrial Crops and Products. Junio, 2017, Vol. 107 p. 378-385.

[6] LONESCOU, Mihail, *et al.* Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. En: European Polymer Journal. Noviembre, 2016, Vol. 84, p. 736-749.

[7] LEE, Changgu, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. En: SCIENCE. Julio, 2008, Vol. 321, No. 5887, p. 385- 388.

[8] STANKOVICH, Sasha, *et al.* Graphene based composite materials. En: Nature. Julio, 2006, Vol. 442, p. 282- 286.

[9] KHAN, Umar, *et al.* Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. En: Carbon. Noviembre, 2010, Vol. 48, No. 14, p. 4035- 4041

[10] LERF, Anton; *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited. En: The Journal of Physical Chemistry B. Mayo, 1998, Vol. 102, No. 23, p. 4477-4482.

[11] ASTM, International. Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension. D5026-96. United States of America, 2014, p. 4.

[12] ASTM, International. Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. D543-14, United States of America, 2014, p. 3-4.

[13] ASTM, International. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM D570-98 United States of America, 2014, p. 3-4.

[14] SALEEM, Hareema; HANEEF, ABBASI, Hina Y. Synthesis Route of Reduced Graphene Oxide Via Thermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Oxide. En: Materials Chemistry and Physics. Octubre, 2017, Vol. 204, p. 9-10.

[15] CIFUENTE CANTE, Lorena Catherine; SEGURA SILVA, Leidy Lorena. Síntesis y caracterización de poliuretanos usando como poliol aceite de ricino, glicerol y poliglicerol. Trabajo de grado para optar por título de ingeniero químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2016. 28-33p.

[16] CORCUERA, M.A, *et al.* Microestructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. En: Polymer degradation and stability. Noviembre, 2010, Vol. 95, No. 11, p. 2175-2184.

[17] PISZCZYK, Tukasz, *et al.* Rigid polyurethane foams from a polyglycerol based polyol. En: European Polymer Journal. Agosto, 2014, Vol. 57, p. 143-150.

[18] GARCÍA MARTINEZ, Vanessa. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Tesis de Magíster en ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. Universidad de Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2013, 10-17p.

[19] PRISACARIU, Cristina. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. Springer Wien, New York, 2011 p. 35-46 ISBN 978-3-7091-0513-9.

[20] PATEL, Hemul V; RAVAL, Jignesh P.; PATEL, Pradip S. Soya Based Polyurethane: Dynamic Mechanical Characterization. En: Polymers from Renewable Resources. 2010, Vol. 1, No. 1, p. 57.

[21] BELTRAN RICO, Maribel; MARCILLA GOMIS, Antonio. Tecnología de polímeros: Procesando propiedades, San Vicente, Universidad de Alicante servicio de publicaciones, 2012. p.25. ISBN 9788497172325.

[22] HATAKEYAMA, T; QUINN, F. X. Thermal analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science. England. John Wiley and Sons,1999, p 91. ISBN 978-0-471-98362-0.

[23] ZHOU, Xing, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersion from glycolized products of waste polyethylene terephthalate used as soft and hard segment. En: International Journal of Adhesion and Adhesives. Abril, 2017, Vol. 74, p. 49-56.

[24] VALERO, Manuel F; DÍAZ, Luis E. Polyurethane networks from pentaerythritol modified castor oil and lysine polyisocyanates: synthesis, mechanical, and thermal properties and in vitro degradation. En: Química Nova. Enero, 2014, Vol. 37, No. 9, p. 1441-1445.

[25] SOMANI, Keyur, *et al.* Castor oil based polyurethane adhesives for wood to wood bonding. En: International Journal of Adhesion and Adhesives. 2003, Vol. 23, No. 4, p. 269-275.

[26] ROY, P. K, *et al.* Tertiary recycling of poly (ethylene terephthalate) wastes for production of polyurethane polyisocyanurate foams. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Diciembre, 2013, Vol. 1, No. 4, p. 1062-1069.

## BIBLIOGRAFÍA

ASTM, International. Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents. D543-14, United States of America, 2014, p. 3-4.

ASTM, International. Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension. D5026-96. United States of America, 2014. p. 4.

ASTM, International. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM D570-98 United States of America, 2014, p. 3-4.

BELTRAN RICO, Maribel; MARCILLA GOMIS, Antonio. Tecnología de polímeros: Procesando propiedades, San Vicente, Universidad de Alicante servicio de publicaciones, 2012. p.25. ISBN 9788497172325.

CIFUENTE CANTE, Lorena Catherine; SEGURA SILVA, Leidy Lorena. Síntesis y caracterización de poliuretanos usando como poliol aceite de ricino, glicerol y poliglicerol. Trabajo de grado para optar por título de ingeniero químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2016. 28-33p.

CORCUERA, M.A, *et al.* Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. En: Polymer degradation and stability. Noviembre, 2010, Vol. 95, No. 11, p. 2175-2184.

GARCÍA MARTINEZ, Vanessa. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Tesis de Magíster en ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. Universidad de Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2013, 10-17p.

GIL PILONIETA, Angélica M.; JARAMILLO I, Franklin; CRUZ RIAÑO, Luis Javier. POLIURETANOS DEGRADABLES A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA. En: Scientia Et Technica. Septiembre, 2007, Vol. 13, No. 36, p. 1-6.

HATAKEYAMA, T; QUINN, F. X. Thermal analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science. England. John Wiley & Sons, 1999, p 91. ISBN 978-0-471-98362-0.

KHAN, Umar, *et al.* Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. En: Carbon. Noviembre, 2010, Vol. 48, No. 14, p. 4035- 4041

KIM, Jin Tae, *et al.* Synthesis and properties of near IR induced self-healable polyurethane/graphene nanocomposites. En: European Polymer Journal. Diciembre, 2013, Vol. 49, No. 12, p. 3889-3896.

LEE, Changgu, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. En: SCIENCE. Julio, 2008, Vol. 321, No. 5887, p. 385-388.

LERF, Anton; *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited. En: The Journal of Physical Chemistry B. Mayo, 1998, Vol. 102, No. 23, p. 4477-4482.

