



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**PROCESOS PARA LA SÍNTESIS DE POLIURETANOS EN
BASE ACUOSA: MODELADO, VALIDACIÓN Y SIMULACIÓN**

ROMINA CAROLINA ANTONELLA AMIN FERRIL

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2016

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre Junio de 2004 y Marzo de 2016, bajo la dirección de las Dras. Claudia Sarmoria y Adriana Brandolin, ambas Profesoras de la Universidad Nacional del Sur e Investigadoras del CONICET.

Romina Carolina Antonella Amin Ferril



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de
.....(.....)

Agradecimientos

Pienso que no es difícil imaginar que son muchas las personas que me acompañaron y alentaron a seguir adelante en todos estos años. Estoy prácticamente segura que me olvidaré de nombrar a algunos pero de todos modos quiero agradecer especialmente:

A mis directoras de tesis, Claudia y Adriana por su gran entrega y dedicación para que esta tesis llegara a buen puerto pero sobre todo por no bajar los brazos y por no dejarme hacerlo. Valoro inmensamente todas las horas extras que dedicaron para que juntas terminemos este trabajo.

A Ruth, Cristina y Graciela por enseñarme prácticamente todo lo necesario para llevar adelante mi trabajo experimental. Fueron muy generosas y pacientes conmigo.

A mi familia, en especial a mamá y a mi amor, Rodrigo, que nunca dejaron de confiar en mí y siempre fueron un gran sostén, no me refiero solamente a estos años de trabajo sino en la vida en general. Por supuesto, a mis hijas, que con sus “largas” siestas ayudaron a que mamá pudiera terminar. También gracias a mis suegros que desde el primer día me adoptaron y quisieron como una hija.

A mis compañeros de estudio, mate, campamentos, partiditos de paddle y MÁS... Cecilia, Erica, Lorena y Hernán.

A todo el grupo de Polímeros, que en aquellos años fue muy unido y no tengo dudas que continúa igual. A Ángel y Andrés por compartir sus conocimientos sobre cromatografía y demás, a Mario y Fernanda, por sus ricas charlas, digo comidas, bueno... en realidad ambas. A Gustavo que estuvo dispuesto a ayudarme en todo momento. A Silvia por estar siempre presente de un modo u otro. Gracias también a

Silvia, Ioana y Mariana por nunca dejar de hacer la incómoda pregunta: ¿Cómo sigue la tesis? que siempre significó un empujoncito para mí.

A PLAPIQUI, en su totalidad, siempre fue un privilegio formar parte de este instituto. Además, gracias a PLAPIQUI porque me dejó grandes amigas que seguirán siendo parte de mi vida: Mariana, Cora y Cecilia.

Finalmente, quiero agradecer a CONICET por el apoyo económico que hizo posible este trabajo.

Resumen

Los poliuretanos constituyen una proporción importante de los polímeros usados en ingeniería y pueden ser empleados como elastómeros, espumas, adhesivos o pinturas. La razón de su versatilidad es que pueden sintetizarse a partir de reactivos muy variados, a condición de que contengan grupos isocianato y alcohol. Una de las características más ventajosas de los poliuretanos cuando se utilizan como pinturas es su buena resistencia a condiciones climáticas adversas y a solventes orgánicos. Por su uso de solventes, las formulaciones tradicionales contribuyen a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) a la atmósfera. En un esfuerzo tendiente a disminuir esas emisiones como parte de las políticas de cuidado del medio ambiente, se está estudiando desde hace algunas décadas el proceso de síntesis de pinturas poliuretánicas en base acuosa. Esto puede lograrse con una adecuada modificación de las formulaciones, que permita minimizar el uso de solventes orgánicos sin perder las propiedades atractivas de las resinas poliuretánicas. Como los isocianatos son muy reactivos, el sistema de síntesis tiene siempre reacciones secundarias que pueden afectar la calidad del producto. Las propiedades finales de los materiales sintetizados dependen de gran cantidad de variables, lo que hace deseable contar con un modelo matemático que permita relacionarlas, y avanzar en la optimización de las formulaciones.

En este trabajo de tesis se presenta un modelo matemático de la síntesis de poliuretano en base acuosa, con el objetivo de predecir la evolución de pesos moleculares promedio, conversión y otras propiedades durante el proceso. El modelo usa el enfoque cinético-recursivo, y tiene en cuenta las reacciones secundarias más comunes. Varias de estas reacciones producen ramificaciones y, bajo condiciones adecuadas, podrían resultar en la gelificación del producto. Además, el modelo calcula

las fracciones másicas de material soluble, pendiente y elásticamente activo durante la etapa de postgel. La descripción cuantitativa de esta etapa es útil para seguir el comportamiento del sistema una vez aplicada la pintura.

Además, en nuestro laboratorio se realizaron numerosas experiencias de síntesis empleando el método de dispersión del prepolímero y los reactivos diisocianato de isoforona, poli(propileno)glicol, ácido dimetilol propiónico y etilendiamina. Se tomaron muestras a intervalos regulares a las que se les midieron los pesos moleculares promedio mediante cromatografía por exclusión de tamaños y las conversiones mediante espectroscopia infrarroja.

Se emplearon los datos de una parte de las formulaciones sintetizadas para hallar constantes cinéticas para las temperaturas de 50 y 60°C. Los restantes datos se usaron para validar el modelo. Datos de la literatura se emplearon para el mismo propósito. Los resultados muestran que el modelo desarrollado tiene gran potencial como herramienta de simulación y optimización de formulaciones para la síntesis de poliuretanos.

Abstract

Polyurethanes make up a large proportion of the polymers used in engineering, and may be used as elastomers, foams, adhesives or paints. The reason behind their versatility is that they may be synthesized from very different reactants, as long as they contain isocyanate and alcohol groups. One of the most advantageous characteristics of polyurethanes when used as paints is their good resistance to adverse climatic conditions, as well as to organic solvents. Because of their use of solvents, traditional formulations contribute to the emission of volatile organic compounds (VOC) to the atmosphere. In an effort aimed at reducing those emissions as part of environmental care policies, studies on the synthesis of water based polyurethanic paints have been held for the past few decades. Such syntheses may be achieved with appropriate modifications of the formulations that minimize the use of organic solvents while avoiding the loss of the attractive properties of polyurethanic resins. As isocyanates are very reactive, polyurethane production always presents side reactions that may affect the quality of the product. The final properties of the synthesized materials depend on a large quantity of variables, something that makes it desirable to have a mathematical model able to quantify the relationships between them and contribute to the optimization of the formulations.

In this thesis a mathematical model of the synthesis of water based polyurethanes is presented, with the objective of predicting the evolution of average molecular weights, conversion and other properties during the process. The model uses the kinetic-recursive approach, and takes into account the most common side reactions. Several of these side reactions produce branching and, under adequate conditions, could lead to the gelification of the product. The model also calculates the mass fractions of soluble, pendant and elastically active material during the postgel stage. The quantitative

description of this stage is useful to follow the behavior of the system once the paint has been applied.

As part of this work, numerous synthesis experiments were performed in our laboratory using the method of prepolymer dispersion and the reactants isophorone diisocyanate, polypropylene glycol, dimethylol propionic acid and ethylene diamine. Samples were obtained at regular intervals and analyzed to measure their average molecular weights by Size Exclusion Chromatography, and the conversions by Infrared Spectroscopy.

The results from a fraction of the synthesized formulations were used to find kinetic constants for the temperatures of 50 and 60°C. The remaining data were used to validate the model. Data from the literature was used for the same purpose. The results show that the model developed here has great potential as a tool for simulation and optimization of formulations for the synthesis of polyurethanes.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridos por los jurados.

Dra. Claudia Sarmoria

Dra. Adriana Brandolin

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción	2
1.1. Trascendencia de los poliuretanos	2
1.2. Aspectos históricos	6
1.3. Pinturas de poliuretanos en base acuosa	8
1.4. Química general de los poliuretanos	10
1.4.1. Reacciones del isocianato	11
1.4.2. Materias primas empleadas para la síntesis de poliuretanos.....	13
1.4.2.1. Diisocianatos	14
1.4.2.2. Macroglicol	16
1.4.2.3. Extensor de cadena.....	17
1.4.2.4. Agente dispersante interno.....	18
1.4.2.5. Catalizadores	20
1.4.2.6. Agente neutralizante.....	21
1.4.3. Métodos de síntesis	21
1.4.3.1. Método de la acetona	22
1.4.3.2. Método de dispersión de prepolímero.....	23
1.4.3.3. Método de dispersión del fundido (método Hot-melt).....	23
1.4.3.4. Método de cetamina/cetazina.....	23
1.5. Cinética de la síntesis de poliuretanos	24
1.6. Modelado matemático.....	26
1.7. Bibliografía	29

Capítulo 2: Modelado matemático	39
2.1. Definición de especies conceptuales.....	41
2.2. Sistema de ecuaciones cinéticas.....	44
2.3. Metodología para determinación de peso molecular promedio en peso.....	50
2.4. Otros parámetros determinados por el modelo.....	59
2.5. Propiedades de postgel del sistema.....	60
2.6. Implementación del modelo.....	65
2.7. Resultados.....	66
2.7.1. Efecto de las reacciones de ramificación.....	68
2.7.2. Efecto del extensor de cadena.....	71
2.7.3. Fracciones de dioles.....	73
2.7.3.1. Efecto del contenido de diol con grupo polar (DMPA).....	74
2.7.4. Efecto del imbalance estequiométrico $[NCO]/[OH]$	75
2.7.5. Propiedades de postgel.....	78
2.8. Bibliografía.....	80
Capítulo 3: Trabajo experimental	85
3.1. Materiales.....	85
3.1.1. Pre-tratamiento de los materiales.....	86
3.2. Síntesis de poliuretano.....	87
3.2.1. Dispositivo experimental.....	87
3.2.2. Condiciones de reacción.....	88
3.2.3. Toma de muestra.....	90
3.3. Técnicas experimentales.....	91
3.3.1. Determinación de la concentración de grupos isocianato.....	91

3.3.1.1. Técnica tradicional: titulación con dibutilamina	91
3.3.1.2. Nueva técnica propuesta: análisis de espectro infrarrojo.....	92
3.3.2. Determinación del número de hidroxilo (OH) de los macroglicoles	93
3.3.3. Determinación de pesos moleculares promedios y distribución de pesos moleculares.....	96
3.4. Resultados	101
3.4.1. Curvas de calibración	101
3.4.1.1. Cromatografía por exclusión de tamaños.....	101
3.4.1.2. Espectroscopia de infrarrojo	102
3.4.2. Determinación del porcentaje NCO mediante titulación	104
3.4.2.1. Materia prima: IPDI	104
3.4.2.2. Muestras de la reacción: comparación con la técnica de FTIR..	106
3.4.3. Determinación del número de hidroxilo de los macroglicoles.....	108
3.4.4. Identificación de grupos mediante FTIR.....	109
3.4.5. Formulaciones empleadas para la síntesis de poliuretano.....	110
3.4.6. Seguimiento del avance de reacción durante la síntesis.....	114
3.4.7. Determinación de pesos moleculares medios másicos.....	115
3.5. Bibliografía	119
Capítulo 4: Validación del modelo desarrollado	123
4.1. Metodología de ajuste	123
4.2. Ajuste de las constantes cinéticas a 60 °C	125
4.2.1. Criterio a. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de conversión vs. tiempo y los datos calculados.....	126

4.2.2.	Criterio b. Aproximar R^2 , coeficiente de determinación, al valor uno empleando datos de conversión vs. tiempo	139
4.2.3.	Criterio c. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de conversión y peso molecular promedio en peso vs. tiempo y los datos calculados	146
4.2.4.	Criterio d. Aproximar R^2 al valor uno empleando los datos experimentales de conversión y MW vs. tiempo	150
4.2.5.	Criterio e. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de MW vs. conversión y los datos calculados	153
4.2.6.	Resumen de los resultados de los diferentes criterios de optimización a 60°C	157
4.3.	Ajuste de las constantes cinéticas a 50°C	158
4.4.	Simulación	161
4.4.1.	Simulación de reacciones a 60°C	162
4.4.2.	Simulación de reacciones a 50°C	168
4.5.	Validación del modelo con datos de bibliografía.....	171
4.6.	Bibliografía	174
	Capítulo 5: Conclusiones y trabajo futuro	177
5.1.	Conclusiones generales	177
5.2.	Trabajo futuro	179
5.3.	Bibliografía	180
	Apéndice: Formulaciones empleadas	183

