

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS USANDO COMO  
POLIOL ACEITE DE RICINO, GLICEROL Y POLIGLICEROL

LORENA CATHERINE CIFUENTES CANTE

LEIDY LORENA SEGURA SILVA

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

2016

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS USANDO COMO  
POLIOL ACEITE DE RICINO, GLICEROL Y POLIGLICEROL

LORENA CATHERINE CIFUENTES CANTE  
LEIDY LORENA SEGURA SILVA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:  
Ingeniero Químico

Director:  
Gustavo Emilio Ramírez Caballero  
Ingeniero Químico, PhD

Codirector:  
Belkys Johana Polo Cambronell  
Ingeniero Químico

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

2016

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química por formarnos como personas y profesionales íntegras.

Al doctor Gustavo Ramírez Caballero, Director de Tesis, por su paciencia, orientación, dirección, optimismo, y especialmente por creer en nosotras muchas gracias.

A la ingeniera Belkys Polo, Codirectora de Tesis, por sus constantes llamados de atención, y porque a pesar de las dificultades, crecimos como personas y profesionales, para alcanzar esta meta.

A Jorge Ramírez y a Leidy Carolina Solano, aspirantes a magister, y a todos aquellos del Grupo de Investigación en Polímeros de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander que nos brindaron su apoyo, paciencia y motivación.

A Sara Vargas, Carolina Lizarazo, Paula Viviescas, Paloma Agudelo y todos aquellos que aportaron a la culminación de este trabajo de investigación.

*Dedico este libro con todo mi cariño y un muy grande agradecimiento:*

*A mi padre Carlos Cifuentes porque sus palabras de aliento nunca me dejaron decaer, siempre me impulsaron a lograr que este sueño se hiciera realidad.*

*A mi madre Rosalba Cante por ser un pilar de valores, ser ejemplo de perseverancia, superación e inspiración, por ser el espejo en el cual me quiero reflejar.*

*A mi hermana Andrea por enseñarme que el éxito no se logra solo con cualidades especiales, es sobre todo un trabajo de constancia.*

*A Kristhian Quintero por estar a mi lado durante este tiempo, por brindarme su apoyo y paciencia.*

*A Lorena Segura porque juntas compartimos alegrías y tristezas.*

*A todos ustedes por confiar y creer en mí, incluso cuando yo no lo hacía. Espero se sientan orgullosos de este logro, que de una u otra manera les pertenece.*

***Lorena Catherine Cifuentes Cante***

*A mi madre Helena Silva por su gran amor, paciencia y motivación constante.*  
*A mi padre Jaime Segura por ser mi inspiración y todo su esfuerzo en hacer de mí quien soy.*  
*A mis hermanas Mayra y Luisa por su alegría y confianza en mí.*  
*A Juan Pablo Jiménez por siempre estar ahí.*  
*No hay mejor familia que la mía, este logro es nuestro.*

*Leidy Lorena Segura Silva*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>19</b>
1.1 ISOCIANATO .....	20
1.2 POLIOL .....	21
1.2.1 Aceite de ricino .....	21
1.2.2 Glicerol .....	22
1.2.3 Poliglicerol .....	23
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL .....	25
2.2 SÍNTESIS DE POLIGLICEROL .....	26
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL .....	27
2.3.1 Índice de hidroxilo – IH .....	27
2.3.2 Desorción/ionización láser asistida por matriz – tiempo de vuelo – MALDI-TOF .....	27
2.4 SÍNTESIS DE POLIURETANO .....	27
2.5 CARACTERIZACIONES .....	29
2.5.1 Caracterización morfológica .....	29
2.5.2 Caracterización fisicoquímica .....	29
2.5.3 Caracterización térmica .....	29
2.5.4 Caracterización fisicomecánica .....	30
<b>3. RESULTADO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>31</b>
3.1 PROPIEDADES DEL POLIGLICEROL .....	31
3.2 PROPIEDADES DEL POLIURETANO .....	32
3.2.1 Propiedades morfológicas .....	32
3.2.2 Propiedades fisicoquímicas .....	34
3.2.3 Propiedades térmicas .....	35
3.2.4. Propiedades mecánicas .....	38

**4. CONCLUSIONES .....41**  
**5. RECOMENDACIONES.....42**  
**BIBLIOGRAFÍA .....43**  
**ANEXOS.....47**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de condensación del isocianato .....	19
Figura 2. Estructura molecular de los isocianatos TDI y MDI.....	20
Figura 3. Estructura molecular del aceite de ricino .....	22
Figura 4. Estructura molecular del glicerol.....	22
Figura 5. Síntesis del poliglicerol mediante polimerización por etapas.....	23
Figura 6. Metodología de trabajo .....	24
Figura 7. Montaje experimental para síntesis de poliglicerol .....	26
Figura 8. Montaje experimental para la síntesis de poliuretano.....	28
Figura 9. Espectros FTIR del poliglicerol y el poliuretano sintetizado.....	32
Figura 10. Porcentaje de hinchamiento y absorción de los poliuretanos sintetizados .....	34
Figura 11. Pérdida de peso con respecto a la temperatura de los poliuretanos sintetizados.....	35
Figura 12. Derivada con respecto a la temperatura del análisis termogravimétrico .....	36
Figura 13. Termogramas DSC de los poliuretanos sintetizados .....	37
Figura 14. Esfuerzo vs. Deformación de los poliuretanos sintetizados.....	39
Figura 16. Módulo de almacenamiento vs temperatura para los poliuretanos sintetizados.....	40
Figura 15. Prueba de tensión dinámica, Tan Delta para los poliuretanos sintetizados.....	40
Figura 17. Espectro MALDI-TOF del poliglicerol sintetizado a 140°C.....	51
Figura 18. Espectro MALDI-TOF del poliglicerol sintetizado a 150°C.....	51
Figura 19. Muestras antes del ataque químico - Gasolina.....	52
Figura 20. Muestras después del ataque químico - Gasolina.....	52

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diseño experimental .....	25
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del poliglicerol sintetizado.....	31
Tabla 3. Propiedades térmicas de los poliuretanos sintetizados.....	37
Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados .....	38
Tabla 5. Condiciones de operación DMA en prueba de tensión estática .....	48
Tabla 6. Condiciones de operación DMA en prueba de tensión dinámica.....	49
Tabla 7. Propiedades Fisicoquímicas Glicerol .....	50
Tabla 8. Propiedades Fisicoquímicas Aceite de Ricino .....	50
Tabla 9. Propiedades Fisicoquímicas MDI Diisocianato .....	50

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Cálculo de las Cantidades Estequiométricas de Polioliol y MDI.....	47
<b>ANEXO B.</b> Condiciones de Operación Pruebas Estáticas en Equipo DMA.....	48
<b>ANEXO C.</b> Condiciones de Operación Pruebas Dinámicas en Equipo DMA .....	49
<b>ANEXO D.</b> Propiedades fisicoquímicas de los reactivos .....	50
<b>ANEXO E.</b> Espectros de MALDI-TOF de los poligliceroles .....	51
<b>ANEXO F.</b> Registro fotográfico de la prueba de ataque químico.....	52
<b>ANEXO G.</b> Registro fotográfico de la prueba de impacto. ....	53

## RESUMEN

**TÍTULO:** Síntesis y caracterización de poliuretanos usando como polioliol aceite de ricino, glicerol y poliglicerol <sup>1</sup>

**AUTORES:** Lorena Catherine Cifuentes Cante, Leidy Lorena Segura Silva <sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Poliglicerol, poliuretano, aceite de ricino, propiedades, fuentes renovables

### **DESCRIPCIÓN:**

En el presente trabajo se propone la síntesis de poliuretano empleando poliglicerol y aceite de ricino para aumentar la cantidad de hidroxilos del polioliol y así modificar las propiedades morfológicas, fisicoquímicas, térmicas y mecánicas del material, con el objetivo de encontrar un material con un bajo impacto ambiental, capaz de competir con los ofertados por la industria petroquímica.

Se obtuvieron por autocondensación dos tipos de poligliceroles con diferente peso molecular y número de hidroxilo. Se realizaron seis reacciones para la producción de poliuretanos a distintas composiciones del polioliol, variando las relaciones entre aceite de ricino, glicerol y poliglicerol.

En los poliuretanos obtenidos, se evaluaron propiedades análisis de espectrofotometría infrarroja (FTIR), ensayo de hinchamiento y ataque químico, absorción en agua, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), dureza, resistencia al impacto y un análisis mecánico diferencial estático y dinámico (DMA).

Al variar la composición del poliglicerol dentro del polioliol, se obtienen diferentes grados de entrecruzamiento, generando materiales con mejor resistencia tensil y porcentaje de elongación, lo que está conectado con el aumento en la funcionalidad de los hidroxilos. Por otro lado se denota un incremento en la plasticidad del material, debido al aumento en las cadenas carbonadas hiperramificadas del poliglicerol. Finalmente la estructura del polímero disminuye la estabilidad térmica del material.

---

<sup>1</sup> Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico.

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirectora: Ing. Belkys Johanna Polo Cambronell.

## ABSTRACT

**TITLE:** Synthesis and characterization of polyurethanes using castor oil, glycerol and polyglycerol as polyol <sup>3</sup>

**AUTHORS:** Lorena Catherine Cifuentes Cante, Leidy Lorena Segura Silva <sup>4</sup>

**KEY WORDS:** Polyglycerol, polyurethane, castor oil, properties, renewable resources

### **DESCRIPTION:**

In the current paper, we proposed the synthesis of polyurethane using polyglycerol and castor oil, to increase the quantity of hydroxyls into the polyol and that way modify the morphological, physiochemical, thermal and mechanical properties of the material. With the objective of find a material with a low environmental impact, capable of compete with the offered from the petrochemical industry.

Using self-condensation we produced two types of polyglycerols with different molecular weight and hydroxyl number. We made six reactions to produce polyurethanes at different polyol composition, changing the relations between castor oil, glycerol and polyglycerol.

In the polyurethanes obtained, we evaluated properties using a Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), resistance to chemical reagents, water absorption, Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), hardness, impact resistance and a Dynamic Mechanical Analysis (DMA) static and dynamic.

Changing the composition of polyglycerol inside of polyol, we obtained, different degrees of crosslink sites, generating materials with better tensil strength and elongation percent, which is related to the increase in the functionality of the hydroxyls. On the other hand it is denoted an increase in the material's plasticity, due to the increase of the polyglycerol's hyperbranched carbon chains. Finally the polymer's structure decrease the material's thermal stability.