LONESCOU, Mihail, *et al.* Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. En: European Polymer Journal. Noviembre, 2016, Vol. 84, p. 736-749.

OMONOV, Tolibjon; KHARRAZ, Ereddad; CURTIS, Jonathan M. Camelina (Camelina Sativa) oil polyols as an alternative to Castor oil. En: Industrial Crops and Products. Junio, 2017, Vol. 107 p. 378-385.

PATEL, Hemul V; RAVAL, Jignesh P.; PATEL, Pradip S. Soya Based Polyurethane: Dynamic Mechanical Characterization. En: Polymers from Renewable Resources. 2010, Vol. 1, No. 1, p. 57

PISZCZYK, Tuzasz, *et al.* Rigid polyurethane foams from a polyglycerol based polyol. En: European polymer journal. Agosto, 2014, Vol. 57, p. 143-150.

POKHAREL, Pashupati, *et al.* Effects of functional groups on the graphene sheet for improving the thermomechanical properties of polyurethane nanocomposites. En: Composites Part B: Engineering. Septiembre, 2015, Vol. 78, p. 192-201.

PRISACARIU, Cristina. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. Springer Wien, New York, 2011 p. 35-46 ISBN 978-3-7091-0513-9.

ROY, P. K, *et al.* Tertiary recycling of poly (ethylene terephthalate) wastes for production of polyurethane–polyisocyanurate foams. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Diciembre, 2013, Vol. 1, No. 4, p. 1062-1069.

SALEEM, Hareema; HANEEF, ABBASI, Hina Y. Synthesis Route of Reduced Graphene Oxide Via Thermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Oxide. En: Materials Chemistry and Physics. Octubre, 2017, Vol. 204, p. 9-10.

SOMANI, Keyur, *et al.* Castor oil based polyurethane adhesives for wood to wood bonding. En: International Journal of Adhesion and Adhesives. 2003, Vol. 23, No. 4, p. 269-275.

STANKOVICH, Sasha, *et al.* Graphene based composite materials. En: Nature. Julio, 2006. Vol. 442, p. 282- 286.

VALERO, Manuel F; DÍAZ, Luis E. Polyurethane networks from pentaerythritol modified castor oil and lysine polyisocyanates: synthesis, mechanical, and thermal properties and in vitro degradation. En: Química Nova. Enero, 2014, Vol. 37, No. 9, p. 1441-1445.

YEGANEH, Hamid; REZA MEHDIZADEH, Mohammad. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. En: European Polymer Journal. Junio, 2004. Vol. 40, No. 6, p. 1233-1238.

ZHOU, Xing, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersion from glycolized products of waste polyethylene terephthalate used as soft and hard segment. En: International Journal of Adhesion and Adhesives. Abril, 2017, Vol. 74, p. 49-56.

## ANEXOS

### Anexo A. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos

Tabla A.1. Propiedades fisicoquímicas del Aceite de Ricino

<b>Aceite de Ricino (Laboratorios León) Grado USP</b>	
Índice de Hidroxilo (mg KOH/mg aceite)	160
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	968
Punto de degradación (°C)	300
Punto de inflamación (°C)	255 – 300
Solubilidad en agua	Insoluble

Tabla A.2. Propiedades fisicoquímicas del Diisocianato de Difenilmetano (MDI)

<b>Rubinate 5005 MDI (Laboratorios HUNSTMAN)</b>	
Funcionalidad aproximada	2,7
Peso equivalente	133
Peso molecular promedio	340
Viscosidad a 25 °C (cPs)	170-250
Gravedad específica (25 °C)	1,23
Punto de inflamación (°C)	218
Punto de degradación (°C)	310

Tabla A.3. Propiedades fisicoquímicas del Óxido de Grafeno

Óxido de Grafeno 12 horas de oxidación Laboratorio LEAM Parque Tecnológico Guatiguará (UIS)	
Apariencia	Polvo negro
Estado físico	Sólido
Olor	Inodoro
Temperatura de inflamación	No disponible
Temperatura de ignición	No disponible
Solubilidad en agua	Moderada
Toxicidad	No
Irritabilidad	Si

## Anexo B. Calculo de las cantidades estequiométricas de poliol y MDI

Mediante estudios previos realizados por el Grupo de Investigación en Polímeros GIP de la UIS, se realizaron cálculos para determinar la cantidad de reactivos a utilizar en base a la funcionalidad del poliol.

En primera instancia se desea calcular la relación estequiométrica NCO/OH. Para dicho cálculo, se determina la cantidad de moles del grupo Hidroxilo OH proporcionados por el poliol. Donde IH se refiere al índice de hidroxilo del poliol, que según el Anexo A es 160 mg KOH/g aceite.

$$\text{moles de OH} = \frac{g \text{ de poliol} \times IH \left( mg \text{ de } \frac{KOH}{g \text{ de poliol}} \right)}{1.000 \times 56,1 g \text{ de } \frac{KOH}{mol}}$$

Además, se calcula la cantidad de moles de grupo Isocianato NCO aportador por el MDI. Donde PM es el peso molecular del isocianato, que según el Anexo A es de 340 g/mol y su funcionalidad es aproximadamente 2,7.

$$\text{moles de NCO} = \frac{g \text{ de isocianato} \times \text{funcionalidad}}{PM \left( \frac{g}{mol} \right)}$$

### **Anexo C. Condiciones de operación para pruebas in situ mediante Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Por medio del equipo DSC del Grupo de Investigación en Polímeros GIP se llevó a cabo una serie de reacciones in situ para verificar la interacción química entre ellos. El análisis se realizó para las muestras mostradas en la Tabla C.1.