Índice de Figuras

Figura 1.1. (a) Isocianato, (b) Alcohol y (c) Uretano	10
Figura 1.2. Reacciones del isocianato con distintos reactivos (Chattopadhyay y Raju, 2007).....	12
Figura 1.3. Isocianatos de uso industrial más común	15
Figura 1.4. Monómeros aniónicos usados como agentes dispersantes internos	19
Figura 1.5. Monómeros catiónicos usados como agentes dispersantes internos	19
Figura 1.6. Monómero no-iónico usado como agente dispersante interno.....	20
Figura 2.1. Esquema de entrecruzamiento en cadenas de poliuretano (Chen y <i>col.</i> , 2006).....	42
Figura 2.2.a. Especies conceptuales cuando el extensor de cadena es un diol. Símbolos vacíos: grupos sin reaccionar; símbolos llenos: grupos reaccionados	43
Figura 2.2.b. Especies conceptuales cuando el extensor de cadena es una diamina. Símbolos vacíos: grupos sin reaccionar; símbolos llenos: grupos reaccionados	44
Figura 2.3.a. Molécula genérica de poliuretano. Se muestran los grupos uretanos (E_i), alofanatos (M) y biuret (G)	52
Figura 2.3.b. Molécula genérica de poliuretano. Se muestran las especies conceptuales (Figura 2.2).....	52
Figura 2.4. Peso molecular promedio en peso con y sin reacciones de ramificación en función del tiempo.....	69
Figura 2.5. Conversiones de reactivo en función del tiempo. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5 con prepolimerización de 200 minutos).....	70
Figura 2.6. Concentración de ramificaciones. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5 con prepolimerización de 200 minutos).....	71

Figura 2.7. Peso molecular promedio en peso empleando distinto extensor de cadena. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5).....	72
Figura 2.8. Fracciones molares de diol de cadena corta y cadena larga incorporados a las cadenas. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5).	73
Figura 2.9. <i>MW</i> para distintos porcentajes de DMPA en la formulación. (Condiciones de las filas 1, 2, 3 y 5 de la Tabla 2.5).....	75
Figura 2.10. Peso molecular promedio en peso y conversión de diisocianato al final de la etapa de prepolimerización para distintas relaciones [NCO]/[OH]. (Condiciones de las filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).....	76
Figura 2.11. Peso molecular promedio en peso para distintas relaciones [NCO]/[OH]. (Condiciones de filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).	77
Figura 2.12. Tiempo en el que se alcanza el punto de gel para distintas [NCO]/[OH]. (Condiciones de filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).	78
Figura 2.13. Peso molecular promedio en peso y fracción de material soluble a distintos imbalances estequiométricos en función del tiempo. (Condiciones de filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).....	79
Figura 2.14. Peso molecular promedio en peso y propiedades postgel en función del tiempo. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5)	80
Figura 3.1. Esquema del reactor	88
Figura 3.2. Esquema de síntesis.....	89
Figura 3.3. Cromatograma típico obtenido por SEC	98
Figura 3.4. Ejemplo de curva de calibración de poliestireno	102
Figura 3.5. Espectroscopias infrarrojas realizadas para obtener la curva de calibración	103
Figura 3.6. Curva de calibración de FTIR	104

Figura 3.7. Comparación de los métodos de determinación de %NCO mediante Titulación y FTIR.....	107
Figura 3.8. Espectro de FTIR de una muestra correspondiente a la etapa de prepolimerización (Formulación N° 9 de la Tabla 3.8).....	110
Figura 3.9. Espectros de infrarrojo de prepolímeros de poliuretano tomados a distintos tiempos de reacción (Formulación N° 5 en Tabla 3.7).....	114
Figura 3.10. Conversión de Isocianato vs. Tiempo de reacción (Formulación N° 5 de la Tabla 3.7).....	115
Figura 3.11. Cromatogramas a distintos tiempos de la polimerización (Formulación N° 5 de la Tabla 3.7).....	117
Figura 3.12. Peso molecular promedio en peso (Formulación N° 5 de la Tabla 3.7)...	118
Figura 4.1. Criterio a. Datos de conversión calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3)	129
Figura 4.2. Criterio a. Conversión vs. tiempo, reacción 7 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3).....	130
Figura 4.3. Criterio a. Conversión vs. tiempo, reacción 13 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3).....	130
Figura 4.4. Criterio a. Conversión vs. tiempo, reacción 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3).....	131
Figura 4.5. Criterio a. Datos de <i>MW</i> calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3)	131
Figura 4.6. Criterio a. <i>MW</i> vs. tiempo, reacción 7 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3).....	132
Figura 4.7. Criterio a. <i>MW</i> vs. tiempo, reacción 13 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3).....	133

Figura 4.8. Criterio a. <i>MW</i> vs. tiempo, reacción 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.3).....	133
Figura 4.9. Criterio a. <i>SS</i> , <i>X</i> (1) y <i>X</i> (2) vs. número de iteración	134
Figura 4.10. Criterio a. <i>SS</i> y <i>X</i> (3) vs. número de iteración	135
Figura 4.11. Criterio a, optimización 11b. Datos de <i>MW</i> calculados y experimentales, para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.5)	136
Figura 4.12. Criterio a, optimización 11b. Datos de conversión calculados y experimentales, para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.5).....	137
Figura 4.13. Criterio a, optimización 11b. Simulación de <i>MW</i> vs. tiempo y datos experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.5).....	138
Figura 4.14. Criterio a, optimización 11b. Simulación de <i>MW</i> vs. tiempo y datos experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.5).....	138
Figura 4.15. Criterio a, optimización 11b. Simulación de <i>MW</i> vs. tiempo y datos experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.5).....	139
Figura 4.16. Criterio b. Datos de conversión calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.7)	142
Figura 4.17. Criterio b. Datos de conversión vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.7).....	142
Figura 4.18. Criterio b. Datos de conversión vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.7).....	143
Figura 4.19. Criterio b. Datos de conversión vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.7).....	143
Figura 4.20. Criterio b. Datos de <i>MW</i> calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.7)	144

Figura 4.21. Criterio b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7)	145
Figura 4.22. Criterio b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7)	145
Figura 4.23. Criterio b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7)	146
Figura 4.24. Criterio c. Datos de conversión y MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9)	148
Figura 4.25. Criterio c. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9)	149
Figura 4.26. Criterio c. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9)	149
Figura 4.27. Criterio c. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9).	150
Figura 4.28. Criterio d. Datos de conversión y MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11)	151
Figura 4.29. Criterio d. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11)	152
Figura 4.30. Criterio d. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11)	152
Figura 4.31. Criterio d. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11)	153
Figura 4.32. Criterio e. Datos de MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.13)	155

Figura 4.33. Criterio e. Datos de <i>MW</i> vs. conversión calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.13).....	155
Figura 4.34. Criterio e. Datos de <i>MW</i> vs. conversión calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.13).....	156
Figura 4.35. Criterio e. Datos de <i>MW</i> vs. conversión calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.13).....	156
Figura 4.36. Datos de conversión y <i>MW</i> calculados y experimentales para las reacciones 11, 12 y 15 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.16, criterio d)....	159
Figura 4.37. Datos de conversión y <i>MW</i> vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 11 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.16, criterio d)	160
Figura 4.38. Datos de conversión y <i>MW</i> vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 12 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.16, criterio d)	160
Figura 4.39. Datos de conversión y <i>MW</i> vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 15 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.16, criterio d)	161
Figura 4.40. Simulación y datos experimentales, reacción 3 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.11, criterio d).....	163
Figura 4.41. Simulación y datos experimentales, reacción 5 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.11, criterio d).....	164
Figura 4.42. Simulación y datos experimentales, reacción 16 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.11, criterio d)	165
Figura 4.43. Simulación y datos experimentales, reacción 18 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.11, criterio d)	166
Figura 4.44. Simulación y datos experimentales, reacción 20 (constantes cinéticas y <i>R</i> de Tabla 4.11, criterio d)	167

Figura 4.45. Simulación y datos experimentales, reacción 6 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d)	169
Figura 4.46. Simulación y datos experimentales, reacción 14 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d)	170
Figura 4.47. Comparación de los resultados publicados con los resultados obtenidos mediante el modelo	174

Índice de Tablas

Tabla 2.1.	Reactivos y grupos químicos presentes en la síntesis de poliuretanos.....	40
Tabla 2.2.	Reacciones factibles	40
Tabla 2.3.	Reactivos considerados	66
Tabla 2.4.	Constantes cinéticas [$L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$] (Vivaldo-Lima y <i>col.</i> 2002)	66
Tabla 2.5.	Datos de entrada	67
Tabla 3.1.	Reactivos seleccionados para la síntesis de poliuretano	86
Tabla 3.2.	Materiales empleados en la determinación de OH.....	94
Tabla 3.3.	Datos de la curva de calibración de FTIR.....	103
Tabla 3.4.	Resultados de la titulación del reactivo IPDI	105
Tabla 3.5.	% NCO obtenidos por las técnicas de titulación y de FTIR para las reacciones de síntesis de poliuretano 1, 2 y 3.....	106
Tabla 3.6.	Datos de las determinaciones del número de hidroxilo de los PPG.....	108
Tabla 3.7.	Concentración y relación de alimentación de los reactivos y parámetros característicos empleados para la síntesis de poliuretano	112
Tabla 3.8.	Cantidades en gramos de los reactivos empleados para la síntesis de poliuretano y temperatura en cada etapa	113
Tabla 4.1.	Formulaciones empleadas para el ajuste a 60°C	125
Tabla 4.2.	Criterio a. Resultados obtenidos para optimizaciones bajo distintas condiciones iniciales.....	128
Tabla 4.3.	Constantes cinéticas y <i>R</i> obtenidos en el criterio a	128
Tabla 4.4.	Resultados obtenidos para las iteraciones 153 (11a) y 160 (11b) de la optimización 11	135
Tabla 4.5.	Constantes cinéticas y <i>R</i> obtenidos para la optimización 11b.....	136

Tabla 4.6.	Criterio b . Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales	141
Tabla 4.7.	Constantes cinéticas y <i>R</i> obtenidos con la optimización 7	141
Tabla 4.8.	Criterio c . Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales	147
Tabla 4.9.	Criterio c . Constantes cinéticas obtenidas	148
Tabla 4.10.	Criterio d . Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales	151
Tabla 4.11.	Criterio d . Constantes cinéticas obtenidas	151
Tabla 4.12.	Criterio e . Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales	154
Tabla 4.13.	Criterio e . Constantes cinéticas obtenidas	154
Tabla 4.14.	Resultados óptimos obtenidos para los distintos criterios empleados	157
Tabla 4.15.	Formulaciones empleadas para el ajuste a 50°C	158
Tabla 4.16.	Resultados óptimos obtenidos para los distintos criterios empleados	159
Tabla 4.17.	Formulaciones empleadas a 60°C	162
Tabla 4.18.	Formulaciones a 50°C	168
Tabla 4.19.	Formulaciones sintetizadas por Šebenik y Krajnc (2007)	172
Tabla 4.20.	Datos de entrada al modelo	172
Tabla 4.21.	Constantes cinéticas obtenidas (70°C)	173
Tabla A.1.	Formulación N° 3	184
Tabla A.2.	Formulación N° 4	184
Tabla A.3.	Formulación N° 5	184
Tabla A.4.	Formulación N° 6	184
Tabla A.5.	Formulación N° 7	185
Tabla A.6.	Formulación N° 8	185
Tabla A.7.	Formulación N° 9	186
Tabla A.8.	Formulación N° 10	186
Tabla A.9.	Formulación N° 11	186

Tabla A.10. Formulación N° 12	186
Tabla A.11. Formulación N° 13	187
Tabla A.12. Formulación N° 14	187
Tabla A.13. Formulación N° 15	187
Tabla A.14. Formulación N° 16	187
Tabla A.15. Formulación N° 17	188
Tabla A.16. Formulación N° 18	188
Tabla A.17. Formulación N° 19	189
Tabla A.18. Formulación N° 20	189
Tabla A.19. Formulación N° 21	189

Nomenclatura

A	factor preexponencial de la constante de reacción
A	evento aleatorio en P(A)
A	sitio isocianato
A	NaOH utilizado para titular la muestra, ml, en Ecuaciones (3.2) y (3.3)
\bar{A}	complemento del evento A
A – A	Diisocianato
A _{CH}	área de la banda característica de los grupo CH-
A _{enX}	Sitio A que forma parte de una especie X (X= E ₁ , E ₂ , E ₃ , F, G, G _{reac} , M ₁ , M ₂ , M ₃)
A _{NCO}	área de la banda característica de isocianato
B	sitio reactivo del diol no polar
B – B	diol no polar de cadena larga
B	NaOH utilizado para titular el blanco, ml, en Ecuaciones (3.2) y (3.3)
B	volumen de HCl empleado en la titulación del blanco, ml, en la ecuación (3.1)
BHT	butil hidroxitolueno
C	grupo reactivo del diol polar
C – C	Diol con grupo polar
CH-	grupo metileno
C=O	grupo carbonilo
C–O–H	grupo poliéster alifático
conv.	conversión
D	grupo reactivo del extensor de cadena (amina o diol)
DBA	dibutilamina
DBCLSF	rutina de IMSL para resolver problemas de cuadrados mínimos no lineales con cotas en las variables.
DBTDL	dilaurato de dibutilestaño
D – D	Extensor de cadena (diamina o diol)
DMPA	diol con grupo polar, ácido dimetilolpropiónico