---

<sup>3</sup> Project to choose the title of Chemical Engineer.

<sup>4</sup> Faculty of physic and chemical engineering. School of Chemical Engineering. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Co-director: Engineer. Belkys Johanna Polo Cambronell.

## INTRODUCCIÓN

Hasta el momento las fuentes tradicionales para la síntesis de polímeros, han sido los hidrocarburos provenientes de la industria del petróleo. La escasez de reservas de petróleo y la alta volatilidad de este mercado, ha hecho que se plantee como objetivo, la búsqueda de recursos renovables que reemplacen a las materias primas petroquímicas. Por esta razón, la producción de poliuretanos a partir de fuentes alternativas renovables, como el aceite de ricino y el glicerol, no solo contribuye a solucionar el problema de dependencia de los hidrocarburos, sino también busca disminuir el impacto al medio ambiente, así como reducir los costos de producción de este material [1].

Los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino, presentan propiedades como bajo módulo de resistencia mecánica y baja resistencia térmica, en comparación con los poliuretanos comerciales que utilizan polioles provenientes del petróleo [2, 3]. Estas propiedades, son atribuidas principalmente a la baja funcionalidad y reactividad de los grupos estructurales; el índice de hidroxilo del aceite de ricino es bajo en relación con la complejidad de la molécula, lo que provoca, la formación de un poliuretano con bajo grado de entrecruzamiento [4].

Como alternativa, se propone la síntesis de poliuretano a partir de fuentes renovables, empleando poliglicerol, glicerol y aceite de ricino como poliols. Se busca aumentar la funcionalidad y la reactividad de los hidroxilos y consecuentemente el entrecruzamiento del polímero, al mismo tiempo variar la estructura polimérica, modificando las propiedades morfológicas, fisicoquímicas, térmicas y fisicomecánicas del material.

El grupo de investigación en Polímeros (GIP) de la Universidad Industrial de Santander, ha venido desarrollando diferentes métodos para la obtención de poliglicerol a partir de glicerol, determinando que este, al poseer grupos hidroxilos

terminales y cadenas carbonadas hiperramificadas, es llamativo como punto de partida, para la síntesis de estructuras poliméricas más complejas [5]. De igual manera, debido a la implementación del Plan Nacional de Desarrollo para el periodo 2010-2014, propuesto por el Gobierno Nacional, se impulsó el desarrollo y fortalecimiento del sector de biocombustibles en el país. Lo cual generó un aumento en la oferta de glicerina, por lo que actualmente, se busca dar un valor agregado a este derivado de la industria [6].

El uso de poliglicerol en la síntesis de elastómeros es un tema que hasta el momento no se ha reportado en muchas publicaciones, sin embargo, se ha estudiado la formulación de polioles empleando poliglicerol para sintetizar espumas de poliuretano, el primer trabajo que se reporta en la literatura se le atribuye a Zoran *et al.* [7], quien patentó diferentes métodos de producción de polioles y espumas de poliuretanos de alto grado de funcionalidad; utilizando aceite de ricino y poliglicerol, obtuvo un polioliol de alto índice de hidroxilo, de alta funcionalidad, y baja viscosidad. De igual manera, laych *et al.* [8], reportó una nueva ruta de síntesis de espumas de poliuretano libre del uso de isocianatos, mediante el uso de poliglicerol modificado con carbonato de dimetilo, lo cual brinda beneficios ambientales al hacer uso de la química verde.

De manera consecuente, Mazo *et al.* [9], empleó microondas en la síntesis de espumas de poliuretano, usando como polioliol, aceite de ricino maleinizado y poliglicerol. Encontró que las microondas como fuente de calentamiento, son una alternativa para acelerar las reacciones de formación de poliglicerol y la transesterificación de los aceites de ricino y aceite de ricino maleinizado con poliglicerol. A continuación se reporta el estudio de Piszczyk *et al.* [10], quien sintetizó espumas rígidas de poliuretano, reemplazando el 35% y 70% en peso de un polioliol petroquímico por poliglicerol; con la adición de poliglicerol, encontró que las propiedades térmicas y mecánicas del material sintetizado mejoran.

Para esta investigación, se obtuvo poliglicerol por autocondensación a 140 y 150°C, empleando ácido sulfúrico como catalizador, el poliglicerol se caracterizó por medio de una prueba de MALDI-TOF e índice de hidroxilo. Se prosiguió con las síntesis del poliuretano, en donde se varió la relación entre aceite de ricino, glicerol y poliglicerol, obteniendo así seis materiales diferentes.

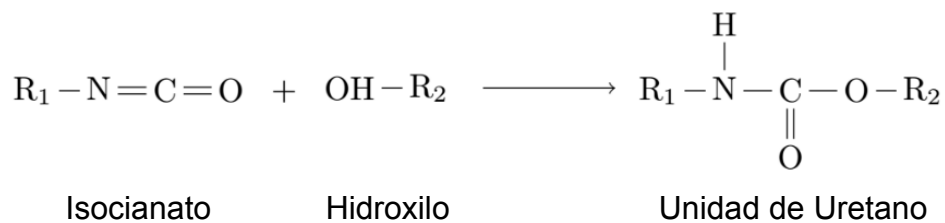
En los poliuretanos obtenidos, se evaluaron propiedades morfológicas, mediante un análisis de espectrofotometría infrarroja; propiedades fisicoquímicas, con un ensayo de hinchamiento y ataque químico, y absorción de agua; propiedades térmicas, a través de un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido; y propiedades fisicomecánicas, con una prueba de dureza, resistencia al impacto y un análisis mecánico diferencial estático y dinámico.

## 1. MARCO TEÓRICO

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes. Las reacciones de polimerización se suelen dividir en dos grandes grupos: de adición y de condensación, en los polímeros de adición, la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida, en cambio, los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales [11]. En el caso de los poliuretanos se pueden sintetizar a partir de las dos rutas, obteniendo una amplia clase de polímeros muy diferentes que solo tienen una cosa en común, la presencia del grupo uretano (NHCOO) [12].

Es posible sintetizar grupos uretanos por varios métodos, pero el más importante es la reacción de condensación de un isocianato (-N=C=O) y un material con grupo hidroxilo (R-OH) figura 1. Los poliuretanos pueden tener una estructura química ya sea termoplástica o termoestable y una estructura física de un sólido rígido, un elastómero blando, o una espuma [13].

Figura 1. Reacción de condensación del isocianato



Fuente: [14]

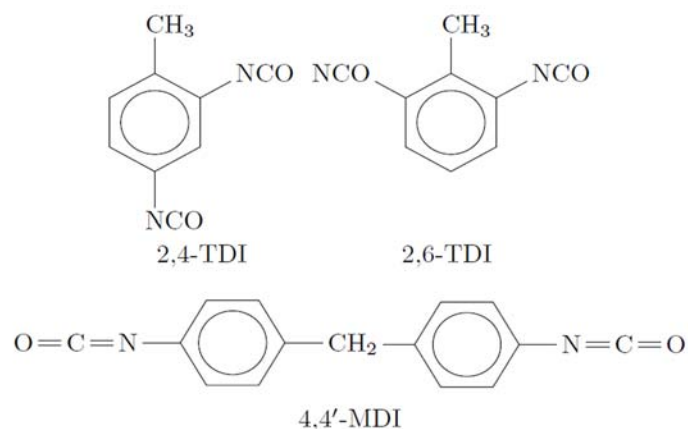
Las propiedades asociadas con los poliuretanos se deben a la presencia de enlaces de uretano en la cadena principal molecular. La flexibilidad para adaptar la estructura durante el proceso es una de las principales ventajas de los poliuretanos sobre los otros tipos de polímeros [12]. El tipo de diisocianato y polioli usado puede afectar la velocidad y el tipo de reacción, así como las propiedades

del producto. Las cadenas carbonadas largas de los Polioles dan una gran flexibilidad a la columna vertebral del polímero, por lo tanto, se denominan dominios blandos o segmentos blandos. Por el contrario, los componentes de isocianato y extensor de cadena dan rigidez a las cadenas y se denominan dominios duros o segmentos rígidos [13]. Las propiedades físicas y mecánicas de los poliuretanos que contienen estos tipos de segmentos, se pueden explicar en términos de estructura morfológica, es decir, los dominios rígidos se encuentran dispersos en un matriz segmento flexible.

### 1.1 ISOCIANATO

Existen dos tipos de isocianatos: aromáticos y alifáticos. Los aromáticos son generalmente más reactivos que los alifáticos [14], debido a esto, el desarrollo del isocianato después de la década de 1930 se ha centrado en estos isocianatos, más específicamente en dos moléculas el diisocianato de tolueno (TDI) y el difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) figura 2. Como regla general, el TDI produce poliuretanos flexibles y el MDI polímeros más fuertes [15].

Figura 2. Estructura molecular de los isocianatos TDI y MDI



Fuente: [14]

## 1.2 POLIOL

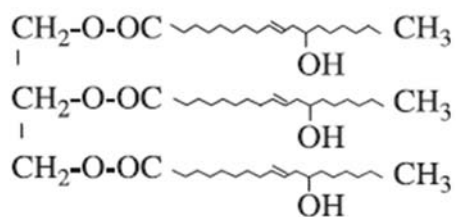
Hay dos grupos principales de polioles, los poliésteres y poliéteres. Los polioles poliéteres tienen más alta estabilidad hidrolítica que los poliésteres, pero hay más sensibilidad a diferentes tipos de radiación y oxidación a elevadas temperaturas [14].

La principal propiedad medida en los polioles es el contenido de hidroxilos, el contenido de grupos hidroxilos es determinado por acetilación y el exceso de ácido es titulado por retroceso con una base.

La reactividad de los diferentes grupos, donadores de protones, con el isocianato decrece en el siguiente orden: alifático  $\text{NH}_2$  > aromático  $\text{NH}_2$  > OH primario > Agua > OH secundario > OH terciario > COOH. El grupo urea en  $\text{R-NH-CO-NH-R}$  es más reactivo que el grupo amida,  $\text{R-CO-NH-R}$ , y la amida es más reactiva que el grupo uretano,  $\text{R-NHCOO-R}$  [12].