Tabla C.1. Muestras In Situ para Análisis DSC

Muestras
Aceite de Ricino
MDI
Óxido de grafeno
Aceite de Ricino-Óxido de Grafeno
Aceite de Ricino – MDI
MDI – Óxido de Grafeno
Aceite de Ricino - MDI – Óxido de Grafeno

Tabla C.2. Condiciones de operación DSC empleado para las reacciones in situ

Condiciones de operación	
Flujo de Nitrógeno	10 ml/min
Estabilización	25 °C
Rampa de calentamiento	10 °C/min
Estabilización	500 °C
Flujo de Nitrógeno	0 ml/min

## Anexo D. Especificaciones del equipo Dynamic Mechanical Analyzer DMA Q800 TA Instruments

El equipo DMA Q800 es el equipo para análisis mecánico ubicado en el GIP en la sede Tecnológica de Guatiguará de la UIS. Este equipo cuenta con las especificaciones mostradas en la Tabla D.1.

Tabla D.1. Especificaciones del DMA Q800 por TA Instruments.

Condiciones de operación	
Fuerza máxima	18 N
Fuerza mínima	0,0001 N
Resolución de la fuerza	0,00001 N
Resolución de deformación	1 nanómetro
Rango del módulo	103 a $3 \times 10^{12}$ Pa
Precisión del módulo	1%
Sensibilidad Tan A	0,0001
Resolución Tan A	0,00001
Rango de frecuencia	0,01 a 200 Hz
Rango de deformación dinámica de la muestra	t de 0,5 a 10,000 pm
Rango de temperatura	-150 °C a 600 °C
Velocidad de calentamiento	0,1 a 20 °C/min
Velocidad de enfriamiento	0,1 a 10 °C/min
Estabilidad isotérmica	0,1 °C
Superposición tiempo/temperatura	Sí
Cuenta con clamps intercambiables para ensayos de tensión, compresión, 3 point bending. Puede utilizarse con muestras granuladas sólidas, películas, fibras, geles y líquidos viscosos.	

## Anexo E. Condiciones de operación para prueba de compresión estática en equipo DMA

Para el ensayo de compresión estática, se realizó el ensayo Controlled Force bajo las especificaciones de la Tabla E.1. para establecer la fuerza usada al material.

Tabla E.1. Condiciones de operación para DMA en prueba de Controlled Force

Condiciones de operación	
Isotherma	30 °C
Soak time	5 min
Force ramp rate	3 N/min
Oper forcé limit	18 N

Bajo este ensayo se determinó la carga dinámica a utilizar en el ensayo de compresión estática para los composites. El método es el mostrado en la Tabla E.2.

Tabla E.2. Condiciones de operación DMA en prueba de Static Creep

Condiciones de operación	
Preload force	0,001 N
Stress	0,015 MPa
Isothermal temperatura	35 °C
Soak time	5 min
Creep time	10 min
Recovery time	20 min

## Anexo F. Condiciones de operación para prueba de tensión estática en equipo DMA.

El método que describe las condiciones para la prueba de tensión estática en el equipo DMA es el mostrado en la Tabla F.1.

Tabla F.1. Condiciones de operación DMA en pruebas de Tensión Estática

Condiciones de operación	
Clamp	Tension Film
Mode	DMA Strain Rate
Test	Strain Ramp
Sample Shape	Rectangular (l,w,t)
Dimensions	35x2x1,5 mm
Preload Force	0,001 N
Initial Strain	0%
Final Strain	100%
Isothermal Temperature	50 °C y 160 °C
Strain Rate	5%/min

## Anexo G. Condiciones de operación para prueba de tensión dinámica en equipo DMA

El método que describe las condiciones para la prueba de tensión dinámica en el equipo DMA es el mostrado en la Tabla G.1.

Tabla G.1. Condiciones de operación DMA en pruebas de Tensión Dinámica

Condiciones de operación	
Clamp	Tension Film
Mode	DMA Multifrequency Strain
Test	Temp. Ramp/Freq. Sweep
Sample	Rectangular (l,w,t)
Dimensions	35x2x1.5 mm
Strain	0,10%
Preload Force	0,01 N
Force Track	125%
Soak time	2 min
Initial Temp.	30 °C
Final Temp.	100 °C
Ramp Rate	5 °C/min
Frequency	1 Hz

## Anexo H. Condiciones de operación para pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El procedimiento para la determinación de la Temperatura de Transición Vítrea consistió en un ciclo de calentamiento y enfriamiento para borrar cualquier impureza y/o rastro térmico del material, seguido de un segundo calentamiento hasta la degradación. Proceso mostrado en la Tabla H.1.

Tabla H.1. Condiciones de operación DSC para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)

Condiciones de operación	
Flujo de Nitrógeno	50 ml/min
Estabilización	-90 °C
Rampa de calentamiento	10 °C/min
Estabilización	220 °C
Isoterma	1 minuto
Rampa de enfriamiento	10 °C/min
Estabilización	-90 °C
Isoterma	1 minuto
Rampa de calentamiento	10 °C/min
Estabilización	400 °C
Flujo de Nitrógeno	0 ml/min

## Anexo I. Termogramas de Calor de reacción

Figura I.1. Termograma del calor de reacción para la reacción in situ correspondiente al Aceite de Ricino

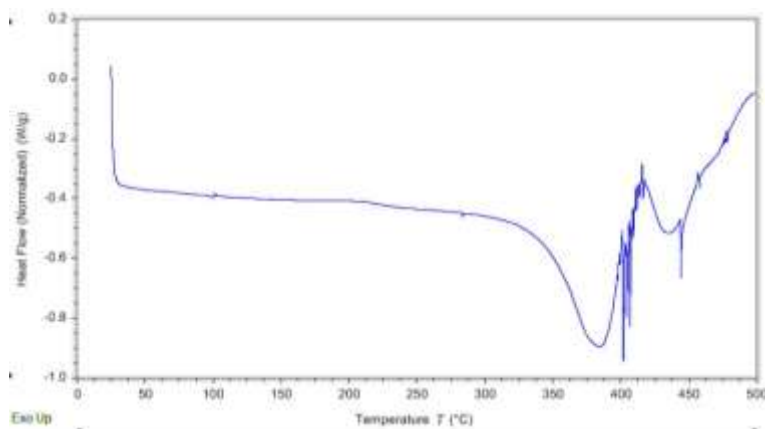


Figura I.2. Termograma del calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a MDI