E_i	grupo uretano, $i=1, 2, 3$
$-E_i-$	grupo uretano, $i=1, 2, 3$
EDA	etilendiamina
$E(Q)$	valor esperado (o expectativa) de Q ,
E/R	energía de activación/constante universal de los gases
Err%	error porcentual
Et_3N	trietilenamina
$E(W)$	valor esperado de W
$E(W_I^{out})$	peso esperado saliendo de un sitio I , $I=A,B,C,D$
$E(W_I^{in})$	peso esperado entrando a un sitio I , $I=A,B,CD$
$E(W_{I-I} Y_i)$	peso esperado de una unidad $I-I$, dado que $I-I$ forma parte de la especie Y_i
$E(W_{I-I})$	peso esperado de la molécula cuya raíz es la unidad monomérica " $I-I$ "
$E(W_I^{out} I_{en} X)$	peso esperado mirando hacia afuera de I dado que I está en X , $X= E_1, E_2, E_3, F, G, G_{reac}, M_1, M_2, M_3$
$E(W_I^{out} sigue Y_i)$	peso esperado mirando afuera de I ($I=A,B,C,D$) dado que lo que sigue es Y_i
f	formulación
F	grupo urea
F	molécula o segmento finito
$-F-$	Urea
F_{obj}^i	Función objetivo del criterio de ajuste i , $i=a,b,c,d,e$
FORTTRAN	lenguaje de programación ("Formula Translation Program")
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
G	grupo biuret
$-G-$	Biuret
$-G_{reac}-$	Biuret reaccionado
H12MDI	diisocianato 4,4'-ciclohexilmetano
HDI	diisocianato de hexametileno
HCl	ácido clorhídrico

$I-I$	unidad monomérica genérica
IMSL	bibliotecas numéricas de FORTRAN
IPDI	diisocianato de isoforona
k	constante de velocidad de reacción en la Ecuación (1.1)
K	constante de la ecuación de Mark–Houwink
K_{AB}	constante de velocidad de reacción de formación de uretano a partir de diol no polar
K_{AC}	constante de velocidad de reacción de formación de uretano a partir de diol polar
K_{AD}	constante de velocidad de reacción de formación de uretano a partir de diol o amina en la etapa de extensión de cadena
K_{AE1}	constante de velocidad de reacción de formación de alofanato – M_1 –
K_{AE2}	constante de velocidad de reacción de formación de alofanato – M_2 –
K_{AE3}	constante de velocidad de reacción de formación de alofanato , – M_3 –
K_{AF}	constante de velocidad de reacción de formación de biuret
K_{AG}	constante de velocidad de reacción de formación de biuret reaccionado
KOH	hidróxido de potasio
K_{PS}	constante de Mark–Houwink para poliestireno
K_{PU}	constante de Mark–Houwink para poliuretano
M	grupo alofanato
M	peso molecular
MALDI-TOF	“ <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight</i> ”
M_{I-I}	peso molecular de la unidad monomérica “ $I-I$ ”
– M_i –	alofanato $i=1,2,3$
M_i	alofanato $i=1,2,3$
MDI	diisocianato de difenilmetano
M_j	número de mediciones experimentales logradas con la formulación j .

MN	peso molecular promedio en número
M_{NCO}	gramos de NCO en un molg de IPDI
M_{IPDI}	peso molecular de IPDI
M_{PPG}	peso molecular promedio del PPG
MW	peso molecular promedio en peso,
MW_f^{cal}	peso molecular promedio en peso calculado mediante el modelo cuando se alcanza la conversión reportada en el trabajo para la formulación f
\overline{MW}^{exp}	media de los pesos moleculares reportados, para todas mediciones correspondientes a las formulaciones utilizadas en el ajuste
MW_f^{exp}	peso molecular promedio en peso reportado al final de la prepolimerización en la formulación f
$MW_{f,t}^{cal}$	peso molecular promedio en peso calculado al tiempo t mediante el modelo para la formulación f .
$MW_{f,t}^{exp}$	peso molecular promedio en peso reportado al tiempo t mediante el modelo para la formulación f .
$MW_{i,j}^{calc}$	peso molecular promedio en peso calculado por el modelo al tiempo correspondiente a la medición i mediante el modelo para la formulación j .
$MW_{i,j}^{exp}$	peso molecular promedio en peso reportado en la medición i mediante el modelo para la formulación j .
N	número de formulaciones
N	normalidad
N	normalidad de la solución de HCl en la ecuación (3.1)
N	normalidad del NaOH, en Ecuaciones (3.2) y (3.3)
NaOH	hidróxido de sodio
NCO	grupo uretano
NH	enlace amina en el grupo uretano
NMP	n-metil pirrolidina
OH	grupo hidroxilo
p	pureza del reactivo empleado (para este trabajo es 0,98)

P	probabilidad
$P(A)$	probabilidad de un evento A
PD	polidispersión
$P(F_I^{out})$	probabilidad de que mirando hacia afuera de un sitio I se llegue a un extremo finito, $I=A,B,C,D$
$P(F_I^{in})$	probabilidad de que mirando hacia adentro desde un sitio I se llegue a un extremo finito.
$P(F raíces I-I)$	probabilidad de que la molécula seleccionada sea finita dado que la raíz es de tipo $I-I$,
$P(F_I^{out} I_{en} X)$	probabilidad de llegar a un extremo finito mirando hacia afuera del sitio I dado que I forma parte de X , $X= E_1, E_2, E_3, F, G, G_{reac}, M_1, M_2, M_3$
$P(I_{en} X)$	probabilidad de que el sitio I forme parte de la especie X , $X= M_1, M_2, M_3, E_1, E_2, E_3, F, G, G_{reac}, M_1, M_2, M_3$
PS	poliestireno
PU	poliuretano
$P(Y_i)$	probabilidad de seleccionar la especie Y_i
Poliol 66	Poli (hexametileno adipato) glicol
PPG	polipropilenglicol
$P(Q A)$	probabilidad condicional de que Q ocurra dado que A ha ocurrido.
PVC	poli(cloruro de vinilo)
Q	evento aleatorio en $P(Q)$ o $P(Q A)$
RNCO	molécula con grupo isocianato
RNHCOR	molécula con grupo uretano
R'OH	molécula con grupo hidroxilo
$R = \frac{K_{AI}}{K_{AE_i}}$	relación entre constantes de velocidades de formación del alofanato y de uretano.
R^2	coeficiente de determinación
R_{2000}	cociente entre concentraciones de diol no polar de peso molecular 2000 e isocianato

R_{conv}^2	coeficiente de determinación para conversión
R_{MW}^2	coeficiente de determinación para el peso molecular promedio en peso
R_{400}	cociente entre concentraciones de diol no polar de peso molecular 400 e isocianato
R_{HDA}	cociente entre concentraciones de diamina e isocianato
R_{DMPA}	cociente entre concentraciones de diol polar e isocianato
RIM	moldeo por inyección reactiva
R_{Poliol}	cociente entre concentraciones de diol no polar e isocianato
R_{PPG}	cociente entre concentraciones de poli(propileno)glicol e isocianato
SEC	cromatografía por exclusión de tamaños
SS	suma de diferencias cuadráticas
TCB	triclorobenceno
Temp	temperatura
THF	tetrahidrofurano
t	tiempo
TDI	diisocianato de tolueno
TEA	trietilamina
t_i	tiempo final para la reacción i
TMXDI	diisocianato de tetrametilxileno
t_{prepol}	tiempo final de prepolimerización
V	volumen de HCl empleado en la titulación de la muestra, ml, en la ecuación (3.1)
VOC	compuestos orgánicos volátiles
W	peso
W	masa de muestra utilizada, g, en Ecuaciones (3.2) y (3.3)
w_i	fracción en peso de polímero de peso molecular M_i .
w_E	fracción en masa de material elásticamente activo
w_{I-I}	fracción en masa de unidades monoméricas “I-I”
w_P	fracción en masa de material pendiente
w_S	fracción en masa de material soluble
$X(i), i=1,2,3$	parámetro cinético estandarizado según ecuación (4.1)
XDI	diisocianato de xileno

Y_1	diisocianato sin reaccionar
Y_{10}	extensor de cadena (diamina o diol) sin reaccionar
Y_{11}	extensor de cadena (diamina o diol) con un grupo reaccionado
Y_{12}	extensor de cadena (diamina o diol) con dos grupos reaccionados
Y_{13}	uretano $-E_1-$
Y_{14}	uretano $-E_2-$
Y_{15}	uretano $-E_3-$
Y_{16}	Urea $-F-$
Y_{17}	Alofanato $-M_1-$
Y_{18}	Alofanato $-M_2-$
Y_{19}	Alofanato $-M_3-$
Y_2	diisocianato con un grupo reaccionado
Y_{20}	Biuret
Y_{21}	Biuret reaccionado
Y_3	diisocianato con dos grupos reaccionados
Y_4	diol sin reaccionar
Y_5	diol con un grupo reaccionado
Y_6	diol con dos grupos reaccionados
Y_7	diol con grupo polar sin reaccionar
Y_8	diol con grupo polar con un grupo reaccionado
Y_9	diol con grupo polar con dos grupos reaccionados
y_i^0	concentración inicial de la especie i .

Letras griegas

α	conversión en función del tiempo para una formulación
α_f	conversión final de cada formulación f .
α	exponente de la ecuación de Mark–Houwink
$\overline{\alpha}^{\text{exp}}$	media de las conversiones reportadas para las mediciones correspondientes a todas las formulaciones utilizadas en el ajuste
$\alpha_{f,t}^{\text{exp}}$	conversión de isocianato experimental para la formulación f a tiempo t

$\alpha_{f,t}^{cal}$	conversión de isocianato experimental para la formulación f a tiempo t
$\alpha_{i,j}^{calc}$	conversión calculada al tiempo correspondiente a la medición i para la formulación j .
$\alpha_{i,j}^{exp}$	conversión experimental reportada al tiempo correspondiente a la medición i para la formulación j .
$[\eta]$	viscosidad intrínseca

Subíndices y supraíndices

<i>calc</i>	calculado
<i>conv</i>	conversión
<i>exp</i>	experimental
<i>MW</i>	peso molecular
<i>f</i>	formulación
<i>in</i>	mirando hacia adentro
<i>out</i>	mirando hacia afuera
α	conversión en función del tiempo para una formulación

CAPÍTULO 1

Introducción

CAPÍTULO 1: **Introducción**

1.1. Trascendencia de los poliuretanos

Los poliuretanos constituyen una proporción importante de los polímeros usados en ingeniería, por ser materiales muy versátiles que poseen una amplia variedad de propiedades físicas y químicas. En términos de volumen producido se encuentran en quinto lugar, luego de las poliolefinas (polietileno y polipropileno), PVC, poliestireno y las gomas provenientes de dienos (Król, 2007, Engels *y col.*, 2013).

Los poliuretanos se sintetizan a través de reacciones por pasos en las cuales intervienen polioles, isocianatos, extensores de cadena y un catalizador. El grupo uretano se forma por la reacción entre un grupo isocianato y un grupo hidroxilo. Las propiedades físicas y químicas del polímero obtenido se pueden manipular a través de una apropiada selección de los componentes de la receta de reacción así como del método de producción y/o de procesamiento. Esta versatilidad se debe a que los grupos reactivos capaces de dar origen al uretano pueden estar ubicados en los extremos de moléculas cuyas características de tamaño, estructura y naturaleza química no influyen en la reacción de síntesis. Sin embargo, son precisamente esas características de las moléculas precursoras las que pueden aportar propiedades mecánicas específicas al producto final (Subramani *y col.*, 2003; Kim *y col.*, 2010). De este modo se pueden emplear diisocianatos con cadenas aromáticas o alifáticas, y dioles del tipo éster o éter de distinto peso molecular, logrando según el caso distintas propiedades en el poliuretano sintetizado. Por ejemplo, con dioles de bajo peso molecular se forman poliuretanos con temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente, por lo que en condiciones ambientales se comportan como materiales rígidos. En

cambio, con dioles de alto peso molecular los poliuretanos que se obtienen son flexibles, pues en condiciones ambientales están por encima de su temperatura de transición vítrea. Si se sintetizan poliuretanos empleando una mezcla de dioles de alto y bajo peso molecular, se obtiene un material que tiene segmentos duros – los que incorporan el diol de bajo peso molecular – y segmentos blandos – los que incorporan el diol de alto peso molecular. Los segmentos de distinto tipo son termodinámicamente incompatibles y generan segregación de fases a nivel microscópico. Estos materiales se conocen como poliuretanos segmentados, y sus notables propiedades han sido objeto de estudio desde hace más de cuarenta años (Wang y Cooper, 1983; Kim *y col.*, 1996; Hood *y col.*, 2010).

El amplio rango de propiedades obtenibles en poliuretanos se traduce en un rango también amplio de aplicaciones. En la actualidad tienen gran interés como materiales de ingeniería, sobre todo en el área del desarrollo de materiales para industrias como la automotriz, aviación o naval, aplicaciones médicas y de la vida cotidiana en general. Pueden ser empleados como elastómeros, adhesivos, espumas o recubrimientos (Engels *y col.*, 2013). Son los materiales para esta última aplicación los que se han explorado en esta tesis.

Una de las características más ventajosas de los poliuretanos cuando se utilizan como pinturas es su buena resistencia a condiciones climáticas adversas y a solventes orgánicos, resistencia que proviene de las uniones puente hidrógeno que forman parte del material una vez aplicado y curado. Los poliuretanos libres de grupos aromáticos en sus cadenas son resistentes al envejecimiento por foto-oxidantes, permitiendo obtener recubrimientos que no se oscurecen por acción de la luz (Król, 2007). Estas características mantienen a las pinturas de base poliuretánica con ventajas competitivas sobre otro tipo de resinas (Engels *y col.*, 2013).