**1.2.1 Aceite de ricino.** El aceite ricino es un triol natural, compuesto en un 90% de ácido ricinoleico con un grupo hidroxilo en el carbono 12 y un doble enlace entre el noveno y décimo carbono, figura 3. Aunque este aceite con tres grupos éster, no es considerado un poliol poliéster, la estructura química bien definida y el contenido de grupos hidroxilos disponibles permiten al aceite de castor ser utilizado como poliol en la síntesis de poliuretano [16].

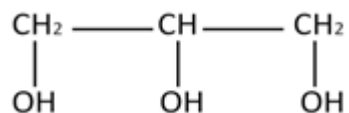
Figura 3. Estructura molecular del aceite de ricino



Fuente: [16]

**1.2.2 Glicerol.** El glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilos figura 4. 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 [17].

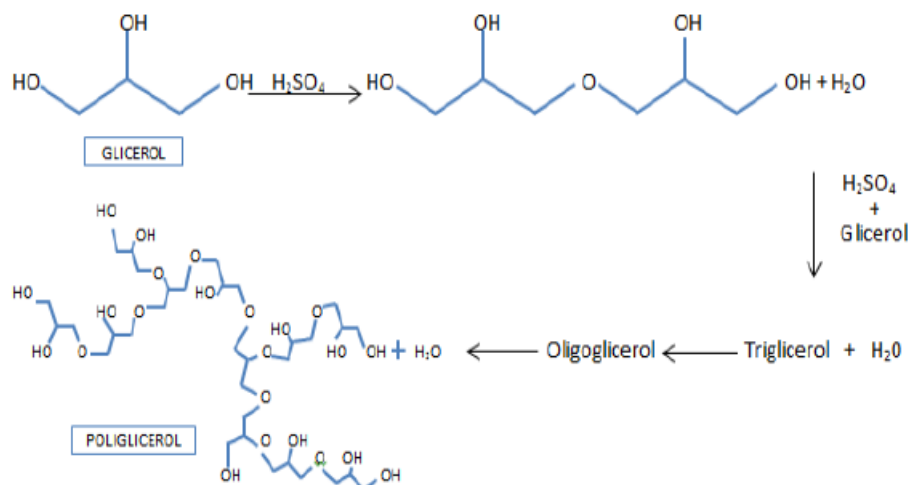
Figura 4. Estructura molecular del glicerol



Fuente: [17]

**1.2.3 Poliglicerol.** El poliglicerol es un poliéter, sintetizado industrialmente mediante apertura de anillo glicídol [18]. Obteniendo polímeros de altos pesos moleculares pero estrecha distribución de tamaños. Sin embargo la producción de glicídol se realiza por métodos poco amigables con el medio ambiente. El poliglicerol además es producido a partir del carbonato de glicerol, monómero no tóxico, pero con producción de pesos moleculares menores a los obtenidos con glicídol [19]. Por otra parte, el poliglicerol puede ser sintetizado por medio de la reacción por etapas de glicerol en presencia de catalizador ácido, básico e incluso heterogéneo [20]. La polimerización se da cuando las unidades de glicerol son condensadas por medio de grupos hidroxilo, formando éteres que pueden tener cadenas carbonadas de longitud variada [21]. Debido a los tres grupos alcohol del glicerol, se pueden generar polímeros lineales, ramificados e hiperramificados [18]. Cuando la reacción ocurre entre los grupos hidroxilo primario se forma un producto lineal y si reaccionan los grupos hidroxilo secundario se obtienen moléculas ramificadas.

Figura 5. Síntesis del poliglicerol mediante polimerización por etapas

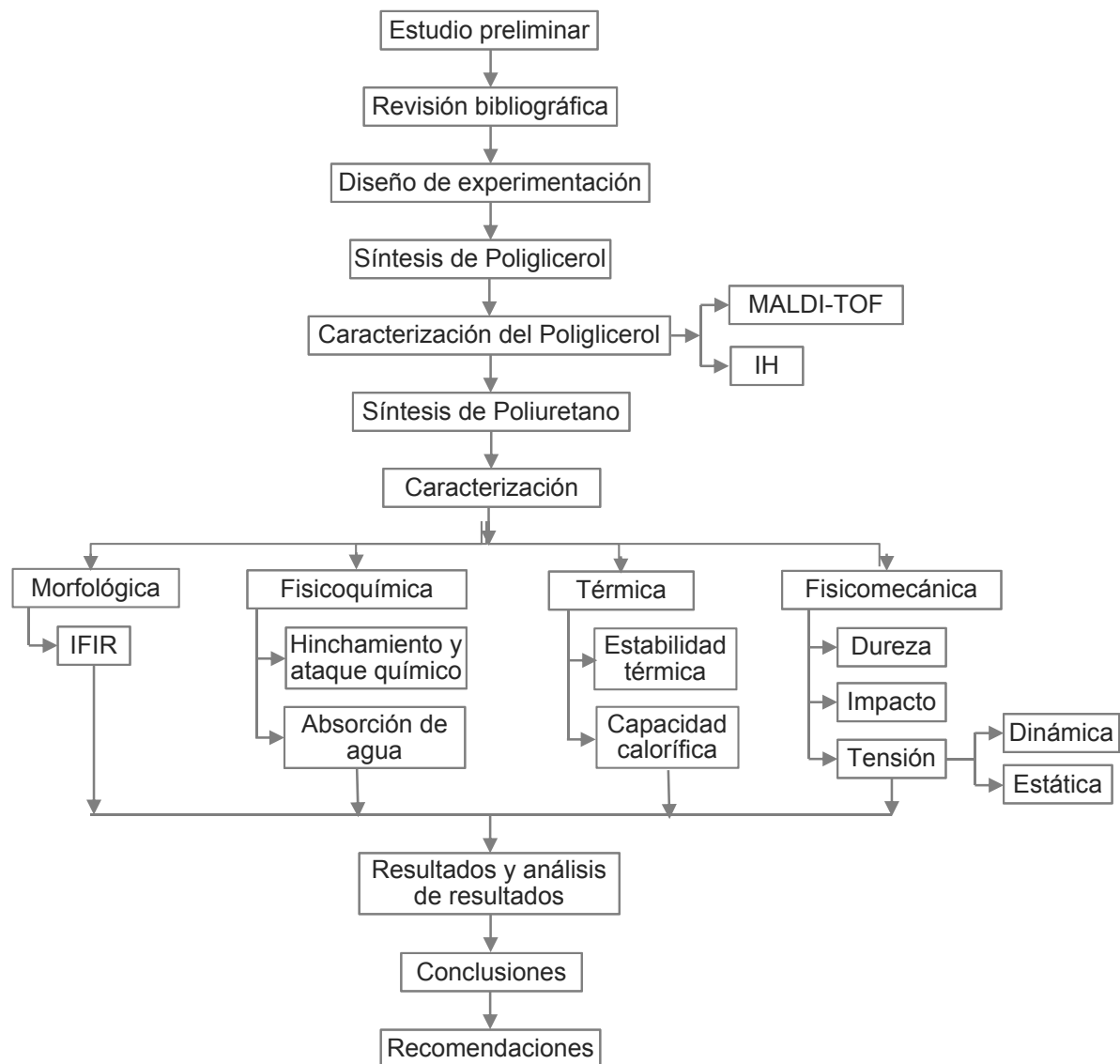


Fuente: [21]

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se muestra la metodología abordada para realizar la síntesis y caracterización de poliuretanos obtenidos con un polirol conformado por aceite de ricino, glicerol y poliglicerol.

Figura 6. Metodología de trabajo



El estudio preliminar fue realizado por el Grupo de Investigación de Polímeros, en este se buscó comprobar la viabilidad del proceso de síntesis de poliuretano usando poliglicerol, también se identificaron las variables que afectan las propiedades del material, para así realizar el diseño experimental.

Durante el desarrollo del trabajo se consultaron diferentes bases de datos, libros, revistas y artículos científicos. Dentro de los temas, se estudiaron, las propiedades de los reactivos a utilizar para la producción de poliglicerol y poliuretano, también la ruta de síntesis de estos dos polímeros, y las variables por las que se ve afectada.

## 2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

De acuerdo con el estudio preliminar, se identificaron diferentes factores que afectan las propiedades de los poliuretanos, entre estos están: el efecto que tiene el uso del poliglicerol como parte del polioli; la cantidad de grupos reactivos de los poligliceroles sintetizados; y el efecto de la concentración del poliglicerol en el polioli.

En la tabla 1, se muestran los seis experimentos desarrollados. Igualmente, se especifica el porcentaje dentro del polioli del aceite de ricino (CO), el glicerol puro (GP), y el poliglicerol (PG). Se identifica el poliglicerol de mayor índice de hidroxilo como A y el de menor índice como B.

Tabla 1. Diseño experimental

Nomenclatura	CO	GP	PG	Índice de Hidroxilo PG
PU1	100	0	0	-
PU2	60	40	0	-
PU3	60	20	20	A
PU4	60	20	20	B
PU5	60	0	40	A
PU6	60	0	40	B

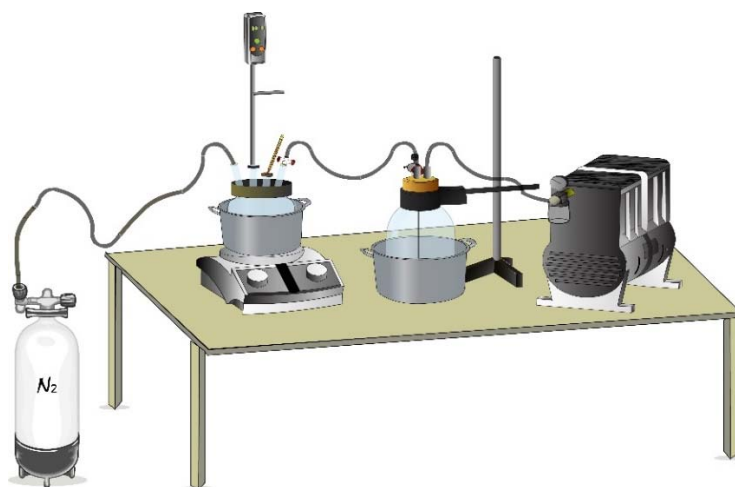
## 2.2 SÍNTESIS DE POLIGLICEROL

Durante el desarrollo de la síntesis de poliglicerol se utilizan los siguientes reactivos: glicerol al 85% v/v (Merck), ácido sulfúrico con pureza del 95% (Merck) y aceite mineral USP.