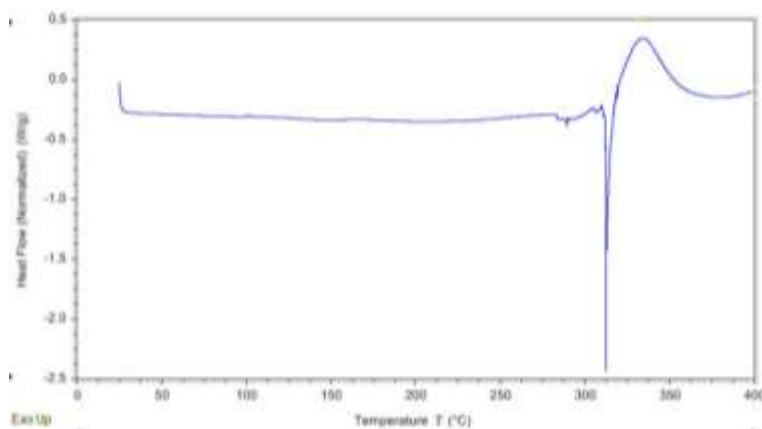


Figura I.3. Termograma del calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a Óxido de Grafeno

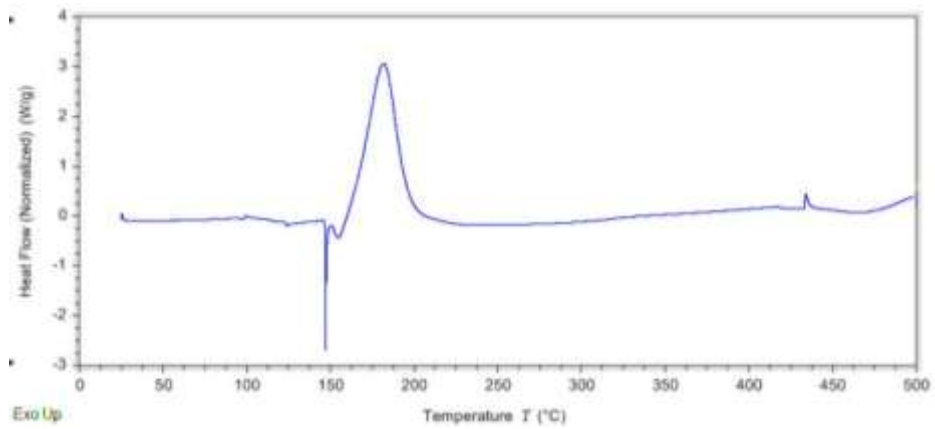


Figura I.4. Termograma del calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a Aceite de Ricino y MDI

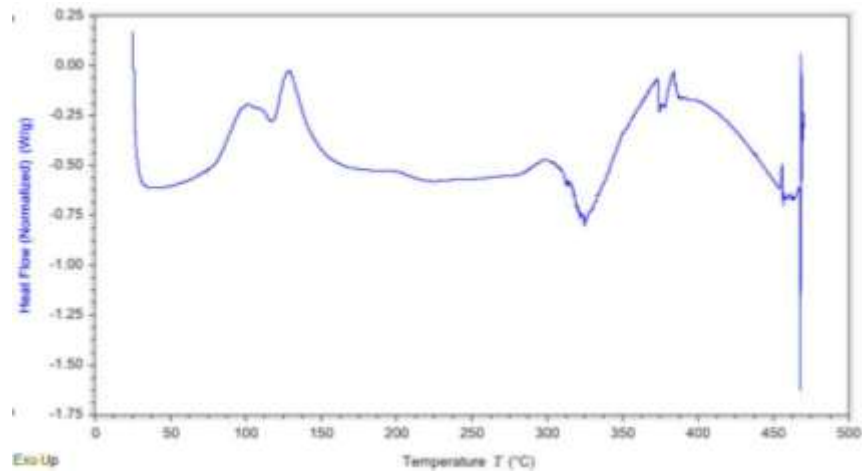


Figura I.5. Termograma del calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a Óxido de Grafeno y MDI

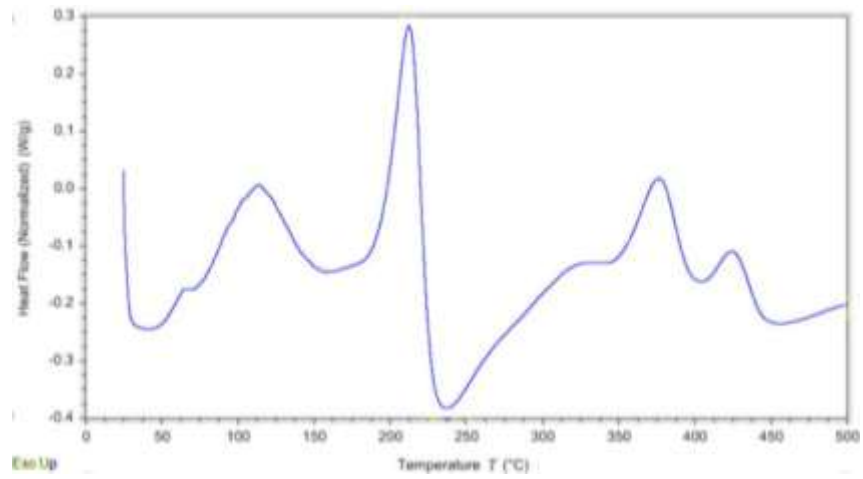
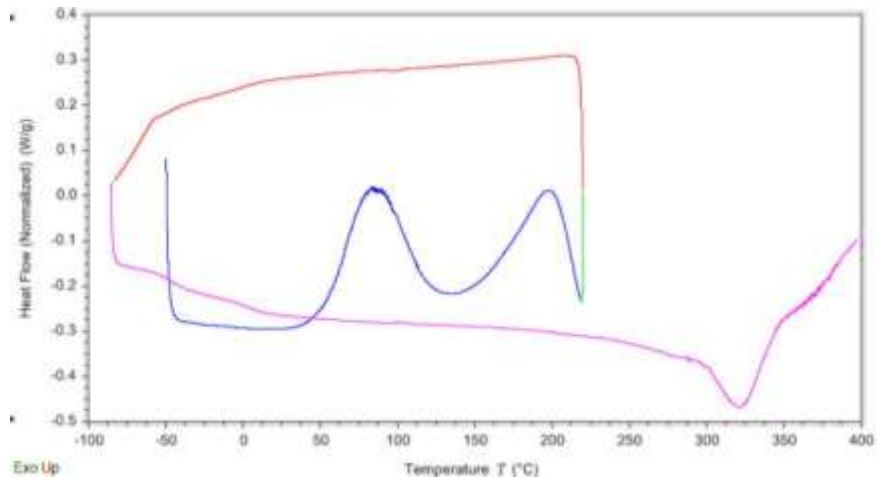