Tradicionalmente los poliuretanos se han producido a partir de materias primas de origen petroquímico, empleando de ser necesario solventes orgánicos. En los últimos años se ha fomentado el uso de materias primas de origen vegetal, tales como almidón, aceite de castor, goma natural, celulosa, glucosa, fructosa y sacarosa. Esto hace posible obtener poliuretanos biodegradables de modo relativamente sencillo, alineándose con la exigencia actual de producir resinas más amigables con el medio ambiente (Pérez-Limiñana *y col.*, 2005, Pfister *y col.*, 2011, Islam *y col.*, 2014). Aunque una resina biodegradable sería poco práctica en la industria de recubrimientos, sí es posible introducir cambios en el proceso de modo de reducir el impacto sobre el medio ambiente. El interés de la sociedad ha llevado a exigencias de reducciones en el uso de solventes orgánicos volátiles, lo que ha promovido el estudio de distintos reactivos que pueden utilizarse en la síntesis de poliuretanos en base acuosa. Los esfuerzos reportados en esta área durante el período 1985-2000 fueron compilados en el trabajo de revisión bibliográfica de Wicks *y col.* (2002), donde se describen diferentes formulaciones de poliuretanos sintetizados en base acuosa y se comparan las propiedades y aplicaciones de cada producto final. Entre las aplicaciones se mencionan en ese trabajo pinturas para automotores, maderas y plásticos, adhesivos y selladores. Por ejemplo, se comenta un trabajo en el que se ha desarrollado una pintura acuosa de dos componentes para acabado de automóviles combinando resinas acrílicas con una dispersión poliuretánica de diisocianato de hexametileno (HDI) e isocianato de isoforona (IPDI). Se mostró que estas pinturas tienen propiedades comparables con las de aquellas obtenidas en solución de solventes orgánicos, con la ventaja de que sus emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) son mucho más bajas. Otro ejemplo es la formulación de un adhesivo de dos componentes en base acuosa partiendo de HDI usado con un copolímero de acetato de vinilo y n-butil maleato. Con este adhesivo se logró excelente resistencia al

calor. Wicks *y col.* (2002) mencionan que la mayoría de las dispersiones poliuretánicas en base acuosa han sido sintetizadas empleando isocianatos alifáticos porque son menos reactivos con el agua que los isocianatos aromáticos. Además, las resinas sintetizadas resultan más resistentes a las condiciones climáticas externas. El isocianato más usado es el IPDI ya que permite obtener pinturas resistentes y de secado rápido. El diisocianato 4,4'-ciclohexilmetano (H12MDI) también es ampliamente usado por su bajísima reactividad con el agua. Las formulaciones discutidas por Wicks *y col.* (2002) incluyen algunos componentes introducidos para mejorar la performance final de la resina. Por ejemplo, mencionan que una dispersión poliuretánica aniónica preparada con poliéster, ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y H12MDI, neutralizado con trietilenamina (TEA) da pinturas con mayor brillo cuando es formulada con tripropilenglicol que cuando es sintetizada sin glicol. Un resultado similar se reporta para una suspensión no iónica. En el mismo trabajo se destaca además que la estructura y la cantidad de amina empleada para neutralizar dispersiones aniónicas tienen un efecto importante en las propiedades del sistema. Por ejemplo, la estabilidad mecánica y la viscosidad dependen fuertemente del agente neutralizante. Pueden lograrse viscosidades bajas empleando cantidades de neutralizante ligeramente superiores a las necesarias para estabilizar el sistema.

Entre los catalizadores, Wicks *y col.* (2002) destacan que el dilaurato de dibutilestano (DBTDL) es ampliamente reportado, ya que favorece la reacción entre el isocianato y alcohol. Por contraste, el dicloruro de dibutilestano favorece igualmente la reactividad con el alcohol que con el agua, lo que lo hace menos adecuado. Las aminas no solamente cumplen la función de neutralizante, sino que también catalizan la reacción de isocianatos con agua. Se ha reportado que la actividad catalítica aumenta cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación.

En el mismo trabajo se menciona que las condiciones de aplicación de la pintura también afectan a sus propiedades finales. Por ejemplo, por encima de 70% de humedad relativa el brillo se reduce debido a la formación de burbujas causadas por la aparición de dióxido de carbono como consecuencia de la reacción del isocianato con el agua del ambiente.

Lo discutido arriba da cuenta de que los recubrimientos poliuretánicos, y en particular aquellos obtenidos en base acuosa, permiten lograr materiales amigables con el medio ambiente y con un amplio rango de propiedades. Como contrapartida, esas propiedades dependen de un gran número de variables que es necesario optimizar para lograr la performance deseada con el mínimo costo.

1.2. Aspectos históricos

Los poliuretanos fueron descubiertos por Otto Bayer en 1937 como resultado de la polimerización por adición producida al hacer reaccionar un diisocianato con un diol. Se introdujeron en el mercado luego de 1940, principalmente como elastómeros y espumas. El primer poliuretano comercial, Perlon U, fue obtenido por reacción entre 1,6-diisocianato de hexano con 1,4-butanodiol (Bayer, 1947).

En 1954, las empresas Bayer y Monsanto formaron la sociedad Mobay Chemical Corporation con el objetivo de expandir el mercado de estos materiales. El desarrollo de resinas de bajo costo basadas en poliéteres derivados del óxido de propileno generalizó más la comercialización de los poliuretanos, que hasta ese momento se destacaban no sólo por sus buenas propiedades sino también por sus precios elevados.

Durante las décadas siguientes el procesamiento de elastómeros de uretano avanzó con gran rapidez, alcanzando su apogeo a comienzos de la década de 1970, especialmente en las industrias con gran volumen de producción como la automotriz.

Esto demandó tecnología y equipamientos que permitieran la utilización de sistemas químicos de mayor reactividad. La respuesta a este requerimiento fue el moldeo por inyección reactiva (RIM). En esta tecnología, la reacción puede ser iniciada de dos maneras: por mezclado o por calentamiento. En el primer caso se mezclan dos monómeros o prepolímeros altamente reactivos usando mezclado de chorro. De la cámara de mezclado fluyen al molde donde reaccionan rápidamente para formar el sólido. En el proceso activado por calor, los monómeros no reaccionan apreciablemente a la temperatura de carga. Sin embargo, son muy reactivos a elevada temperatura y la reacción se inicia cuando los reactivos entran en contacto con las paredes calientes del molde (Castro y *col.*, 1983).

En paralelo con la tecnología RIM, comenzaron a desarrollarse los recubrimientos de poliuretano, con gran éxito gracias a sus numerosas ventajas, ya que podían ser utilizados como pinturas para madera, plástico o metal. Inicialmente las pinturas de poliuretano se basaron en diisocianato de tolueno (TDI). Su aplicación era exclusiva para interiores porque la naturaleza aromática del tolueno hace a la pintura sensible a la luz solar, que tiende a oscurecerla. El rango de aplicación fue creciendo con la introducción de diisocianatos alifáticos, tales como el HDI (Bock, 2001). Gradualmente las tradicionales resinas alquídicas fueron reemplazadas por formulaciones de dos componentes, combinando prepolímeros de distintos tipos de diisocianato con diferentes macroglicoles difuncionales. De esta manera se logró igualar la calidad de la pintura secada en condiciones poco rigurosas con aquella de las pinturas secadas en hornos. Este aspecto fue muy importante para el pintado de ciertas piezas grandes como partes de aviones, vagones de trenes, u ómnibus, cuyo tamaño torna imposible su secado en hornos (Bock, 2001). En la década de 1970 se encontró que empleando un reactivo basado en diisocianato de isoforona (IPDI) se lograba un aumento significativo en la

dureza y resistencia de la resina obtenida. Esto llevó a que las pinturas poliuretánicas de dos componentes fueran desplazando a las pinturas alquílicas. El proceso de sustitución de tecnologías tradicionales de pinturas poliuretánicas no ha finalizado aún. Queda mucho por desarrollar, como por ejemplo formulaciones de poliuretano en base acuosa, pinturas de poliuretano en polvo o productos curados por radiación. Todas estas tecnologías en desarrollo comenzaron a cobrar gran importancia hacia fines del siglo XX (Bock, 2001, Engels *y col.*, 2013).

1.3. Pinturas de poliuretanos en base acuosa

En esta sección se describen algunas de las características de las formulaciones de poliuretanos en base acuosa aptas para pinturas, que son el tema de interés en esta tesis. En secciones posteriores se describirán en general las formulaciones y los métodos de síntesis.

Como ya se mencionó, las pinturas en base a poliuretanos dominan el mercado de las pinturas en muchas aplicaciones, entre otros motivos porque pueden ser empleadas en superficies muy diferentes, tales como madera, metales o mampostería, y porque además brindan recubrimientos con acabados de alta calidad, resistentes a la abrasión y a condiciones climáticas desfavorables. Cuando las resinas son formuladas para que el polímero tenga estructura reticulada, se obtienen recubrimientos resistentes a químicos de diversos tipos, que son utilizados como revestimientos en muchas industrias (Bock, 2001, Engels *y col.*, 2013).

Las propiedades finales de la pintura poliuretánica pueden modularse de acuerdo a los requerimientos de uso mediante el cambio de las materias primas empleadas. Por ejemplo, regulando el tipo y la proporción de segmentos blandos o cadenas largas (poliol) y duros o cadenas cortas (diol de bajo peso molecular y diisocianato) pueden

lograrse revestimientos con diferente dureza, resistencia y brillo (Janischewski y Reichel, 2000; Wicks *y col.*, 2002).

Las pinturas se emplean, generalmente, para asegurar una protección eficiente de las superficies contra la corrosión, deterioro y daños mecánicos. De este modo la pintura contribuye a prolongar la vida útil de edificios, plantas industriales, y vehículos, entre otras cosas. Sin embargo, se produce un inevitable impacto ambiental durante el ciclo de vida de las pinturas, desde su elaboración y su aplicación hasta la disposición final de los objetos pintados. Una estrategia para disminuir este impacto consiste en reducir o evitar las grandes cantidades de solventes que se utilizan para la producción de pintura.

A principios de este siglo, cerca del 40% de las emisiones al ambiente de solventes orgánicos volátiles (VOC) en Europa se debía a la industria de las pinturas (Bock, 2001). En la actualidad la industria de las pinturas es la segunda en aportar más contaminación al aire, luego de la del transporte. Estas emisiones tienen efectos nocivos sobre el medio ambiente, ya que aumenta la formación de ozono a nivel de suelo, el que a su vez tiene un efecto perjudicial en la salud de las personas y el crecimiento de las plantas. La necesidad de resolver el problema de las emisiones medioambientales causadas por esta industria es evidente. Por ello en Europa se decidió reducir las emisiones de VOC en un 30% respecto del valor de 1988 para el año 2000, como primer objetivo (Bock, 2001). Posteriormente, los diversos países de la Unión Europea se comprometieron a lograr reducciones aún mayores, de hasta el 70% del valor de 1988 (European Commission, 2013). Parte de las reducciones se han logrado a partir de regular las emisiones del transporte, pero la industria de las pinturas también debe contribuir a los objetivos medioambientales.

Una de las características más relevantes de las pinturas poliuretánicas – cuando se consideran los aspectos medioambientales- es que pueden ser sintetizadas en base

acuosa, mediante una adecuada modificación de su formulación. Desde hace más de dos décadas se está estudiando la síntesis de pinturas poliuretánicas en base acuosa, en un esfuerzo tendiente a aportar al objetivo de disminuir las emisiones de VOC. Algunos de los trabajos más relevantes publicados al respecto son los de Howarth (2000), Chattopadhyay y Raju (2007) y uno más reciente de Kim *y col.* (2010). El principal obstáculo para lograr un reemplazo total de las pinturas tradicionales estriba en que es difícil equiparar sus propiedades.

Las consideraciones enunciadas justifican la elección de la síntesis de poliuretanos en base acuosa como sistema de estudio en el presente trabajo de tesis.

1.4. Química general de los poliuretanos

Se define como poliuretanos a aquellos polímeros que contienen un número significativo de grupos uretano (Figura 1.1c), sin tener en cuenta la naturaleza del resto de la macromolécula o si el grupo se repite o no de forma regular (Dombrow, 1965). Los grupos uretanos se obtienen mediante una reacción de poliadición entre un isocianato (Figura 1.1a) y un alcohol (Figura 1.1b). En particular, para obtener el polímero deben utilizarse reactivos de funcionalidad mayor o igual a dos.

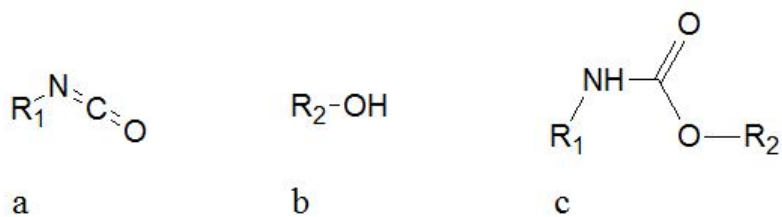


Figura 1.1. (a) Isocianato, (b) Alcohol y (c) Uretano.

1.4.1. Reacciones del isocianato

Los isocianatos son altamente reactivos y dan lugar a muchos productos químicamente diferentes cuando reaccionan, por ejemplo, con los grupos alcohol y amina. La alta reactividad con compuestos nucleofílicos se debe principalmente al carácter positivo del átomo de C, como resultado de los dobles enlaces que lo unen al átomo de nitrógeno y al de oxígeno.