La reacción de polimerización se lleva a cabo en el montaje mostrado en la figura 7. Para la síntesis de poliglicerol, se miden 100 ml de glicerol seco; se adicionan al reactor; luego se calientan hasta alcanzar la temperatura deseada; en ese momento se da paso al flujo de nitrógeno y se enciende la bomba de vacío; al estabilizarse nuevamente la temperatura, se adiciona mediante una jeringa, la cantidad de ácido sulfúrico determinada por la estequiometría de la reacción, esta se deja transcurrir hasta momentos antes de alcanzar el punto de gel; se apaga la bomba, se cierra la válvula de nitrógeno y se apaga la plancha de calentamiento; finalmente se realiza el desmontaje y se recupera el polímero obtenido.

Con el objetivo de obtener poligliceroles de diferentes funcionalidades, se realizó la síntesis de este a dos temperaturas, 140 °C y 150 °C. La reacción tardó una hora para 150°C y dos horas para 140°C.

Figura 7. Montaje experimental para síntesis de poliglicerol



## **2.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLIGLICEROL**

**2.3.1 Índice de hidroxilo – IH.** Es necesario conocer este índice, para formular los sistemas de poliuretano. Esta prueba se lleva a cabo de acuerdo a la norma ASTM D4274-11, por la cual se determina el índice de hidroxilo de un polioliol. La prueba se realizó al poliglicerol neutralizado.

**2.3.2 Desorción/ionización láser asistida por matriz – tiempo de vuelo – MALDI-TOF.** Esta prueba se realiza con el objetivo de determinar el peso molecular de los poligliceroles obtenidos. Las medidas se realizan usando un espectrómetro de masa Bruker Reflex, en modo deflexión.

## **2.4 SÍNTESIS DE POLIURETANO**

Para la síntesis de poliuretano se requieren los siguientes reactivos: glicerol al 85% v/v (Merck), aceite de ricino grado comercial (AR, número hidroxilo 160 mg KOH/g, Laboratorios Leon S.A., Colombia), Metil-Difenil-Isocianato - MDI (Rubinate 5005/suprasec 5005, Laboratorio Hunstman, Colombia) y el poliglicerol previamente sintetizado.

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, se estableció una relación molar NCO/OH igual a uno, con el objetivo, de que los grupos hidroxilo reaccionen en su totalidad con el grupo isocianato, para dar paso a la formación del grupo uretano.

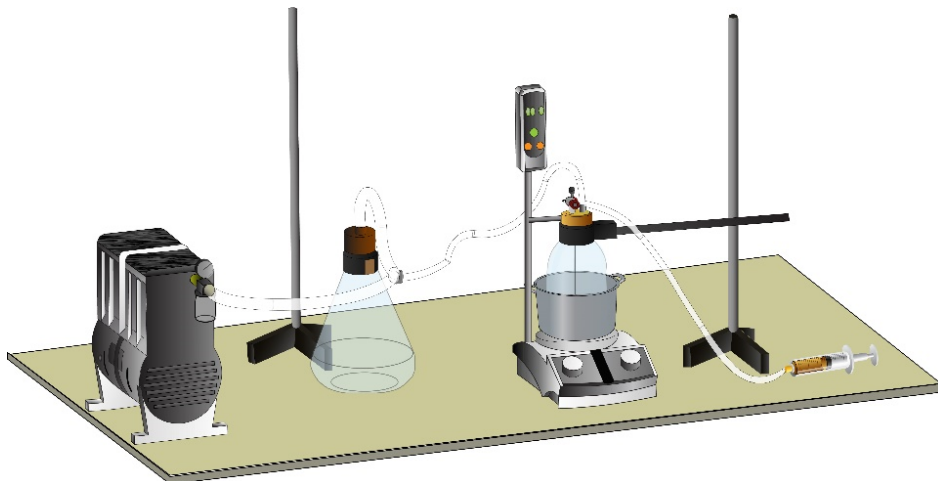
La metodología implementada para la síntesis de poliuretano, está basada en estudios previos del GIP. Se inicia con un proceso de pretratamiento del polioliol, con este se busca eliminar la humedad presente, con el fin de evitar burbujas e imperfecciones, que afecten las propiedades del material.

La reacción de polimerización se lleva a cabo en el montaje mostrado en la figura 8. Para comenzar, en un reactor de vidrio de 250 ml, se agrega el polioliol. Este se

mantiene durante una hora a 70°C y con agitación magnética de 800 rpm. Pasado este tiempo, se inyecta el diisocianato, mediante una jeringa, evitando de esta manera la entrada de aire al reactor, el tiempo de reacción de polimerización, varía con cada polioli. Finalmente, se apaga la bomba, la plancha de calentamiento y la agitación, y se vierte el contenido del reactor en los moldes correspondientes a la geometría requerida por cada prueba de caracterización. La relación estequiométrica de la reacción se puede ver en el anexo A.

Debido a que el poliuretano continúa reaccionando, es necesario someter el material a un proceso de curado antes de realizar las pruebas; con base en trabajos realizados por el Grupo de Investigación de Polímeros (GIP), se estimó un tiempo de curado de dos días, el primero a temperatura ambiente y el segundo a 80°C.

Figura 8. Montaje experimental para la síntesis de poliuretano



## **2.5 CARACTERIZACIONES**

### **2.5.1 Caracterización morfológica**

**2.5.1.1** Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – FTIR. El espectro se utiliza para identificar los grupos funcionales presentes en los polímeros obtenidos. Este se obtuvo en un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR en modo transmitancia, en un rango de  $400\text{ cm}^{-1}$  hasta  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **2.5.2 Caracterización fisicoquímica**

**2.5.2.1** Hinchamiento y ataque químico. Este se rige por la norma ASTM D543-87, en esta se evaluó durante una semana, el efecto de la gasolina y el ACPM, sobre el poliuretano sintetizado.

**2.5.2.2** Absorción de agua. De igual manera, de acuerdo a la norma ASTM D570-98, se llevó a cabo un ensayo de absorción de agua, con el que se estudia la permeabilidad del material.

### **2.5.3 Caracterización térmica**

**2.5.3.1** Análisis termogravimétrico – TGA. El instrumento utilizado para el análisis termogravimétrico fue una termobalanza TA Instruments 2050TGA, ésta se trabajó una rampa de  $10\text{ °C/min}$ , con un flujo de nitrógeno de  $50\text{ ml/min}$  y un rango de temperatura de  $30\text{ °C}$  hasta  $600\text{ °C}$ .

**2.5.3.2** Calorimetría diferencial de barrido – DSC. Se realizó una calorimetría diferencial de barrido - DSC, esta prueba se hizo con el equipo Discovery DSC con rampa de calentamiento de  $10\text{ °C/min}$ , un flujo de nitrógeno de  $50\text{ ml/min}$  y el rango de temperatura manejado fue de  $-50\text{ °C}$  hasta  $400\text{ °C}$ .

## **2.5.4 Caracterización fisicomecánica**

**2.5.4.1 Dureza.** Se evaluó la dureza del material, en diferentes puntos, mediante un durómetro tipo Shore D. Con el fin de evaluar la resistencia del material a la penetración o a ser rayado.

**2.5.4.2 Impacto.** Esta prueba se realizó siguiendo la norma ASTM D256-10, no se aplicó ningún peso al martillo, y el impacto se realizó desde un ángulo inicial de 80°. El equipo utilizado fue un HSM41 pendulum impact tester de P.A. HILTON Ltd.

### **2.5.4.3 Tensión**

**2.5.4.3.1 Estimulo estático.** La prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM D882-12, mediante un equipo TA Instruments DMA Q800, las dimensiones de las muestras fueron de 17 x 3 x 1 mm de largo, ancho y espesor respectivamente, la velocidad de deformación fue de 3%/min y no se aplicó ninguna carga. Las condiciones de operación del equipo se pueden ver en el anexo B.

**2.5.4.3.2 Estimulo dinámico.** La prueba se realizó con un clamp de tensión, en un equipo TA Instruments DMA Q800, de acuerdo a la norma ASTM D5026-06. Las dimensiones de las muestras fueron de 17 x 3 x 1 mm de largo, ancho y espesor respectivamente, se aplicó un torque de 2, la prueba se realizó en un rango de temperatura de -100°C hasta 100°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Las condiciones de operación del equipo se pueden ver en el anexo C.

### 3. RESULTADO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 PROPIEDADES DEL POLIGLICEROL

Las propiedades fisicoquímicas del aceite de ricino y el glicerol se presentan en el anexo D. Fue necesario caracterizar el poliglicerol, obteniendo índice de hidroxilo (IH) y peso molecular medio numérico (Mn).

El índice de hidroxilo, indica el número de OH presentes en los poligliceroles sintetizados, este valor se presenta en la tabla 2. La reacción de polimerización del glicerol usando catalizadores ácidos homogéneos, desprende una molécula de agua por cada enlace éter formado, como consecuencia de esto, el índice de hidroxilo decrece con respecto al del glicerol a medida que avanza la reacción [22, 23]. Es por esto, que el PG de mayor funcionalidad, es el sintetizado a 150°C durante una hora, mientras que el menor es el sintetizado a 140°C durante dos horas.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del poliglicerol sintetizado

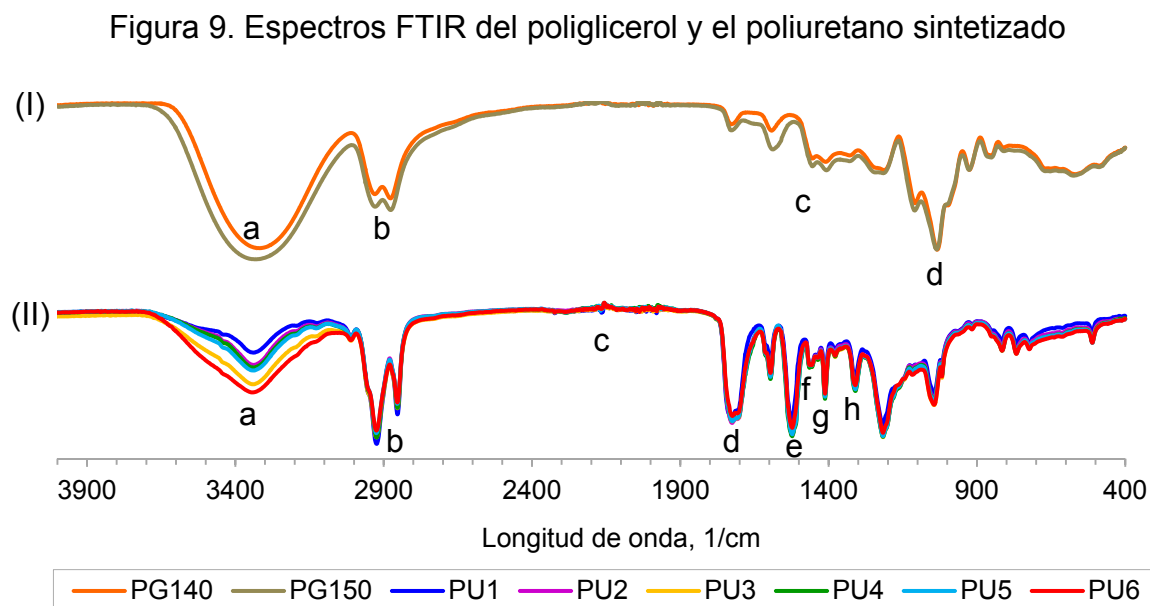
Poliglicerol	Índice de Hidroxilo [KOH/g]	Mn
PG140	100	1052.33
PG150	60	1148.40