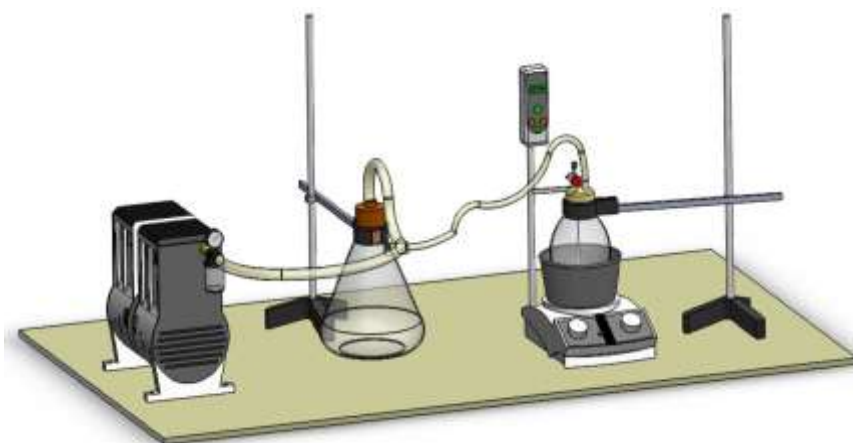
Figura I.6. Termograma del calor de reacción para la reacción in situ correspondiente a Aceite de Ricino, Óxido de Grafeno y MDI



## Anexo J. Montaje experimental para el proceso de síntesis del composite

El montaje para el experimento se compone de una serie de instrumentos de laboratorio nombrados a continuación:

Figura J.1. Montaje experimental para el proceso de síntesis de los composites.



Fuente:[15]

El proceso de síntesis se realiza adicionando aceite de ricino junto con partículas de óxido de grafeno a un reactor de 150 ml, luego, el reactor es sellado con un tapón y es conectado a una bomba de vacío de 20 mbar de presión. Mediante pinzas, el reactor se dispone en un baño de aceite mineral y a su vez, en una plancha de calentamiento donde el sensor de presión y temperatura son seleccionados a 750 rpm y 70 °C respectivamente. El proceso de calentamiento en vacío toma 1 hora de tiempo y se denomina pretratamiento de los reactivos, esto se hace con el fin de eliminar cualquier rastro de humedad en los reactantes. Culminado el pretratamiento, se procede a la dosificación de MDI mediante una llave de paso. Inmediatamente es añadido el MDI a los reactivos ya encontrados en el reactor, es necesario de 2 minutos mientras se lleva a cabo la reacción entre

los grupos hidroxilo (OH) del polioliol y el óxido de grafeno, con los grupos isocianato (NCO) aportados por el MDI. Posteriormente, el composite resultante es vertido en moldes de silicona precalentados en un horno durante 15 minutos a 80 °C. El proceso de curado del material permite la culminación de la reacción, ya que 2 minutos en el reactor no son suficientes, no se cura en el recipiente debido a que la polimerización aumenta la viscosidad del material llegando al punto de no fluir y haciendo imposible retirar el material del reactor en buenas condiciones. Además, es necesario verter el compuesto por la necesidad de obtener la forma y uniformidad necesaria para las posteriores pruebas de caracterización, efecto que se consigue con los moldes.

El primer curado del composite vertido en el molde de silicona se realiza en 30 minutos a temperatura ambiente, entre 27 °C y 30 °C, en este lapso, el material se acentúa en el molde consiguiendo la dimensión determinante para posteriores análisis. Culminado el proceso de curado, el molde se lleva a un horno de calentamiento donde se supervisa el aumento de temperatura de 30 °C hasta 180 °C bajo una rampa de calentamiento controlada de 2 °C/min. Luego, cuando la temperatura dentro del horno ha alcanzado los 180 °C, permanece a dicha temperatura durante 30 minutos más, esto con el objeto de estabilizar la temperatura del material, ya que el calentamiento y enfriamiento repentino afectarían la estructura del mismo pudiendo crear burbujas debido a la humedad residual que no pudo ser eliminada durante el proceso de pretratamiento, además, llevar el material a 180 °C privilegia la reacción entre las partículas de óxido de grafeno y el MDI polimérico que aún no han reaccionado. Posteriormente, culminados los 30 minutos a 180 °C, la temperatura del horno decae hasta 80 °C sin la influencia de un sistema de enfriamiento. Finalmente, cuando el molde se estabiliza a 80 °C es llevado a otro horno de calentamiento donde se realiza el postcurado del material a 80 °C durante 48 horas.