Las principales reacciones en las que el isocianato puede participar se dividen en dos grupos: (1) reacción del isocianato con compuestos que contengan un hidrógeno reactivo para dar lugar a un producto de adición y (2) homopolimerización de isocianato. Esta segunda reacción puede favorecerse mediante calentamiento o catalizadores ácidos, básicos y peróxidos. Se ha observado que los derivados aromáticos de isocianato suelen formar dímeros, mientras que los derivados alifáticos dan trímeros. Los diisocianatos son fácilmente polimerizables debido principalmente al carácter positivo del átomo de C ya discutido. Las reacciones de interés para este trabajo son las correspondientes al primer grupo. A continuación se describen las mismas tomando como referencia el trabajo de Chattopadhyay y Raju (2007) donde se resumen todas las reacciones del isocianato.

La Figura 1.2 muestra esquemáticamente las posibles reacciones del grupo isocianato con diversos reactivos. Cada reacción está individualizada con una letra, la que se indica entre paréntesis en la descripción que sigue. Cuando el grupo isocianato reacciona con un compuesto que posee un grupo hidroxilo da lugar a un grupo uretano (a). Las reacciones con alcoholes primarios y secundarios ocurren fácilmente y sin necesidad de catalizadores entre 50 y 100°C; las reacciones con alcoholes terciarios y con fenoles son más lentas. Los isocianatos también reaccionan rápidamente, entre 0 y 25°C, con aminas alifáticas primarias y secundarias para dar ureas (b). El agua también

reacciona con isocianato dando primero un ácido carbámico inestable que luego se descompone dando amina (c). Esta última es capaz de reaccionar con isocianato produciendo grupos ureas (d). La disponibilidad del par de electrones correspondiente al nitrógeno, en el grupo urea, genera un centro nucleofílico que a su vez puede reaccionar nuevamente con isocianato produciendo biuret (e). Similarmente, el isocianato puede reaccionar con uretanos formando alofanatos (f). Además, en determinadas condiciones, los isocianatos podrían reaccionar entre sí para dar anillos uretidiona (dímero, g), isocianurato (trímero, h) o carbodiimida (j). Cuando los isocianatos reaccionan con ácidos carboxílicos forman grupos amidas (i).

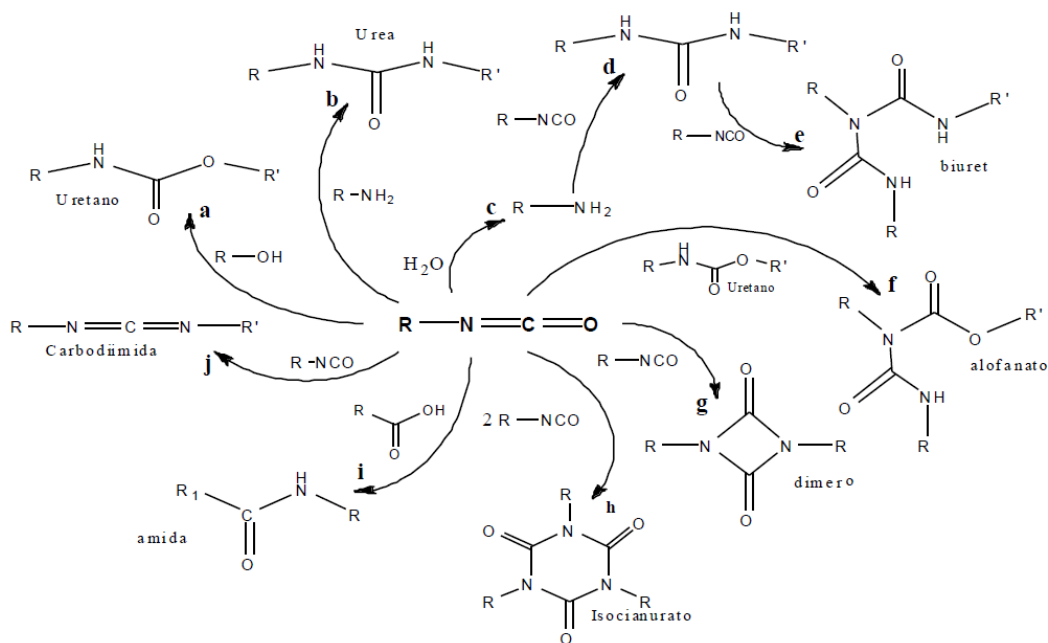


Figura 1.2. Reacciones del isocianato con distintos reactivos (Chattopadhyay y Raju, 2007).

La alta reactividad del isocianato da lugar a reacciones secundarias, como algunas de las mencionadas (d, e, f). Estas reacciones pueden ser perjudiciales, ya que dificultan el control de las polimerizaciones por condensación debido a que, en algunos casos, se generan entrecruzamientos indeseados. Un caso de entrecruzamiento indeseado se

produciría, por ejemplo, cuando la pintura aún no ha sido aplicada. Si se está sintetizando una pintura en base acuosa, la reacción entre isocianato y agua se convierte en indeseable ya que se formarían burbujas. Se ha reportado que esta reacción en particular puede inhibirse ya sea empleando trietilenamina y/o mediante una adecuada selección del catalizador (Chattopadhyay y Raju, 2007; Król, 2007). Actualmente suelen usarse agentes bloqueantes tales como alcohol secundario o terciario, lactama u oxima que impiden la reacción del isocianato y aumentan la estabilidad de las pinturas. Un isocianato bloqueado puede activarse a la temperatura de curado (60–100 °C), temperatura a la cual el agente bloqueante se separa del grupo isocianato (Janischewski y Reichel, 2000).

1.4.2. Materias primas empleadas para la síntesis de poliuretanos

La elección de las materias primas para la síntesis de poliuretanos ha sido estudiada en diferentes trabajos. En particular, merecen destacarse los de Dieterich (1981), Noble (1997), Wicks *y col.* (2002) y Chattopadhyay y Raju (2007).

Los reactivos fundamentales para la síntesis de poliuretano son diisocianato y diol. Dada la amplia variedad de diisocianatos y dioles existentes, en esta sección se hace referencia a las distintas posibilidades. La adecuada selección de materias primas es crucial para lograr un producto final con las propiedades deseadas para cada aplicación en particular.

Como ejemplo, consideremos que cuando se sintetiza poliuretano en base acuosa el polímero debe ser capaz de dispersarse en agua. Esta es una característica que los polímeros sintéticos tradicionales en general no tienen. Para subsanar este inconveniente se incorpora a la molécula un reactivo que proporciona centros ionizables, facilitando la dispersión de la cadena en agua. Las opciones disponibles se discuten más abajo. Otra

consideración al elegir materias primas en el caso particular de las síntesis de poliuretanos para pinturas, es que debe minimizarse la reacción del uretano con agua. Para ello se emplean catalizadores organometálicos, ya que estos catalizan efectivamente la reacción entre el isocianato y el alcohol en desmedro de la reacción del primero con agua.

La especificación de reactivos no es, sin embargo, el único punto importante para lograr un producto adecuado a la aplicación final buscada, sino que también debe establecerse un orden o secuencia de adición de los reactivos. Por ejemplo, la síntesis de pinturas de poliuretano en base acuosa se realiza básicamente en dos etapas: primero, preparación de un prepolímero y su estabilización, y luego, extensión de cadena. Los integrantes de la receta de reacción y su composición en cada etapa así como las condiciones operativas de cada una constituyen la formulación de la pintura, tema en el que se hará hincapié en las secciones siguientes.

A continuación se describen detalladamente los reactivos que pueden participar en la síntesis de poliuretanos en base acuosa.

1.4.2.1. Diisocianatos

Los diisocianatos empleados para la síntesis de poliuretano pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. A pesar de que los diisocianatos alifáticos son más costosos, los mismos resultan en poliuretanos de mayor estabilidad frente a la radiación UV. En contraste, los diisocianatos aromáticos sufren la oxidación de los dobles enlaces del anillo aromático y como consecuencia producen con el tiempo el oscurecimiento del material. En general, los diisocianatos aromáticos suelen ser más reactivos, lo que da lugar a síntesis con cinéticas de reacción poco controlables y con reacciones secundarias

no deseadas. Su alta reactividad con el agua es la razón por la cual no suelen utilizarse en las síntesis llevadas a cabo en dispersiones acuosas.

Los isocianatos más usados industrialmente son diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato 4,4'-ciclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), y diisocianato de isoforona (IPDI). La elección del diisocianato depende de las características que se busquen en el poliuretano. En particular, para la síntesis de pinturas poliuretánicas se emplean TMXDI, e IPDI cuyas características más importantes se describen a continuación.

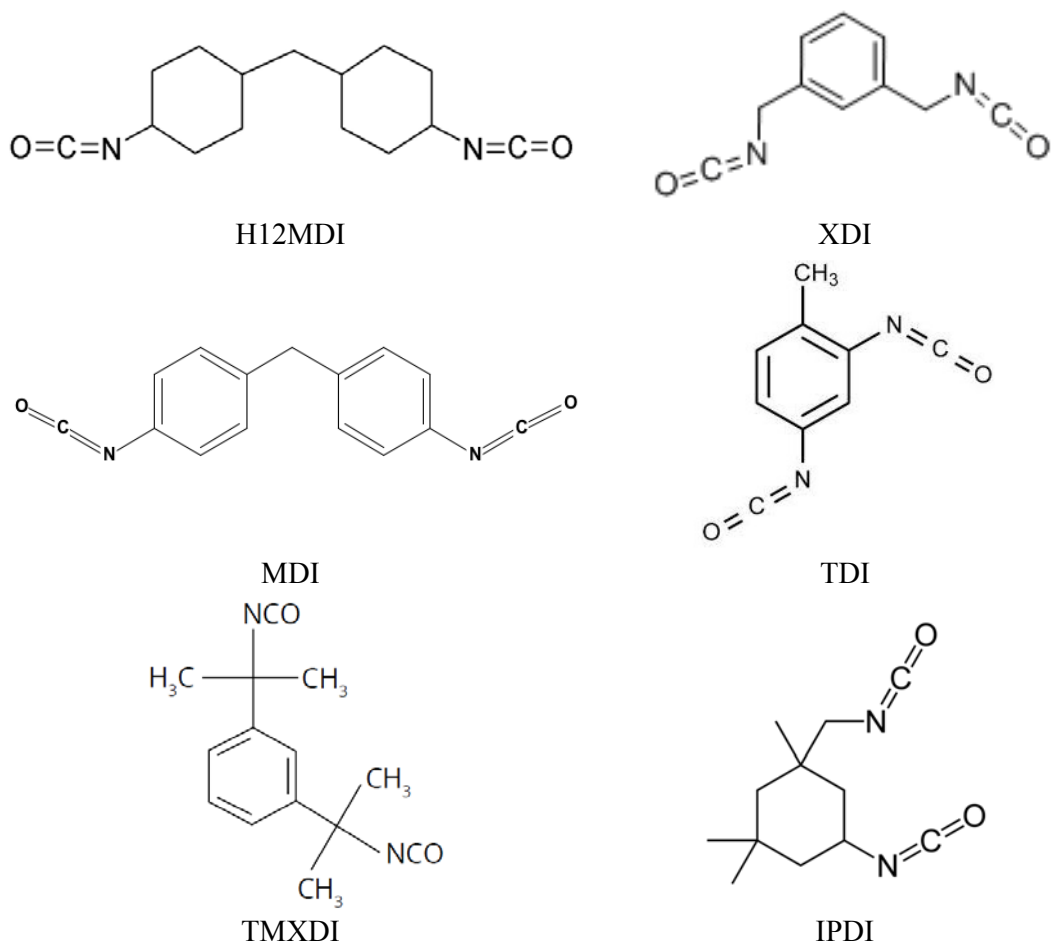


Figura 1.3. Isocianatos de uso industrial más común.

El TMXDI posee grupos isocianatos terciarios que presentan gran impedimento estérico. Por ello da lugar a polímeros completamente lineales debido que no sufren reacciones de autocondensación que lleven a la formación de alofanatos y biuret, principales responsables del entrecruzamiento. El impedimento estérico mencionado hace que este diisocianato tenga una reactividad baja, por lo que la reacción debe llevarse a cabo a temperaturas superiores a 100 °C. La primera etapa de la síntesis da lugar a un prepolímero de menor viscosidad que en el caso de otros isocianatos. Esta característica unida a las temperaturas de reacción mencionadas permite la preparación y dispersión del prepolímero sin la ayuda de disolventes orgánicos (Dochiniak *y col.*, 1994; Fiori, 1997; Kobylanska *y col.*, 2001).

El IPDI, por su parte, es muy utilizado en la preparación de recubrimientos basados en poliuretanos que requieren estabilidad frente a la luz. Este diisocianato se caracteriza por poseer un isocianato primario y otro secundario, con reactividades diferentes. A pesar de que todos los isocianatos son tóxicos, la baja volatilidad del IPDI hace su manejo más fácil y seguro con respecto a otros reactivos (Yang *y col.*, 1999; Spyrou *y col.*, 2003).