El peso molecular medio numérico (Mn) de los poligliceroles no se ve afectado por la temperatura de síntesis, pero si por el tiempo de reacción [22, 23], como se evidencia en la tabla 2, ambos poligliceroles muestran un Mn muy similar entre sí, el espectro obtenido por MALDI-TOF se puede ver en el anexo E. En comparación con otros poligliceroles reportados en la literatura [22, 23], los sintetizados en este trabajo, presentan altos pesos moleculares y alta conversión del monómero, lo que se traduce en un alto índice de hidroxilo.

## 3.2 PROPIEDADES DEL POLIURETANO

Este análisis es mostrado en cuatro partes: propiedades morfológicas, propiedades fisicoquímicas, propiedades térmicas y propiedades mecánicas de los poliuretanos investigados.

**3.2.1 Propiedades morfológicas.** Los espectros IR obtenidos de los poligliceroles sintetizados, usados como precursores, se muestran en la figura 9 (I). La banda (a) característica para los estiramientos OH se da en  $3316\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando que el poliglicerol sintetizado a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiene mayor contenido de este grupo funcional que el de  $140^{\circ}\text{C}$ , lo cual corresponde con el IH medido; la absorción (b) dada entre  $2929$  y  $2876\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a los estiramientos  $-\text{CH}-$  alcano; la señal (c) entre  $1592$  y  $1212\text{ cm}^{-1}$ , es característica de flexiones simétricas de los grupos  $\text{CH}_2$ ; y finalmente se observa entre  $1108$  y  $1034\text{ cm}^{-1}$  las señales (d), correspondientes con los estiramientos  $-\text{C}-\text{O}-$  [9, 8].



Para los poliuretanos, se realizó la prueba de IR después del tiempo de curado estimado, en esta no se observó un pico en la banda (c) en  $2279\text{ cm}^{-1}$ ,

característica del grupo isocianato [10], indicando que todo el diisocianato reacciona, lo que demuestra que la hiperramificación del poliglicerol no afecta la creación de enlaces uretano.

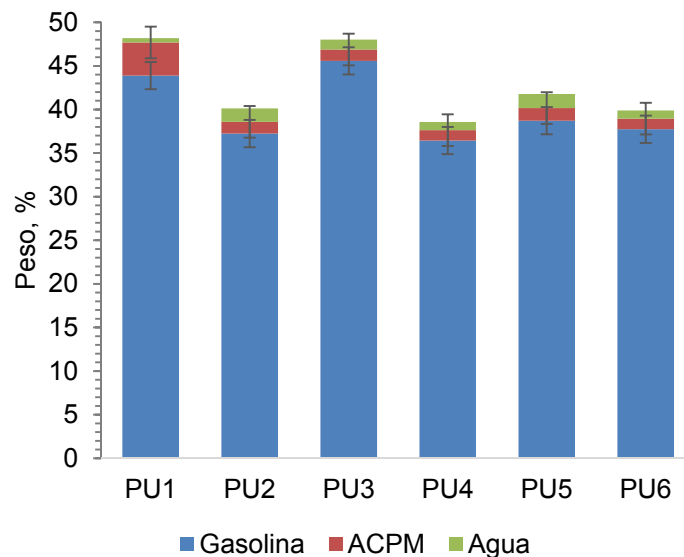
En el espectro, es posible observar la vibración de los grupos amina secundaria del uretano -N-H-, en  $3340\text{ cm}^{-1}$  (a), PU6 es el que mayor intensidad de esta señal presenta, esto se debe a la disponibilidad de OHs para formar enlaces uretano presentes en el poliglicerol sintetizado a condiciones de temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ ; en (d)  $1725\text{ cm}^{-1}$  y  $1730\text{ cm}^{-1}$ , se denotan dos picos, el de menor longitud de onda, da cuenta, del carbonil amina del uretano, mientras que el otro hace referencia a los carbonilos que no crean puentes de hidrogeno, para PU1 conformado solo por aceite de ricino, es significativa la diferencia entre estos dos grupos, la mayoría de los carbonilos presentes no forman parte de los grupos uretano, lo cual se evidencia en la cantidad de segmentos blandos de este material; en (f)  $1522\text{ cm}^{-1}$ , se denotan los enlaces C-N; las señales mencionadas, confirman la presencia de enlaces uretano, los cuales aumentan el contenido de segmentos duros en los materiales [3, 10].

En el rango (b) de  $2924$  a  $2853\text{ cm}^{-1}$ , se observan estiramientos del grupo -CH-; la señal (e) en  $1596\text{ cm}^{-1}$ , hace referencia a los grupos  $\text{CH}_2$ ; la señal (g) en  $1412\text{ cm}^{-1}$ , es característica de los anillos del isocianato, las intensidades de esta señal, repercuten en la estabilidad térmica del material; en (h)  $1310\text{ cm}^{-1}$  se dan flexiones simétricas de los grupos  $\text{CH}_3$  [3, 10].

De acuerdo al estudio de IFIR, es posible inferir que el uso de poliglicerol en la síntesis de poliuretano, permite obtener mayor cantidad de enlaces uretano, en comparación con los poliuretanos conformados con aceite de ricino y glicerol.

**3.2.2 Propiedades fisicoquímicas.** Los resultados del ensayo de hinchamiento y absorción que se realizaron, se muestran en la figura 10. El poliuretano es afectado por los solventes orgánicos, esto se evidencia por el hinchamiento que se da en presencia de gasolina, sin embargo, ante el ACPM, los materiales no se ven afectados en un porcentaje significativo (menor al 5%), esto se debe al tamaño molecular de los solventes orgánicos, puesto que a menor tamaño, la molécula del solvente puede difundirse mejor entre las cadenas del polímero [11], lo que se relaciona con el grado entrecruzamiento de los poliuretanos, denotando que el uso de poliglicerol da lugar a un entrecruzamiento similar al que brinda el glicerol, que es mayor al que se da usando solo aceite de ricino. Debido al tipo de interacción entre las cadenas del PU sintetizado usando PG, este presenta mayor daño en su integridad física ante solventes orgánicos, como se puede evidenciar en el anexo F.

Figura 10. Porcentaje de hinchamiento y absorción de los poliuretanos sintetizados

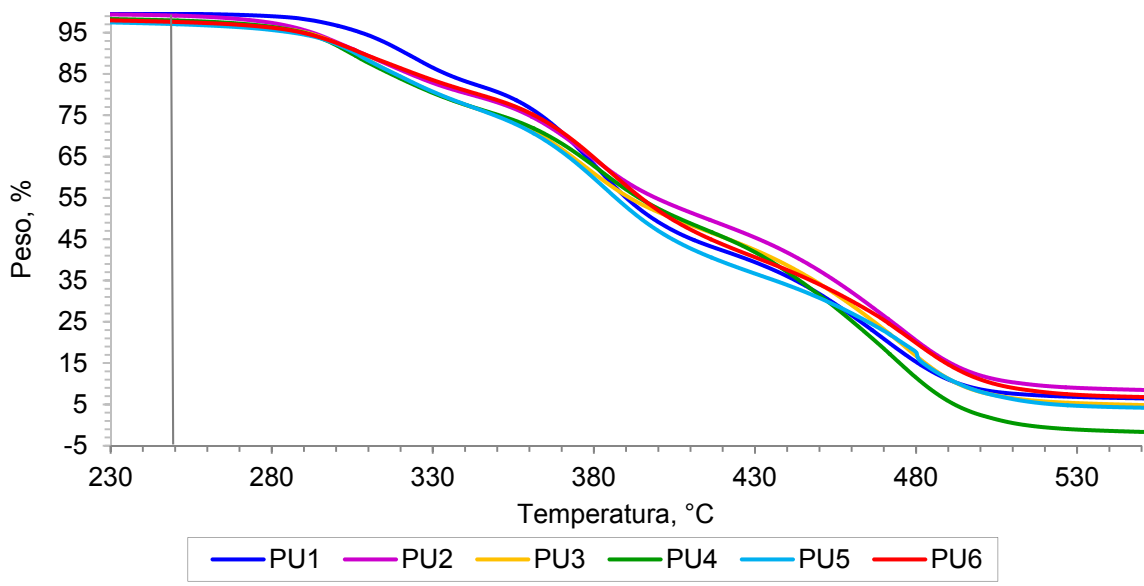


De igual manera, la variación en peso de los polímeros sumergidos en un medio polar, como lo es el agua, no es significativa (menor al 2%), por lo cual, los

poliuretanos sintetizados se pueden exponer a medios húmedos sin verse afectados.

**3.2.3 Propiedades térmicas.** El análisis termogravimétrico se muestra en la figura 11, en este se observa que todos los poliuretanos, mantienen su estabilidad térmica por debajo de los 250°C, sin embargo a temperaturas mayores se da un proceso de degradación.