## Anexo K. Ensayo de compresión estática

Figura K.1. Porcentaje de Deformación y de Recuperación vs Tiempo para los composites sintetizados con relación NCO:OH 1:1

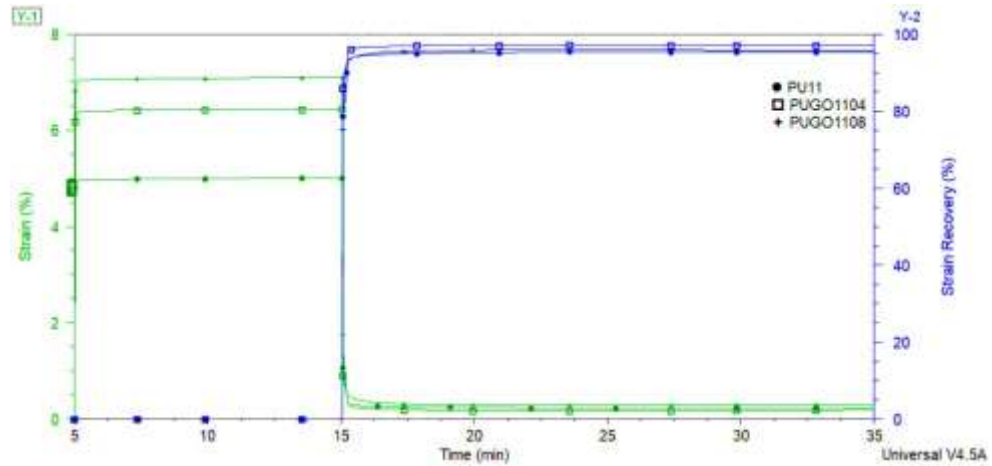
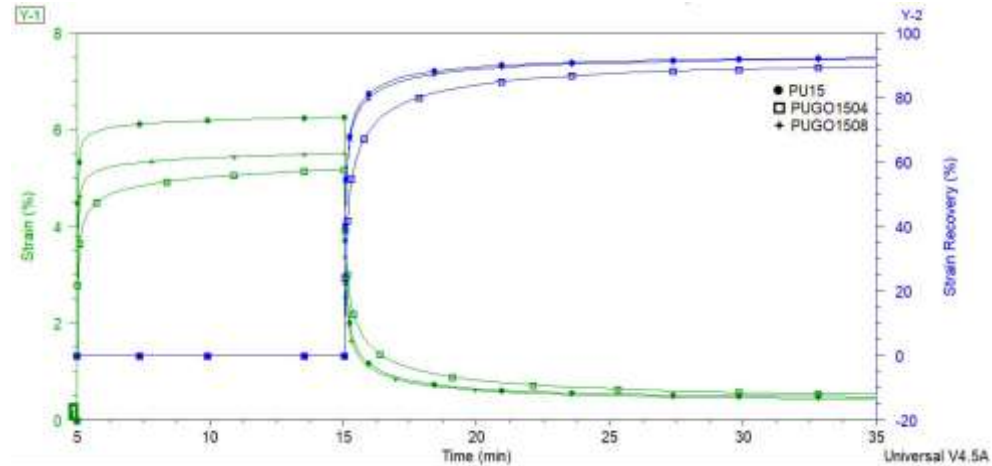
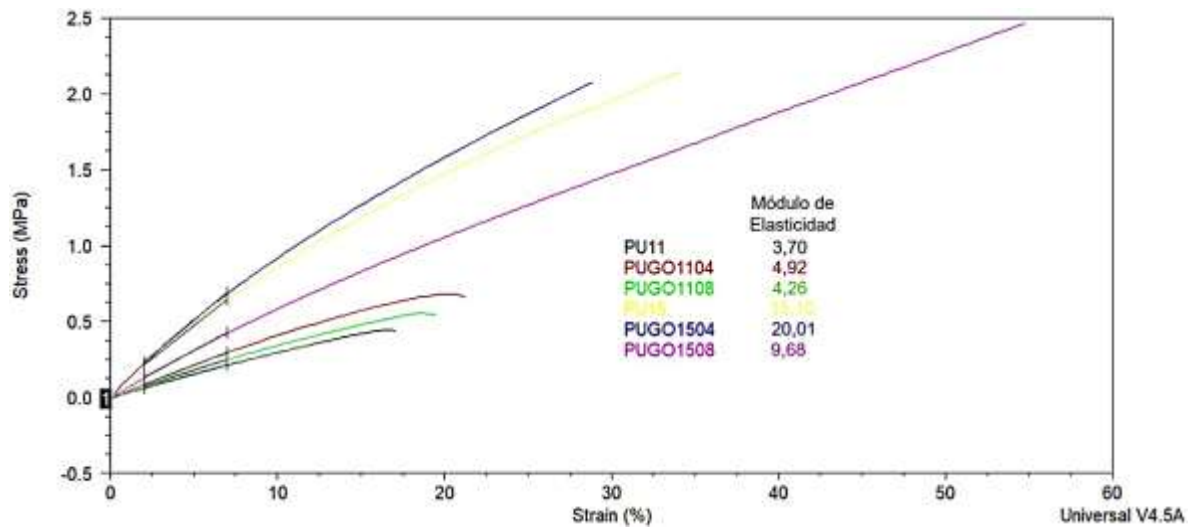


Figura K.2. Porcentaje de deformación y recuperación vs tiempo para los composites sintetizados con relación NCO:OH 1,5:1



## Anexo L. Ensayo de tensión estática

Figura L.1. Propiedades mecánicas del composite obtenidas en ensayo de tensión estática



## Anexo M. Ensayo de tensión dinámica

La prueba de tensión dinámica se realiza mediante DMA, consiste en la aplicación de una fuerza de tensión en la probeta mientras esta es sometida a una rampa de calentamiento controlada. A continuación, se aprecian las figuras correspondientes al Módulo de almacenamiento y de pérdida obtenidas para cada muestra, así como la relación Tan delta de las mismas.

Figura M.1. Módulo de Almacenamiento, de Pérdida y relación Tan Delta vs Temperatura para los composites sintetizados con relación NCO:OH 1:1