1.4.2.2. Macroglicol

Los macroglicoles o polioles utilizados en la elaboración de poliuretanos son moléculas bifuncionales de tamaño relativamente grande, de peso molecular comprendido entre 400 y 6000. Aportan el 50-80% de la masa al poliuretano sintetizado, por lo que tienen una gran influencia en sus propiedades finales (Dombrow, 1965; Król, 2007).

Los macroglicoles más utilizados en la síntesis de poliuretanos son los de tipo poliéster y poliéter. Los del tipo poliéster se sintetizan, generalmente, a partir de ácido

adípico y exceso de un glicol como etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o neopentilglicol, entre otros (Dombrow, 1965). Por otra parte, los macroglicoles del tipo poliéter son sintetizados mediante la reacción de éteres cíclicos como óxido de etileno o propileno en presencia de un iniciador y una base fuerte como catalizador. Por ejemplo, el iniciador podría ser etilenglicol o glicerol, y el catalizador, hidróxido de potasio. Existe una gran variedad de este tipo de macroglicoles con distintas funcionalidades, pesos moleculares y grado de hidrofobicidad, dependiendo del iniciador así como de la cantidad y el tipo de óxido utilizados en la síntesis (Hepburn, 1982; Król, 2007).

En general, los poliuretanos obtenidos a partir de poliésteres presentan excelentes propiedades adhesivas y cohesivas, mayor resistencia a la tracción y resistencia térmica que los basados en poliéteres. Sin embargo, no satisfacen las exigencias de determinadas pinturas respecto de la resistencia a la hidrólisis, el comportamiento frente a los cambios climáticos y la resistencia química.

1.4.2.3. Extensor de cadena

Los extensores de cadena son compuestos de cadena corta que facilitan el alargamiento de las unidades macromoleculares durante la síntesis de los poliuretanos. Los más utilizados son glicoles o diaminas (Jhon *y col.*, 2001; Lee *y col.*, 2006). Si el extensor de cadena es un diol, la reacción de éste con el isocianato da lugar a grupos uretanos, mientras que si se usa una diamina como extensor se forman grupos urea, obteniéndose en este caso poli(uretano-urea)s.

Entre los extensores de cadena más comunes cabe destacar al etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etilendiamina, hidracina y dimetilhidracina, entre otros. Cuando se quiere sintetizar el poliuretano en dispersión acuosa se prefiere el uso de aminas como extensores de cadena porque la velocidad de reacción entre éstas y el

isocianato es mucho mayor que entre el isocianato y el agua. Esto permite que el prepolímero, producido en la primera etapa de la síntesis, pueda ser dispersado antes de realizar la extensión de cadena (Jhon y col., 2001).

En el caso de utilizar como extensor de cadena un diol, la extensión debe llevarse a cabo antes de la etapa de dispersión, de modo de evitar la competencia entre los grupos hidroxilo del extensor y el agua en la reacción con los grupos isocianatos libres en el prepolímero.

1.4.2.4. Agente dispersante interno

El uso de un agente dispersante interno en la síntesis de poliuretano se debe a la necesidad de incorporar en la macromolécula grupos hidrofílicos para propiciar la solubilidad del prepolímero en agua. La concentración de agente dispersante en el polímero influye en su solubilidad o dispersibilidad en agua (Lee y col., 2006). A altas concentraciones, el polímero puede ser soluble en agua, y a bajas concentraciones el polímero puede ser dispersable en agua.

Los grupos hidrofílicos pueden ser de tipo iónico o no-iónico. Los de tipo iónico pueden ser aniónicos o catiónicos. Los grupos aniónicos introducen en el polímero grupos carboxilato o sulfanato. Para ello, una fracción del polioliol es reemplazada por un monómero que contiene un grupo carboxílico o sulfónico. Cuando se utilizan grupos funcionales ionizables, como los de los grupos carboxílicos, se requiere una base adecuada para su neutralización que impida la reacción de estos grupos con el extensor de cadena. El agente neutralizante en este caso puede ser una amina como la trietilenamina. En la Figura 1.3 se presentan dispersantes de este tipo.

Los monómeros con grupos hidrófilos comúnmente empleados son: el ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico en el caso de dispersiones de poliuretanos aniónicos.

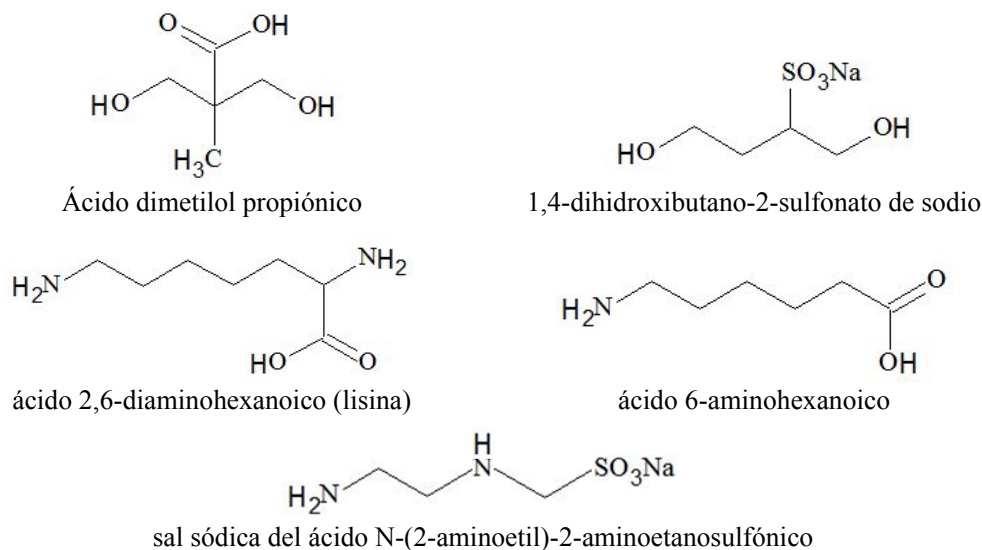


Figura 1.4. Monómeros aniónicos usados como agentes dispersantes internos.

Los grupos catiónicos introducen en la cadena de polímero aminas terciarias protonadas o alquiladas. Para ello, se usa un monómero que contiene grupos amina terciarios. Posteriormente se crean los centros iónicos mediante protonación con ácidos fuertes o por cuaternización con agentes alquilantes. En la Figura 1.4 se presentan las aminas más comúnmente empleadas.

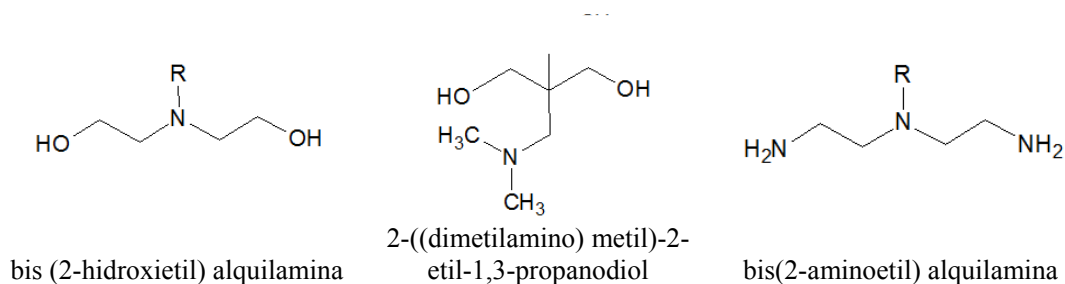


Figura 1.5. Monómeros catiónicos usados como agentes dispersantes internos.

Los grupos no-iónicos introducen óxido de etileno en la cadena de polímero. En lugar de incorporar sitios iónicos, como en los casos anteriores, se incorporan unidades de polióxido de etileno ($MW=200-4000$) tal como se presentan en la Figura 1.5.

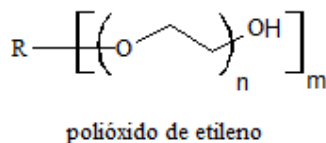


Figura 1.6. Monómero no-iónico usado como agente dispersante interno.

1.4.2.5. Catalizadores

Los catalizadores utilizados en la síntesis de poliuretanos son principalmente de dos tipos:

- a) Complejos organometálicos de Sn, Bi, Hg, Fe y Co.
- b) Aminas terciarias tales como trietilamina o trietilendiamina.

La actividad catalítica está dada por la combinación de efectos electrónicos y estéricos. El efecto electrónico aumenta la capacidad de la molécula (catalizador) de donar o aceptar electrones. De este modo, en las aminas terciarias cuanto más fuerte es su comportamiento como base de Lewis mayor será su acción catalítica. Asimismo, los metales de transición con orbitales electrónicos vacíos (ácidos de Lewis) también son buenos catalizadores, ya que permiten a los reactivos coordinarse con el centro metálico, activando enlaces y aproximando los reactivos (Huybrechts *y col.*, 2000; Wegener *y col.*, 2001).

La adición de ciertos catalizadores no influye en todas las reacciones por igual, siendo así muy importante realizar una elección adecuada. Por ejemplo, los complejos organometálicos, y especialmente los de estaño, favorecen mayormente la reacción del

grupo isocianato con el grupo hidroxilo mientras que las aminas terciarias favorecen además la reacción del grupo isocianato con el agua (Chattopadhyay y Raju, 2007). En general, ambos tipos de catalizadores pueden utilizarse para la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretanos. Sin embargo, los organometálicos –y en particular los complejos de estaño tales como el dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)– son los más convenientes para la síntesis de resinas (Wegener *y col.*, 2001). En este caso, se desfavorece la reacción entre los grupos isocianato con el agua.

1.4.2.6. Agente neutralizante

Al incorporarse monómeros con características iónicas a las macromoléculas, es necesario agregar al sistema un agente neutralizante que evite las reacciones indeseables de estos sitios iónicos. En caso de haber incorporado monómeros aniónicos la neutralización se hace mediante aminas terciarias, mientras que de tratarse de monómeros catiónicos el agente neutralizante es un ácido débil. Los más utilizados son trietilenamina y ácido acético o fórmico, respectivamente (Król, 2007).

1.4.3. Métodos de síntesis

Existen distintos métodos de síntesis de dispersiones acuosas obtenidas a partir de monómeros de poliuretano (Dieterich, 1981). En todos los casos, existe una primera etapa en la que se sintetiza un prepolímero de peso molecular relativamente bajo con grupos isocianatos terminales a partir de un diol y un diisocianato. Las principales diferencias radican en la manera en que se lleva a cabo la segunda etapa donde se procede a extender la cadena y se consigue la viscosidad adecuada para realizar la dispersión.

Las técnicas y las condiciones de síntesis son de gran importancia ya que afectan la estructura del polímero y las características físicas de la dispersión (Noble, 1997).

Los principales métodos de síntesis son:

Método de la acetona,

Método de dispersión de prepolímero,

Método de dispersión del fundido (método Hot-Melt),

Método de cetamina/cetazina.

La estructura del polímero final depende fuertemente del método de síntesis empleado. Los métodos de dispersión de prepolímero y el del fundido dan lugar a un producto final con mayor grado de entrecruzamiento, lo que implica polímeros de mayor resistencia mecánica y química, mientras que los restantes métodos producen material no entrecruzado.

1.4.3.1. Método de la acetona

Este método consiste en realizar la extensión de cadena luego de la disolución del prepolímero en un disolvente orgánico. De este modo se garantiza no obtener viscosidades excesivas durante la síntesis. El disolvente debe ser inerte, miscible en agua y poseer un punto de ebullición relativamente bajo. El disolvente más utilizado es la acetona, lo que da nombre al método. Luego de la disolución se lleva a cabo la extensión de cadena. El extensor puede ser el monómero con grupo hidrofílico. Una vez realizada la extensión de cadena se procede a la adición del agua y se evapora el disolvente orgánico (Tanaka y *col.*, 1999).

La ventaja más importante de este método radica en su sencillez. Las desventajas son que es necesario un paso de evaporación de solvente orgánico, y que los polímeros sintetizados no son muy resistentes a disolventes.

1.4.3.2. Método de dispersión de prepolímero

En este caso el primer paso es la síntesis de un prepolímero de poliuretano modificado con un grupo hidrófilico. Luego, el prepolímero es disuelto en agua y se realiza la extensión de cadena. Para este último paso generalmente se utiliza una diamina. La extensión es factible debido a que los grupos isocianato reaccionan más rápidamente con aminas que con agua. Los isocianatos más empleados en este método son el diisocianato de hexametileno (HDI) y el IPDI. El H12MDI también es muy usado y permite obtener productos con propiedades intermedias entre HDI e IPDI. (Wicks y *col.*, 2002).

Este procedimiento tiene la ventaja de que evita el uso de grandes cantidades de disolventes.

1.4.3.3. Método de dispersión del fundido (método Hot-Melt)

En este caso, se parte de un prepolímero de poliuretano con grupos terminales isocianato. Estos reaccionan con un exceso de amoníaco o urea a 130 °C dando lugar a un nuevo prepolímero con grupos terminales urea o biuret, respectivamente. Este prepolímero se dispersa en agua aproximadamente a 100 °C. La extensión de cadena se lleva a cabo en dispersión por la reacción con formaldehído, que genera grupos terminales metilol. Luego se produce una reacción de policondensación por disminución del pH, dando lugar a poliuretanos de alto peso molecular. El producto es una dispersión acuosa de poliuretano-urea (Dieterich, 1981; Noble, 1997).