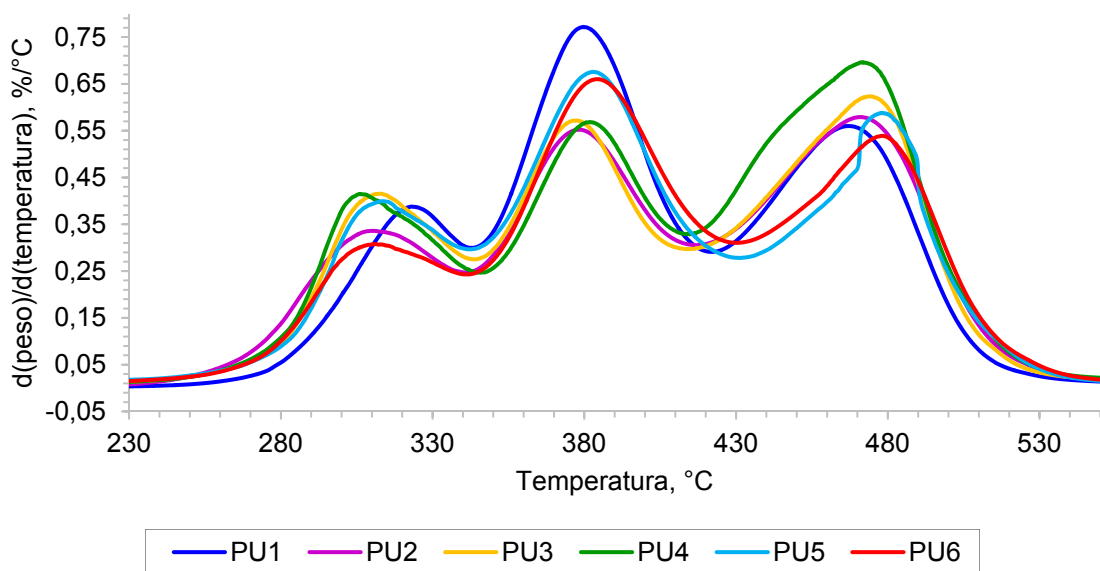
Figura 11. Pérdida de peso con respecto a la temperatura de los poliuretanos sintetizados



En la figura 12, se evidencia que la pérdida de peso de los materiales, se da en tres etapas, la primera empieza en 260°C, y corresponde a la degradación de los componentes minoritarios del aceite de higuera [24], en la segunda etapa comprendida entre 350 y 435°C, ocurre el rompimiento de los enlaces uretano, lo cual desencadena la formación de CO<sub>2</sub>, alcoholes, aminas, aldehídos, CO, etc. [25] [26], finalmente, la última etapa se da a más de 450°C, y se relaciona con la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (cadenas de

triglicéridos de *ácidos* grasos del aceite de higuera y cadenas carbonadas del poliglicerol) [25].

Figura 12. Derivada con respecto a la temperatura del análisis termogravimétrico



En la tabla 3, se presentan las temperaturas, a las cuales el poliuretano pierde un 2, 10, 40 y 80% de la masa inicial. La estabilidad térmica del material estudiado, se ve afectada por la incorporación de poliglicerol y glicerol en la síntesis de poliuretano, disminuye entre 96 y 65°C la temperatura inicial de degradación de los poliuretanos sintetizados con CO y PG (PU5 y PU6), y en 45°C los poliuretanos sintetizados con CO, GP y PG (PU3 y PU4), en comparación con el sintetizado con solo aceite de ricino (PU1). Sin embargo, en la segunda etapa, se observa que la velocidad de degradación de PU1 aumenta en comparación a los demás PUs, este resultado puede ser atribuible a que al aumentar la funcionalidad del polioliol se obtiene un poliuretano con una estructura de red más densa, por lo que el proceso de degradación de la red de poliuretano es más lento, razón por la cual los PUs sintetizados con un porcentaje de glicerol en el polioliol presentan mayor estabilidad que los sintetizados con aceite de ricino y poliglicerol. Esto confirma que los hidroxilos primarios dan uretanos más estables que los hidroxilos

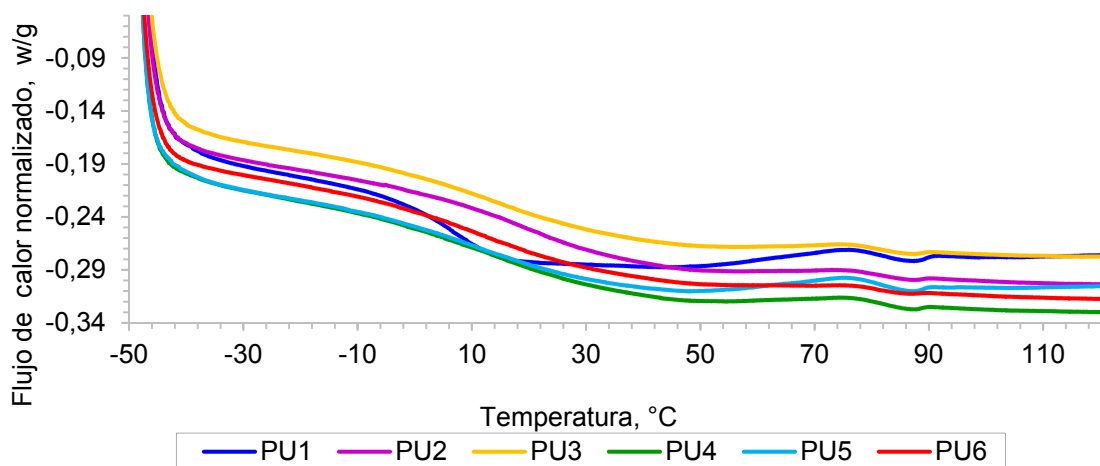
secundarios procedentes del ácido ricinoleico, además que la estructura del polímero afecta la estabilidad del enlace uretano.

Tabla 3. Propiedades térmicas de los poliuretanos sintetizados

Muestra	Temperatura, °C			
	T(2%)	T(40%)	T(80%)	Tg
PU1	292.4	383.8	471.5	6.663
PU2	273.7	387.8	480.9	22.221
PU3	238.8	381.6	475.1	16.172
PU4	247.7	384.7	467.9	16.488
PU5	196.6	379.7	475.7	10.475
PU6	227.5	387.0	479.8	12.395

El análisis de DSC, figura 13, muestra que cuando es usado solo aceite de ricino como polioli, se observa una temperatura de transición vítrea (Tg) de 7°C, mientras que cuando un 40% del polioli es reemplazado con poliglicerol se aumentan las temperaturas en 4°C, esto debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos, la cual está directamente relacionada con la Tg de este material. Finalmente, los poliuretanos con mayor Tg son los que contienen glicerol como polioli, puesto que la estructura del glicerol es más estrecha, lo cual limita la movilidad molecular, generando un aumento en la Tg del PU.

Figura 13. Termogramas DSC de los poliuretanos sintetizados



**3.2.4. Propiedades mecánicas.** La tabla 4 muestra el efecto del poliglicerol en las propiedades mecánicas del poliuretano. Se obtuvieron altos valores de módulo de Young, esfuerzo último, porcentaje de deformación y dureza, lo cual implica un aumento en la plasticidad del material.

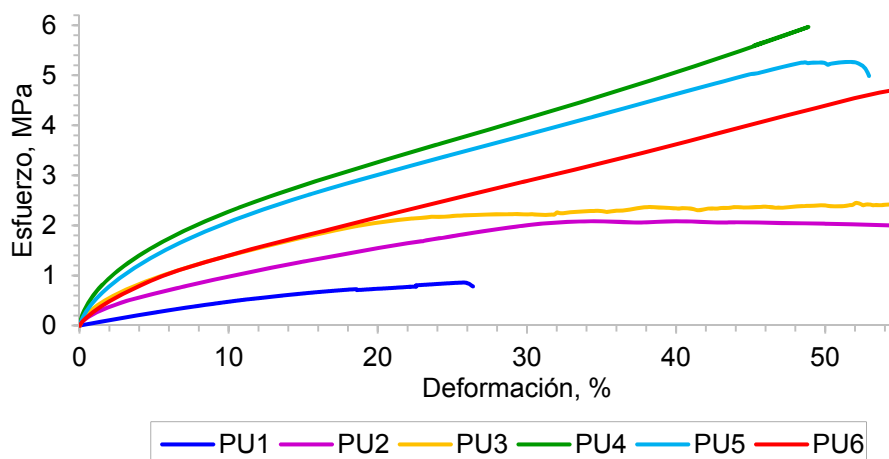
Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Límite elástico [MPa]	Esfuerzo último [MPa]	Máxima deformación [%]	Dureza [Shore D]	Energía absorbida <sup>1</sup> (Tenacidad) [J]
PU1	5.2081	0.3270	0.8583	25.75	-	-
PU2	44.8728	0.1795	2.0840	34.52	43.3	14.189
PU3	53.5216	0.3211	2.4080	53.37	47.7	13.088
PU4	117.8395	0.4714	6.7240	56.30	56.7	13.138
PU5	61.9456	0.4814	5.2680	51.7100	56	14.101
PU6	36.9496	0.2956	4.7460	55.3450	58.3	15.044

<sup>1</sup> El registro fotográfico de la prueba de impacto, se puede ver en el anexo G.

La resistencia tensil y el porcentaje de elongación aumentan debido a que se produce un mayor entrecruzamiento por la incorporación de hidroxilos primarios los cuales son más reactivos que los hidroxilos secundarios, pero a su vez se aumenta la fase amorfa o segmentos suaves en el poliuretano aumentando flexibilidad del polímero, la resiliencia del material que es la capacidad de absorber energía en el periodo elástico disminuirá, aumentando el rebote y la dureza, comportamiento que se puede observar en la figura 14, donde el área bajo la curva hasta el límite elástico es mayor para PU1 y disminuye con la incorporación de poliglicerol [26].

Figura 14. Esfuerzo vs. Deformación de los poliuretanos sintetizados



Con las pruebas dinámicas de DMA, el Tan Delta y el módulo de almacenamiento, a partir de los cuales se analiza el comportamiento viscoelástico de los materiales. En la figura 15, se puede observar que todos los polímeros presentan un cambio abrupto en el módulo de almacenamiento a medida que incrementa la temperatura, pasando de un comportamiento elástico a uno plástico, consecuencia de la transición vítrea que experimentan los materiales.