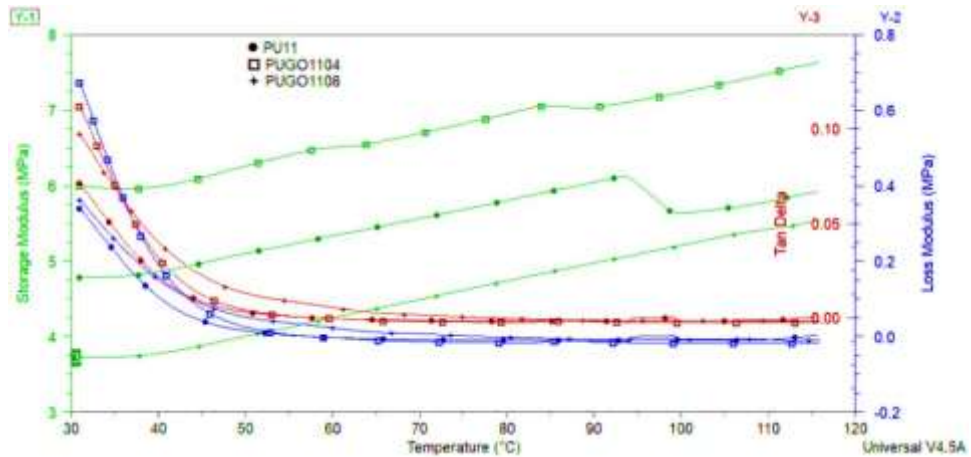
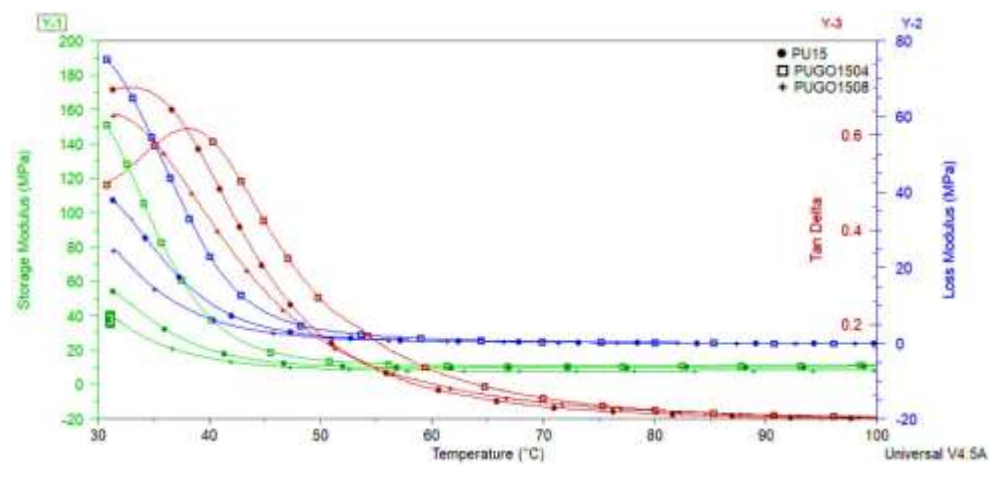
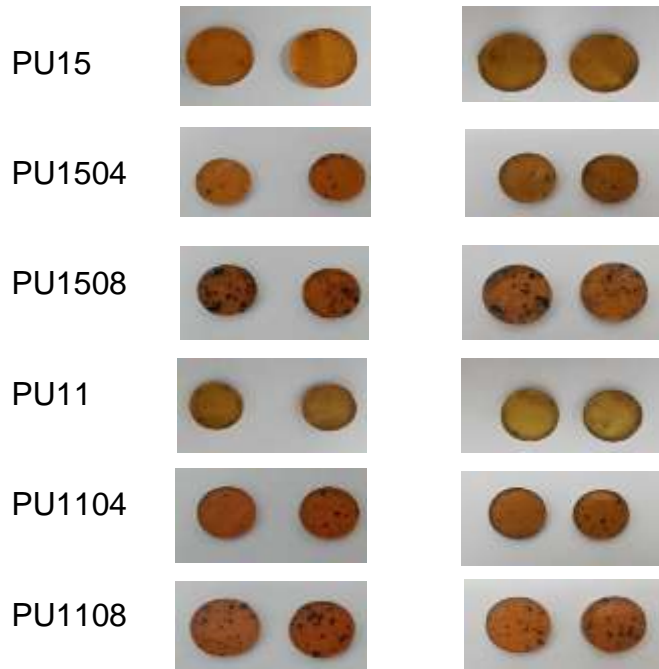


Figura M.2. Módulo de Almacenamiento, Pérdida y relación Tan Delta vs Temperatura para los composites sintetizados con relación NCO:OH 1,5:1

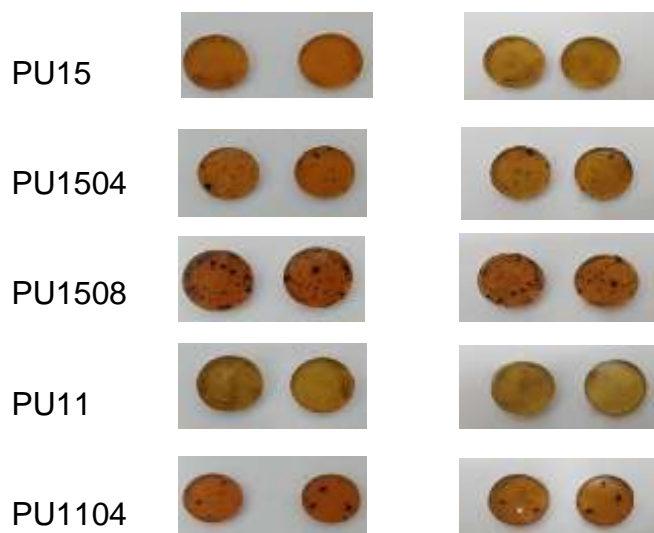


## Anexo N. Registro fotográfico de la absorción de agua y ataque químico

### ABSORCIÓN DE AGUA



### ATAQUE QUÍMICO DE ACPM A LOS COMPOSITES



PU1108



### ATAQUE QUÍMICO DE NaOH A LOS COMPOSITOS

PU15



PU1504



PU1508



PU11



PU1104



PU1108



### ATAQUE QUÍMICO DE GASOLINA A LOS COMPOSITOS

PU15



PU1504



PU1508



PU11



PU1104



PU1108



### ATAQUE QUÍMICO DE HCl A LOS COMPOSITOS

PU15



PU1504



PU1508



PU11



PU1104



PU1108



## Anexo O. Temperatura de Transición Vítrea en la prueba DSC

Figura O.1. Temperatura de Transición Vítrea determinada a través de análisis DSC para la muestra PU11