1.4.3.4. Método de cetamina/cetazina

Este método puede ser considerado como una variante del método de dispersión de prepolímero. El extensor de cadena es una diamina bloqueada mediante una cetona (cetamina) o una hidracina bloqueada mediante un grupo cetona (cetazina) que se

mezcla directamente con el prepolímero. Durante la dispersión, la cetamina o cetazina se hidroliza generando diamina o hidracina libre, respectivamente, permitiendo que ocurra la extensión de cadena (Grammel y Nathkamp, 1981).

1.5. Cinética de la síntesis de poliuretanos

Existen diferentes trabajos que describen la cinética de la síntesis de poliuretanos (Castro *y col.*, 1981; Marciano *y col.*, 1982; Chang y Kennedy, 1983; Cunliffe *y col.*, 1985; Aranguren y Williams, 1986; Eceiza *y col.*, 2001; Burel *y col.*, 2005; Cateto *y col.*, 2008). En general, la reacción básica para producir uretano es rápida e irreversible, y sigue una cinética de segundo orden (Marciano *y col.*, 1982; Chang y Kennedy, 1983; Aranguren y Williams, 1986), tal como se muestra en la ecuación 1.1:

$$\frac{-d[\text{RNCO}]}{dt} = k[\text{RNCO}][\text{R'OH}] \quad (1.1)$$

donde $[\text{RNCO}]$ y $[\text{R'OH}]$ son las concentraciones instantáneas de los grupos isocianato e hidroxilo respectivamente, k es la constante de velocidad de reacción y t es el tiempo.

Pueden producirse algunas desviaciones respecto de la cinética mencionada, las cuales dependen de las condiciones en las que se sintetice el poliuretano. Por ejemplo, el uso de solventes afecta la cinética de los poliuretanos. Esto ha motivado el desarrollo de diversos estudios científicos tendientes a dilucidar la influencia de los mismos sobre la reacción de interés. Algunos trabajos se enfocaron en estudiar cómo varían los parámetros cinéticos en función de la polaridad de los solventes (Cordeiro *y col.*, 1997; Król, 2007).

Se han observado desviaciones de la cinética de segundo orden, las que se han explicado como resultado de un efecto autocatalítico de los grupos hidroxilo y uretano o

inducido por la presencia de solventes (Eceiza, 1999, y sus referencias). Para explicar la desviación de la cinética de segundo orden también sería necesario considerar los efectos del incremento de la viscosidad del medio sobre la difusión de las distintas especies, así como la influencia del catalizador (Steinle *y col.*, 1980). Por ejemplo, Zhang *y col.* (2004) estudiaron el efecto del catalizador dibutil-dilaurato de estaño (DBTDL) sobre la reacción de síntesis de poliuretano, y mostraron que es altamente selectivo para la reacción entre hidroxilo e isocianato, en desmedro de las reacciones secundarias. Por otro lado, mostraron que la viscosidad del medio es función de la concentración de catalizador solamente para concentraciones de DBTDL menores a 0,05%. Para concentraciones mayores, la viscosidad del medio es prácticamente constante.

En el caso de la síntesis de poliuretanos en base acuosa, la etapa de prepolimerización se lleva a cabo en masa, por lo que es posible describir la cinética de la síntesis mediante ecuaciones cinéticas de segundo orden.

Dada la importancia tecnológica de los sistemas de poliuretanos en base acuosa, y teniendo en cuenta el gran número de variables que afectan su síntesis, sería muy útil contar con un modelo matemático que permitiera relacionar las condiciones de síntesis con las propiedades finales del producto, de modo de estar en condiciones de simular y optimizar formulaciones. El desarrollo y validación de ese modelo es el objetivo de esta tesis. Se discuten a continuación esfuerzos anteriores realizados en el campo del modelado de sistemas poliméricos afines.

1.6. Modelado matemático

La investigación relacionada al diseño, modelado, optimización y control de los procesos de polimerización es un área muy activa y forma parte de una disciplina conocida como ingeniería de las reacciones de polimerización.

Los procesos de polimerización en general son muy complejos, involucrando una cantidad importante de variables que se relacionan entre sí en forma no lineal. En general, es de interés predecir la productividad del proceso y las propiedades moleculares, reológicas y mecánicas del producto. Los procesos de prueba y error a escala industrial o piloto llevan a la generación de material fuera de especificación sin valor comercial, lo que tiene costos atribuibles a las materias primas consumidas, el tiempo improductivo de los reactores, y el precio de eliminar el material de descarte de acuerdo con los requerimientos de la legislación medioambiental. La posibilidad de minimizar estos costos motiva el desarrollo de modelos matemáticos predictivos.

Una descripción matemática detallada que tenga en cuenta los procesos físicos y químicos que tienen lugar durante el proceso de síntesis puede resultar en herramientas de cálculo que permitan lograr una comprensión profunda de los fenómenos que tienen lugar en el reactor, así como constituirse en herramientas invaluable para el diseño y control óptimo de estos sistemas. En el pasado se han desarrollado muchas técnicas matemáticas para modelar la cinética y el peso molecular en polimerizaciones por pasos y en cadena. A continuación se detallan las más representativas.

Los fenómenos físicos y químicos que ocurren en un reactor pueden clasificarse en tres niveles de modelado: 1) Modelado de cinética química a microescala, 2) Modelado físico o de difusión a mesoescala y 3) Modelado del reactor a macroescala (Kiparissides, 1996). En la literatura se encuentran varias revisiones bibliográficas sobre

el modelado de reactores de polimerización, entre las que cabe mencionar las de Tobita y Ohtani (1991), Jacobsen y Ray (1992), Kiparissides (1996) y Rivero y Herrera (2008).

Existen distintas técnicas matemáticas para describir la distribución de las propiedades moleculares en términos de las constantes cinéticas y la concentración de los reactantes. Estas técnicas pueden diferenciarse en dos categorías importantes: métodos probabilísticos y métodos de balances de poblaciones. Los primeros se basan en representar el crecimiento de una cadena de polímero como un proceso de selección de monómeros de una mezcla reactiva que se van acoplando de acuerdo a alguna distribución estadística. Los segundos se componen de balances de población que responden a la ley física de conservación de masa y proveen más detalles de la cinética de reacción. Estos últimos pueden derivar en sistemas de infinitas ecuaciones que deben resolverse para obtener información de la distribución de propiedades moleculares. Para su resolución práctica existen diferentes enfoques de aproximación, tales como funciones generadoras o método de momentos, entre otros.

Entre los trabajos que recurren a los balances de población, pueden mencionarse los de Tobita y Ohtani (1991) y Choi *y col.* (2003), que modelaron reacciones de polimerización por pasos empleando balances de poblaciones. Jacobsen y Ray (1992) también emplearon este método pero aplicado a reacciones de policondensación reversibles. En este trabajo plantearon los problemas prácticos y de diseño más comunes en este tipo de síntesis y sus posibles soluciones.

En lo que hace a simulaciones de reacciones por pasos basadas en teoría de probabilidad, a continuación se realiza una revisión de los esfuerzos realizados hasta el presente. Cada uno de estos enfoques presenta ventajas y desventajas que dependen del sistema específico analizado.

Flory (1953) y Stockmayer (1944) establecieron las relaciones fundamentales entre avance de reacción y la estructura resultante para polimerizaciones no lineales. Estos autores usaron las hipótesis de igual reactividad de los grupos funcionales, ausencia de efecto de sustitución y ausencia de reacciones intramoleculares. Para derivar las expresiones que describen las distribuciones de tamaños de moléculas finitas en función del grado de avance, usaron técnicas combinatoriales. Para los casos de importancia práctica, estas distribuciones se tornan muy complejas (Stockmayer, 1952) y resulta muy complicado extraer de ellas información acerca de propiedades moleculares promedio. Menos aún se pueden tratar eficientemente con este enfoque las no idealidades como las reacciones intramoleculares.

Posteriormente Gordon (1962) demostró que era factible calcular los pesos moleculares promedio usando teoría de probabilidad, en particular el método de cascada. Este autor y sus colaboradores han usado este enfoque en forma extensiva para describir la síntesis por pasos de polímeros lineales y no lineales (Gordon y Scantlebury, 1964; Dobson y Gordon, 1964, 1965; Gordon y Scantlebury, 1967; Gordon y Temple, 1972; Dušek y Vojta, 1977; Demjanenko y Dusek, 1980; Dušek *y col.*, 1990). Su técnica requiere la derivación de funciones generadoras de probabilidad, lo que ha hecho que sea de poca aceptación ya que para muchos casos prácticos resulta difícil de aplicar.

Miller y Macosko (1976a, b) propusieron un método más simple para obtener propiedades moleculares promedio en polimerizaciones por pasos que no requiere el uso de funciones generadoras de probabilidad. Su enfoque se basa en la naturaleza recursiva del proceso de polimerización y en leyes básicas de probabilidad. Estos autores usaron las tres hipótesis simplificadoras de Flory (1953), a saber: a) todos los grupos funcionales son igualmente reactivos, 2) todos los grupos reaccionan

independientemente unos de otros, y 3) no ocurren reacciones intramoleculares en las especies finitas. En trabajos posteriores, diferentes autores extendieron este enfoque para tener en cuenta no idealidades tales como diferente reactividad (Miller y Macosko, 1978; Gupta y Kumar, 1987; Pereda *y col.*, 2001), efecto de sustitución (Miller y Macosko, 1980; Gupta y Kumar, 1987; Fradet y Tessier 2007) y reacciones intramoleculares (Sarmoria *y col.*, 1986, 1990; Pereda *y col.*, 2001). En varios de los trabajos publicados que emplean esta metodología se han presentado ejemplos de aplicación que involucran poliuretanos, puesto que este es un sistema de reacción por pasos adecuado para ser estudiado de este modo (Miller y Sarmoria, 1998).

Las reacciones secundarias que dan lugar a poliuretanos ramificados fueron consideradas en dos trabajos. Uno, de Dušek *y col.* (1990), empleó la teoría de cascada de Gordon, mientras que el otro, de Vivaldo-Lima *y col.* (2002), empleó el método recursivo. El modelo presentado en este último trabajo fue validado con datos de laboratorio de un sistema de moldeo por inyección reactiva (RIM).

Para el desarrollo del modelo matemático presentado en este trabajo de tesis se eligió el enfoque cinético recursivo propuesto por Miller y Macosko (1976 a y b). La elección del mismo se debe a que se ha validado su aplicación en sistemas similares y a que este enfoque no presenta la dificultad de resolución de los métodos determinísticos. El modelo se describe en detalle en el siguiente capítulo.

1.7. Bibliografía

Aranguren M. I. y R. J. J. Williams, *Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate*, *Polymer*: 27, 425–430 (1986).

- Bayer O., *The diisocyanate polyaddition process (polyurethanes). Description of a new principle for building up high-molecular compounds*, *Angewandte Chemie*: 59, 257–272 (1947).
- Bock, M., *Polyurethanes for Coatings*, Curt R. Vincentz Verlag: Hannover, 2001.
- Burel F., A. Feldman y C. Bunel, *Hydrogenated hydroxy-functionalized polyisoprene (H-HTPI) and isocyanurate of isophorone (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy*, *Polymer*: 46, 15–25 (2005).
- Castro J., V. Gonzalez y C. Macosko, *Sistemas químicos activados por mezclado o calor para moldeo por inyección reactiva (RIM). Diferencia de comportamiento en el proceso*, *Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada*: 13, 21–33 (1983).
- Cateto C. A., M. F. Barreiro y A. E. Rodrigues, *Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR*, *Industrial Crops and Products*: 27, 168–174 (2008).
- Chang V. S. C. y J. P. Kennedy, *Optimizing urethane synthesis by studying the kinetics of reactions between a model alcohol and isocyanates in various solvents*, *Polymer Bulletin*: 9, 479–486 (1983).
- Chattopadhyay D. K. y K. V. S. N. Raju, *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*, *Progress in Polymer Science*: 32, 352–418 (2007).
- Choi S., X. Liu y D. C. Timm, *Deterministic solutions for a step-growth polymerization*, open access by the Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications at DigitalCommons@University of Nebraska – Lincoln (2003).

- Cunliffe A. D., A. Davis, M. Farey y J. Wright, *The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono alcohols*, *Polymer*: 26, 301-306 (1985).
- Demjanenko, M. y K. Dušek, *Statistics of degradation and cross-linking of polymer chains with the use of the theory of branching processes*, *Macromolecules*: 13, 571–579 (1980).
- Dieterich D., *Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties*, *Progress in Organic Coatings*: 9, 281–340 (1981).
- Dobson, G. R. y M. Gordon, *Configurational statistics of highly branched polymer systems*, *Journal of Chemical Physics*: 41, 2389–2398 (1964).
- Dobson, G. R. y M. Gordon, *Theory of branching processes and statistics of rubber elasticity*, *Journal of Chemical Physics*: 43, 705–713 (1965).
- Dochniak M., *Anionic water dispersed polyurethane polymer for improved coating and adhesives*, US patent 5354807 (1994).
- Dombrow B. A., *Polyurethanes*, 2nd ed., Reinhold Publishing Corporation: New York (1965).
- Dušek K., M. Špirková y I. Havlíček, *Network formation of polyurethanes due to side reactions*, *Macromolecules*: 23, 1774–1781 (1990).
- Dušek, K. y V. Vojta, *Concentration of elastically active network chains and cyclisation in networks obtained by alternating stepwise polyaddition*, *The British Polymer Journal*: 9, 164–171 (1977).
- Eceiza, A., K. de la Caba, V. Gascón, M. A. Corcuera e I. Mondragon, *The influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics with tolyl isocyanate*, *European Polymer Journal*: 37, 1685–1993 (2001).