Por debajo de la Tg los materiales se vuelven rígidos y cristalinos, aumentando la capacidad de absorber energía, razón por la cual aumenta el módulo de almacenamiento y disminuye el de pérdida, generando los picos del tan delta que se visualizan en la figura 16. Las diferencias entre las Tg de los materiales, se deben a factores estructurales y morfológicos (segmentos duros y blandos) de los poliuretanos sintetizados. La alta funcionalidad y cadenas cortas del glicerol, aumentan la densidad de entrecruzamiento generando polímeros elásticos a temperaturas por debajo de  $-25^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado la PU1 expresa comportamientos viscosos a temperaturas mucho menores que PU2, debido a las largas cadenas carbonadas de presentes en el aceite de ricino, permitiendo una mayor deformación plástica antes de la ruptura. Finalmente, los polímeros con presencia

de poliglicerol exhiben un comportamiento intermedio, viscoso por encima de 0 ° C y elástico por debajo de este punto.

Figura 15. Prueba de tensión dinámica, Tan Delta para los poliuretanos sintetizados

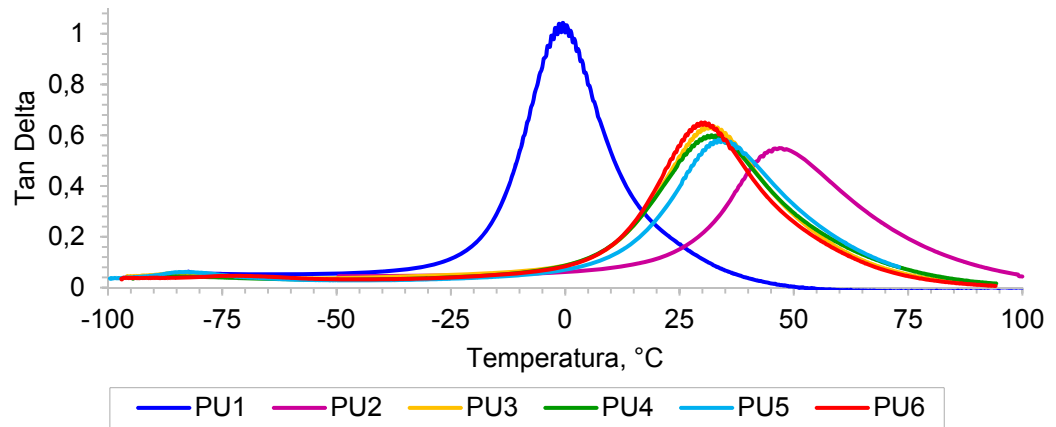
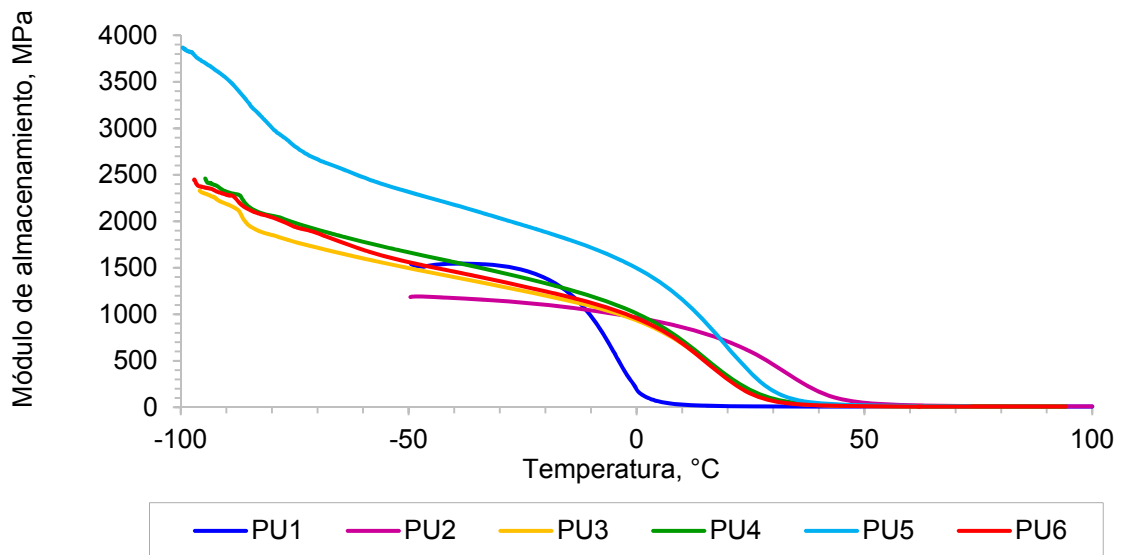


Figura 16. Módulo de almacenamiento vs temperatura para los poliuretanos sintetizados



#### **4. CONCLUSIONES**

La inclusión de poliglicerol en el polioliol cambia significativamente las propiedades morfológicas, térmicas y fisicomecánicas de los poliuretanos sintetizados, en comparación con los preparados a partir de aceite de ricino y glicerol.

Al variar la composición del poliglicerol dentro del polioliol, se obtienen diferentes grados de entrecruzamiento, generando materiales con mejor resistencia tensil y porcentaje de elongación, lo que está conectado con el aumento en la funcionalidad de los hidroxilos. Por otro lado se denota un incremento en la plasticidad del material, debido al aumento en las cadenas carbonadas hiperramificadas del poliglicerol. Finalmente la estructura del polímero disminuye la estabilidad térmica del material.

Por lo tanto, se concluye que con el uso de poliglicerol en el polioliol, es posible diseñar materiales más deseables para un requisito específico de uso final, disminuyendo el impacto al medio ambiente y la dependencia de los hidrocarburos.

## 5. RECOMENDACIONES

Estudiar las variables que afectan la reacción de polimerización de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles con poliglicerol, para evaluar el efecto de la miscibilidad de los componentes poliméricos y su relación con el grado de conversión. Completar este estudio con una prueba de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NRM), para verificar la reacción de los hidroxilos del poliglicerol, además realizar ensayos de microscopía electrónica de barrido (TEM) con el fin de relacionar el tamaño de los dominios duros y suaves con los resultados de la cinética de polimerización.

Tomando en consideración la variación en las propiedades mecánicas y químicas de los poliuretanos sintetizados, se recomienda explorar las posibles aplicaciones industriales de estos materiales.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] A. Prociak, S. Iannace y C. B. Park, «Bio-based polyurethane foams,» de *Biofoams: Science and applications of bio-based cellular and porous materials*, Florida, Taylor & Francis Group, LLC, 2016, pp. 267-287.
- [2] H. Yeganeh y M. R. Mehdizadeh, «Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol,» *European Polymer Journal*, nº 40, pp. 1233-1238, 2004.
- [3] M. A. Corcuera, L. Rueda, B. Fernandez d'Arlas, C. Marieta, I. Mondragon y A. Eceiza, «Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil,» *Polymer degradation and stability*, nº 95, pp. 2175-2184, 2010.
- [4] M. F. Valero Valdivieso, Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2009.
- [5] C. M. Torres Jiménez y S. L. Silva Supelano, Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [6] J. Lombana Coy, J. Vega Jurado, E. Britton Acevedo y S. Herrera Velásquez, Análisis del sector biodiésel en Colombia y su cadena de suministro, Barranquilla: Universidad del Norte, 2015.
- [7] Z. Petrovic, M. Ionescu y I. Javni, «Polyglycerol based polyols and polyurethanes and methods for producing polyols and polyurethanes». Estados Unidos Patente US 2009/0082483 A1, 26 Marzo 2009.
- [8] K. Laych, S. Dumarcay, P. Gérardin, R. Belakhmima, M. Ebn Touhami y M. Chaouch, «Non isocyanate route to polyurethanes from polyglycerol five membered polycarbonate,» *Journal of materials and environmental science*, vol. II, nº 6, pp. 3245-3250, 2015.
- [9] P. Mazo, O. Yarce y L. Rios, «Síntesis de espumas rígidas de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor y poliglicerol empleando calentamiento

por microondas,» *Polimeros*, vol. 21, nº 1, pp. 59-66, 2011.

- [10] L. Piszczyk, M. Strankowski, M. Donowska, A. Hejna y J. T. Haponiuk, «Rigid polyurethane foams from a ployglycerol-based polyol,» *European polymer journal*, nº 57, pp. 143-150, 2014.
- [11] M. Beltrán Rico y A. Marcilla Gomis, *Tecnología de polímeros: Procesando propiedades*, San Vicente: Universidad de Alicante, 2012.
- [12] Z. Petrovic, H. Kricheldorf, O. Nuyken y G. Swift, «Polyurethanes,» de *Handbook of polymer synthesis*, New York , Marcel Dekker, 2005, pp. 503-541.
- [13] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes*, New York : Taylor & Francis Group, 2013.
- [14] I. R. Clemitson, *Catable polyurethane elastomers*, New York: Taylor & Francis Group, 2015.
- [15] T. Thomson, *Polyurethanes as specialty chemicals: Principles and applications*, New York: CRC Press, 2005.
- [16] M. Ionescu, «Synthesis of vegetable oil polyols by using reactions involving the double bonds,» de *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Shawbury, Rapra Technology, 2005, pp. 450-455.
- [17] G.-S. Tay, T. Nanbo, H. Hatakeyama y T. Hatakeyama, «Polyurethane composites derived from glycerol and molasses polyols filled with oil palm empty fruit bunches studied by TG and DMA,» *Thermochimica Acta*, vol. 525, nº 2, pp. 190-196, 2011.
- [18] O. Olabisi y K. Adewale, *Handbook of thermoplastics*, New York: Taylor & Francis Group, 2016.
- [19] P. R. P. P. a. M. S. G. Rokicki, «Hyperbranched aliphatic polyeter obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate,» *Green Chemistry*, vol. 7, nº 7, pp. 529-539, 2005.
- [20] S. Salehpur, *Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol*, Ottawa: University of Ottawa of Chemical and Biological Engineering, 2012.

- [21] A. Sánchez y M. Arévalo, Estudio del efecto de la proporción y longitud de cadena del ácido graso en las características anfílicas del poliglicerol éster, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [22] S. Salehpur y M. A. Dubé, «Towards the sustainable production of higher molecular weight polyglycerol,» *Macromolecular chemistry and physics*, vol. 212, nº 12, pp. 1284-1293, 2011.
- [23] C. Ardila Suárez, «Study of polyglycerol morphology: dependence on reaction conditions,» de *Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2014, pp. 63-78.
- [24] F. M. Valero y L. E. Díaz, «Poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificado y poli-isocianatos de lisina: síntesis, propiedades mecánicas y térmicas y degradación in vitro,» *Química Nova*, vol. 37, nº 9, pp. 1441-1445, 2014.
- [25] K. Somani, S. Kansara, N. Patel y A. Rakshit, «Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding,» *International journal of adhesion & adhesives*, nº 23, pp. 269-275, 2003.
- [26] P. Mazo y L. A. Rios, «Síntesis y caracterización de espumas flexibles de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor maleinizado,» *Polimeros: Ciencia y tecnología*, vol. 19, nº 2, pp. 149-154, 2009.