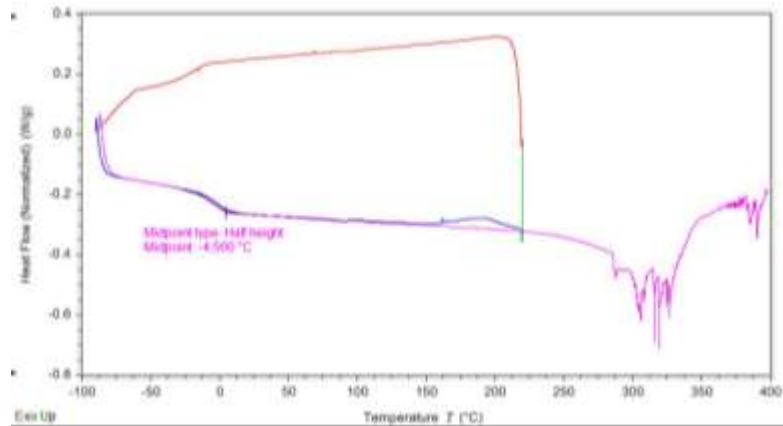


Figura O.2. Temperatura de Transición Vítrea determinada a través de análisis DSC para la muestra PU1104

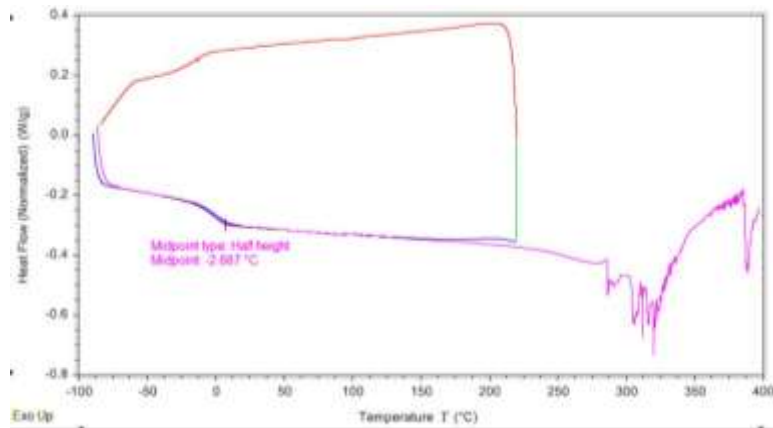


Figura O.3. Temperatura de Transición Vítreo determinada a través de análisis DSC para la muestra PU1108

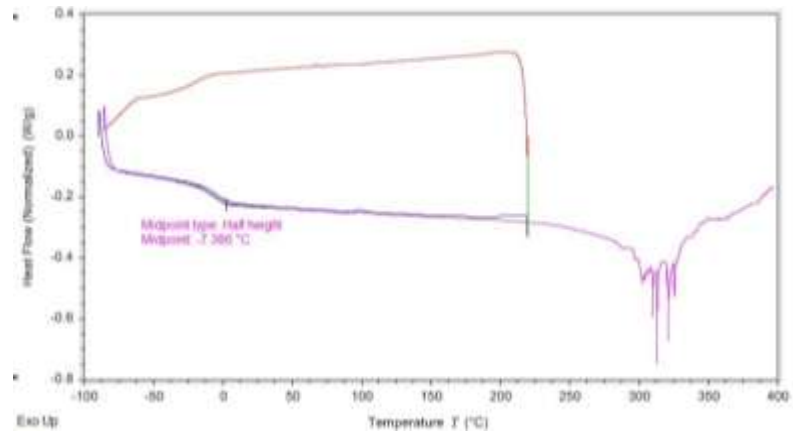


Figura O.4. Temperatura de Transición Vítreo determinada a través de análisis DSC para la muestra PU15

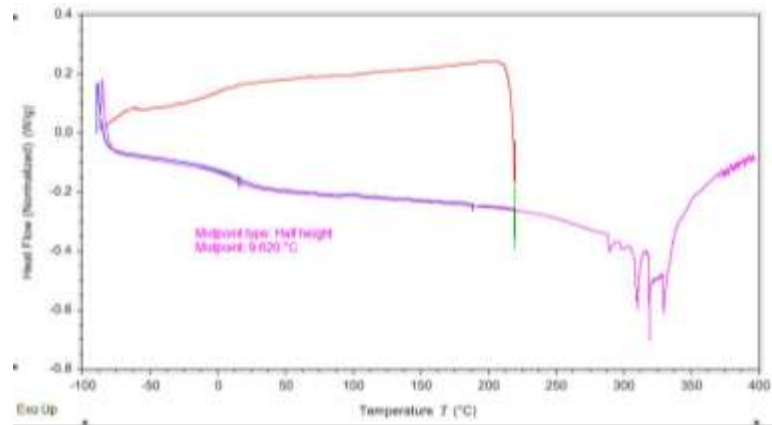


Figura O.5. Temperatura de Transición Vítreo determinada a través de análisis DSC para la muestra PU1504

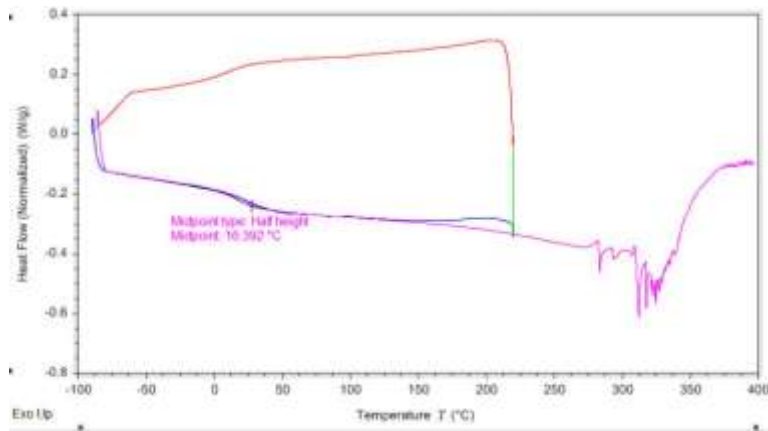


Figura O.6. Temperatura de Transición Vítreo determinada a través de análisis DSC para la muestra PU1508