## BIBLIOGRAFIA

- Clemitson, I. R. (2015). *Castable polyurethane elastomers*. New York: Taylor & Francis Group.
- Fornasiero, P., & Graziani, M. (2011). *Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge*. New York: Taylor & Francis Group .
- Huang, W. M., Yang, B., & Qing Fu, Y. (2012). *Polyurethane Shape Memory Polymers*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Iannance, S., & Park, C. B. (2016). *Biofoams: Science and Applications of Bio-Based Cellular and Porous Materials*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Krishnaraj, R. N., & Yu, J.-S. (2016). *Bioenergy: Opportunities and Challenges*. Oakville: Apple Academic Press, Inc.
- Lee, S. T., & Ramesh, N. S. (2004). *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. Washington, D.C.: CRC Press.
- Olabisi, O., & Adewale, K. (2016). *Handbook of thermoplastics*. New York: Taylor & Francis Group.
- Petrovic, Z., Kricheldorf, H., Nuyken, O., & Swift, G. (2005). *Polyurethanes*. New York: Marcel Dekker.
- Prisacariu, C. (2011). *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*. Romania: Springer-Verlag.
- Salehpour, S. (2012). *Synthesis of stimuli-responsive hydrogels from glycerol*. Ottawa: Somaieh Salehpour.
- Szycher, M. (2013). *Szycher's handbook of polyurethanes*. New York : Taylor & Francis Group.
- Thomson, T. (2005). *Polyurethanes as specialty chemicals: Principles and applications*. New York: CRC Press.

## ANEXOS

### ANEXO A. Cálculo de las Cantidades Estequiométricas de Polioliol y MDI

A continuación se muestra el cálculo estequiométrico para determinar la cantidad de reactivo a utilizar en base a la funcionalidad del polioliol.

#### Cálculo de relación estequiométrica NCO/OH

$$\frac{NCO}{HO} = \frac{\text{moles de NCO}}{\text{moles de HO}}$$

Para el cálculo de la cantidad de moles de OH

$$\text{moles de OH} = \frac{\text{g de polioliol} * 1H \left( \text{mg de } \frac{KOH}{\text{g de polioliol}} \right)}{1000 * 56.1 \text{ g de } \frac{KOH}{\text{mol}}}$$

Donde 1H se refiere al índice de hidroxilo del polioliol según el Anexo A es 160 mg KOH/g aceite.

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

$$\text{moles de NCO} = \frac{\text{g de isocianato} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular del isocianato } \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

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

## ANEXO B. Condiciones de Operación Pruebas Estáticas en Equipo DMA

Tabla 5. Condiciones de operación DMA en prueba de tensión estática

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

## ANEXO C. Condiciones de Operación Pruebas Dinámicas en Equipo DMA

Tabla 6. Condiciones de operación DMA en prueba de tensión dinámica

<b>Clamp</b>	<b>Tension Film</b>
Mode	DMA Multifrequency Strain
Test	Temp. Ramp/Freq. Sweep
Sample	Rectangular (l,w,t)
Dimensions	20x2,8x1,8 mm
Strain	0.10%
Preload Force	0,01 N
Force Track	125%
Soak time	5 min
Initial Temp.	50°C
Final Temp	200°C
Ramp Rate	5°C/min
Frequency	1 Hz

## ANEXO D. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos

Tabla 7. Propiedades Fisicoquímicas Glicerol

<b>Glicerol al 85% v/v (Merck)</b>	
Concentración %v/v	85
Índice de Hidroxilo (mg KOH/g)	1815
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1130

Tabla 8. Propiedades Fisicoquímicas Aceite de Ricino

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

Tabla 9. Propiedades Fisicoquímicas MDI Diisocianato

<b>Rubinate 5005 MDI (Laboratorios HUNSTMAN)</b>	
Funcionalidad aprox.	2,7
Peso equivalente	133
Peso molecular promedio (g/mol)	340
Acidez (ppm HCl)	50-250
Viscosidad (25°C) cPs	170-250
Gravedad Especifica (25°C)	1,23
Punto de Inflamación (°C)	218
Presión de vapor a 25°C mmHg	1x10

## ANEXO E. Espectros de MALDI-TOF de los poligliceroles

Figura 17. Espectro MALDI-TOF del poliglicerol sintetizado a 140°C

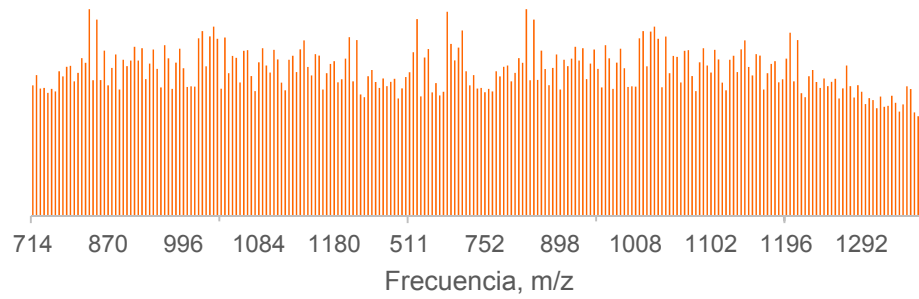
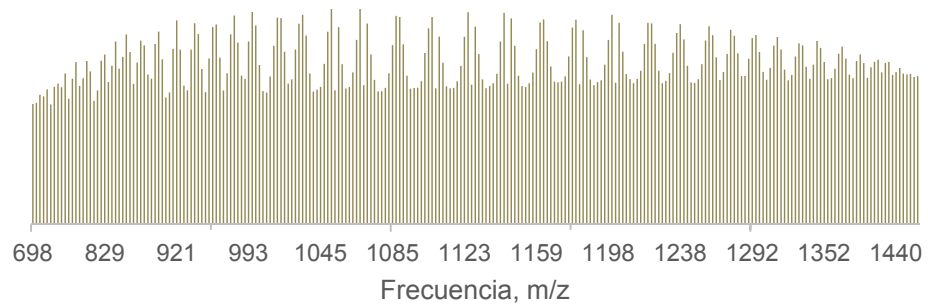


Figura 18. Espectro MALDI-TOF del poliglicerol sintetizado a 150°C



**ANEXO F. Registro fotográfico de la prueba de ataque químico**

Figura 19. Muestras antes del ataque químico - Gasolina

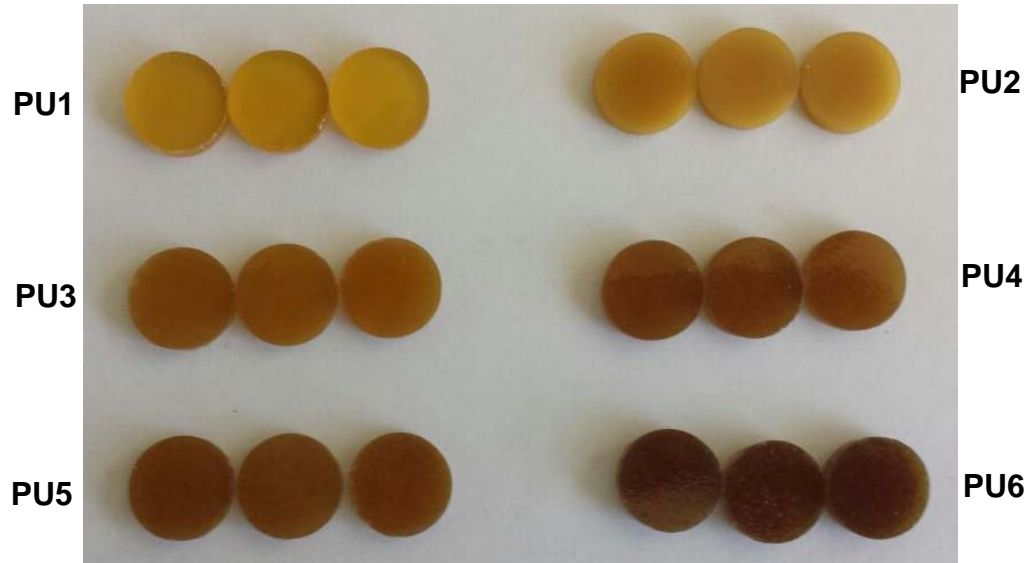


Figura 20. Muestras después del ataque químico - Gasolina



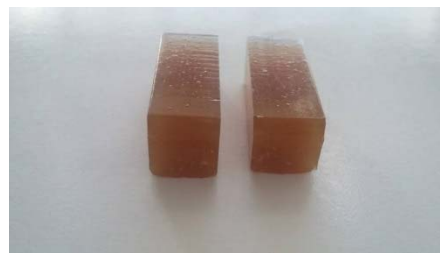
**ANEXO G. Registro fotográfico de la prueba de impacto.**



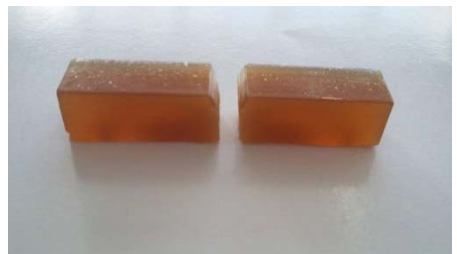
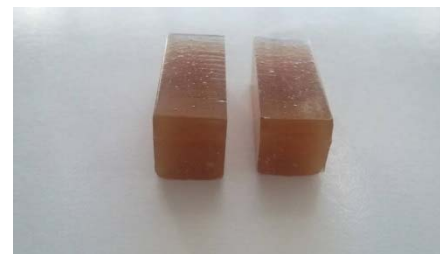
**PU1**



**PU2**



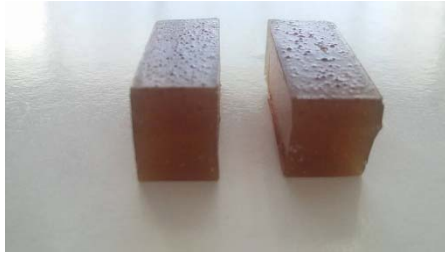
**PU3**



**PU4**



**PU5**



**PU6**