- Eceiza, A., J. Zabala, J. L. Egiburu, M. A. Corcuera, I. Mondragon y J. P. Pascault, *Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol*, *European Polymer Journal*: 35, 1949–1958 (1999).
- Engels, H.-W., H.-G. Pirkl, R. Albers, J. K. Albach, A. Hoffmann, H. Casselmann y J. Dormish, *Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges*, *Angewandte Chemie International Edition*: 52, 9422–9441 (2013).
- European Commission, *Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants and amending Directive 2003/35/EC*, 2013.
- Fiori D., *Two-component water reducible polyurethane coatings*, *Progress in Organic Coatings*: 32, 65–71 (1997).
- Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, N.Y.; Cap. 9 (1953).
- Fradet A. y M. Tessier, *First shell substitution effects in hyperbranched polymers: kinetic-recursive probability analysis*, *Macromolecules*: 40, 7378–7392 (2007).
- Gordon M., *Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions*, *Proceeding of Royal Society A*: 268, 240–256 (1962).
- Gordon, M. y G. R. Scantlebury, *Non-random polycondensation: statistical theory of the substitution effect*, *Transactions of the Faraday Society*: 60, 604–621 (1964).
- Gordon, M. y G. R. Scantlebury, *Statistical kinetics of polyesterification of adipic acid with pentaerythritol or trimethylol ethane*, *Journal of the Chemical Society B*, 1–13 (1967).
- Gordon, M. y W. B. Temple, *Ring-chain competition kinetics in linear polymers*, *Die Makromolekulare Chemie*: 152, 277–289 (1972).

- Gammel J., K. Nachtkamp y J. Pedain, *Process for the preparation of aqueous polyurethane dispersions and solutions*, US patent 4269748 A (1981).
- Gupta, S. K. y A. Kumar, *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, Plenum Press: New York, capítulo 9 (1987).
- Hepburn C., *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Applied Science Publishers, Limited (1982).
- Hood M. A., B. Wang, J. M. Sands, J. J. La Scala, F. L. Beyer y C.-Y. Li, *Morphology control of segmented poly-urethanes by crystallization of hard and soft segments*, *Polymer*: 51, 2191–2198 (2010).
- Howarth G. A., *Legislation-compliant polyurethane and epoxy coating*, *Pigment & Resin Technology*: 29, 325–336 (2000).
- Huybrechts J., P. Bruylants, A. Vaes y A. De Marre, *Surfactant-free emulsions for waterborne, two-component polyurethane coatings*, *Progress in Organic Coatings*: 38 67–77 (2000).
- Islam, M. R., M. D. H. Beg y S. S. Jamari, *Development of Vegetable-Oil-Based Polymers*, *Journal of Applied Polymer Science*: 131, 9016–9028 (2014).
- Jacobsen, L. L. y W. H. Ray, *Analysis and design of melt and solution polycondensation processes*, *AIChE Journal*: 39, 911–925 (1992).
- Janischewski K. y D. Reichel, *Aqueous two component polyurethane coatings, preparation thereof and use thereof*, US patent 6048926 (2000).
- Jhon Y., I. Cheong y J. Kim, *Chain extension study of aqueous polyurethane dispersion*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*: 179, 71–78 (2001).

- Kim E.-H., W.-R. Lee, S.-W. Myoung, J.-P. Kim, Y.-G. Jung, Y.-S. Nam, W.-S. Kyoung y H. Cho, *Characterization of waterborne polyurethane for ecofriendly functional floor plate*, *Progress in Organic Coatings*: 68, 130–134 (2010).
- Kim, B. K., S. Y. Lee y M. Xu, *Polyurethanes having shape memory effects*, *Polymer*: 37, 5781–5793 (1996).
- Kiparissides C., *Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions*, *Chemical Engineering Science*: 51, 1637–1659 (1996).
- Kobylanska I., D. Konkus y D. Ley, *Solvent-free dispersion*, *Adhesives Age*: 44, 27–31 (2001).
- Król P., *Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers*, *Progress in Materials Science*: 52, 915–1015 (2007).
- Lee H., S. Wu y R. Jeng, *Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*: 276, 176–185 (2006).
- Marciano J. H., A. J. Rojas y R. J. J. Williams, *Curing kinetics of a rigid polyurethane foam formulation*, *Polymer*: 23, 1489–1492 (1982).
- Miller D. R. y C. Sarmoria, *“IN-OUT” recursive probability modeling of branched step-growth polymerizations*, *Polymer Engineering and Science*: 38, 535–557 (1998).
- Miller D. R. y C. W. Macosko, *A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers*, *Macromolecules*: 9, 199–206 (1976a).
- Miller D. R. y C. W. Macosko, *A new derivation of post gel properties of network polymer*, *Macromolecules*: 9, 206–211 (1976b).

- Miller D. R. y C. W. Macosko, *Average property reactions for nonlinear polymerization with unequal reactivity*, *Macromolecules*: 11, 656–662 (1978).
- Miller D. R. y C. W. Macosko, *Substitution effects in property relations for stepwise polyfunctional polymerization*, *Macromolecules*: 13, 1063–1069 (1980).
- Noble K., *Waterborne polyurethanes*, *Progress in Organic Coatings*: 37, 131–136 (1997).
- Pereda S., A. Brandolin, E. M. Vallés y C. Sarmoria, *Copolymerization between A3 and B2 with ring formation and different intrinsic reactivity in one of the monomers*, *Macromolecules*: 34, 4390–4400 (2001).
- Pérez-Limiñana M. A., F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, A. C. Orgilés-Barceló y J. M. Martín-Martínez, *Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups*, *International Journal of Adhesion & Adhesives*: 25, 507–517 (2005).
- Pfister, D. P., Y. Xia y R. C. Larock, *Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes*, *ChemSusChem*: 4, 703–717 (2011).
- Rivero P. y R. Herrera, *Análisis de modelos cinéticos de polimerización vía simulación matemática*, *Información Tecnológica*: 19, 25–34 (2008).
- Sarmoria, C., E. M. Vallés y D. R. Miller, *Validity of some approximations used to model intramolecular reaction in irreversible polymerization*. *Macromolecules*: 23, 580–589 (1990).
- Sarmoria, C., E. Vallés y D. Miller, *Ring chain competition kinetic models for linear and nonlinear step reaction copolymerizations*, *Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*: 2, 69–87 (1986).
- Šebenik U. y M. Krajnc, *Seeded semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using polyurethane dispersion: effect of segment*

- length on kinetics*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: 233, 51–62 (2004).
- Spyrou E., H. J. Metternich y R. Franke, *Isophorone diisocyanate in blocking agent free polyurethane powder coating hardeners: analysis, selectivity, quantumchemical calculations*, Progress in Organic Coatings: 48, 201–206 (2003).
- Steinle, E., F. E. Critchfield, J. M. Castro y C. W. Macosko, *Kinetics and conversion monitoring in RIM thermoplastic polyurethane system*, Journal of Applied Polymer Science: 25, 2317–2329 (1980).
- Stockmayer W. H., *Molecular distribution in condensation polymers*, Journal of Polymer Science: 9, 69–71 (1952).
- Stockmayer W. H., *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. General cross linking*, Journal of Chemical Physics: 12, 125–131 (1944).
- Subramani S., Y.-J. Park, Y.-S. Lee y J.-H. Kim, *New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate*, Progress in Organic Coatings: 48, 71–79 (2003).
- Tanaka H., Y. Suzuki y F. Yoshino, *Synthesis and coating application of waterborne fluoroacrylic-polyurethane composite dispersions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: 153, 597–601 (1999).
- Tobita H. y Y. Ohtani, *Control of molecular weight distribution in step-growth polymerization by an intermediate monomer feed method: effect of interchange reactions*, Polymer: 33, 2194–2202 (1992).
- Wicks Jr. Z. W., D. A. Wicks y J. W. Rosthauser, *Two package waterborne urethane systems*, Progress in Organic Coatings: 44, 161–183 (2002).

Zhang S., W. Miao y Y. Zhou, *Reaction study of water-borne polyurethanes based on isophorone diisocyanate, dimethylol propionic acid, and poly(hexane neopentyl adipate glycol)*, *Journal of Applied Polymer Science*: 92, 161–164 (2004).

CAPÍTULO 2

Modelado matemático

CAPÍTULO 2: Modelado matemático

La síntesis de poliuretanos en fase acuosa, de interés en esta tesis, presenta una cinética complicada por la presencia de varias reacciones secundarias. Cualquier intento de modelado matemático necesita establecer cuáles de dichas reacciones son lo suficientemente significativas como para ser tenidas en cuenta. El sistema a estudiar corresponde a una polimerización en dos etapas. La primera etapa es la de prepolimerización, donde se hacen reaccionar un diisocianato, un alcohol bifuncional de cadena larga y un alcohol bifuncional con grupos polares. La función del alcohol con grupos polares es aumentar la afinidad del poliuretano con el agua. La segunda etapa es la de extensión, donde se agrega un extensor de cadena bifuncional a la mezcla reactiva para que aumente el peso molecular.

Este sistema se modela suponiendo reacción ideal, esto es: reacciones intramoleculares despreciables, ausencia de efecto de sustitución, e idéntica reactividad intrínseca de los grupos de los reactivos bifuncionales. Además se supone que cada etapa (prepolimerización y extensión) se lleva a cabo isotérmicamente.

Para el sistema bajo estudio, los reactivos y las reacciones que se tienen en cuenta se muestran en las Tablas 2.1 y 2.2. El extensor de cadena puede ser una diamina o un diol, lo que da lugar a reacciones diferentes. Sin embargo, se modelan usando el mismo símbolo porque los dos extensores no se usan simultáneamente, y cumplen la misma función estructural. Se elabora sobre este punto más adelante en el capítulo.

Tabla 2.1. Reactivos y grupos químicos presentes en la síntesis de poliuretanos.

Reactivo o grupo	Símbolo
Diisocianato	$A - A$
Diol apolar de cadena larga	$B - B$
Diol con grupo polar	$C - C$
Extensor de cadena (diamina o diol)	$D - D$
Uretano	$-E_1 - , -E_2 - , -E_3 -$
Urea	$-F -$
Alofanato	$-M_1 - , -M_2 - , -M_3 -$
Biuret	$-G -$
Biuret reaccionado	$-G_{\text{reac}} -$

Tabla 2.2. Reacciones factibles.

Uretano a partir de diol no polar	$A - A + B - B \xrightarrow{K_{AB}} - E_1 -$
Uretano a partir de diol polar	$A - A + C - C \xrightarrow{K_{AC}} - E_2 -$
Formación de uretano ($D - D$ es diol)	$A - A + D - D \xrightarrow{K_{AD}} - E_3 -$
Formación de urea ($D - D$ es diamina)	$A - A + D - D \xrightarrow{K_{AD}} - F -$
Formación de alofanato	$A - A + -E_1 - \xrightarrow{K_{AE_1}} -M_1 -$
	$A - A + -E_2 - \xrightarrow{K_{AE_2}} -M_2 -$
	$A - A + -E_3 - \xrightarrow{K_{AE_3}} -M_3 -$
Formación de Biuret	$A - A + -F - \xrightarrow{K_{AF}} -G -$
	$A - A + -G - \xrightarrow{K_{AG}} -G_{\text{reac}} -$

2.1. Definición de especies conceptuales

Para modelar este sistema se decidió emplear una estrategia cinética-recursiva, donde las no idealidades de la reacción se tienen en cuenta en un paso cinético, y el cálculo de las propiedades medias de la mezcla reaccionante se hace en un paso recursivo. Varios ejemplos de modelos cinético-recursivos exitosos se han reportado en la literatura (Bokare y Gandhi, 1980; Dušek, 1985; Sarmoria *y col.*, 1986; Riccardi y Williams, 1986; Miller y Macosko, 1987; Miller y Sarmoria, 1998).

Para el sistema en estudio el paso cinético consiste en el planteo de los balances de masa de los reactivos originales (materias primas) y de pseudo-especies que caracterizan a los productos de las distintas reacciones, dando lugar a un conjunto de ecuaciones diferenciales que permite calcular las concentraciones de todos los reactivos y productos en función del tiempo. Este es el sistema de ecuaciones cinéticas que se presenta en la Sección 2.2.

El modelo debe considerar las características no lineales del sistema, ya que si bien los reactivos que intervienen en formulaciones de este tipo son por lo general bifuncionales, el sistema resultante no es lineal dado que existen reacciones secundarias que generan ramificaciones, dando la posibilidad de formar una red tridimensional (Li *y col.*, 2004; Chen *y col.*, 2006). Estas reacciones son las de formación de grupos alofanato y biuret presentadas en la Tabla 2.2. En la Figura 2.1 se muestra un esquema típico de una cadena de polímero entrecruzada que puede resultar de las reacciones mencionadas.

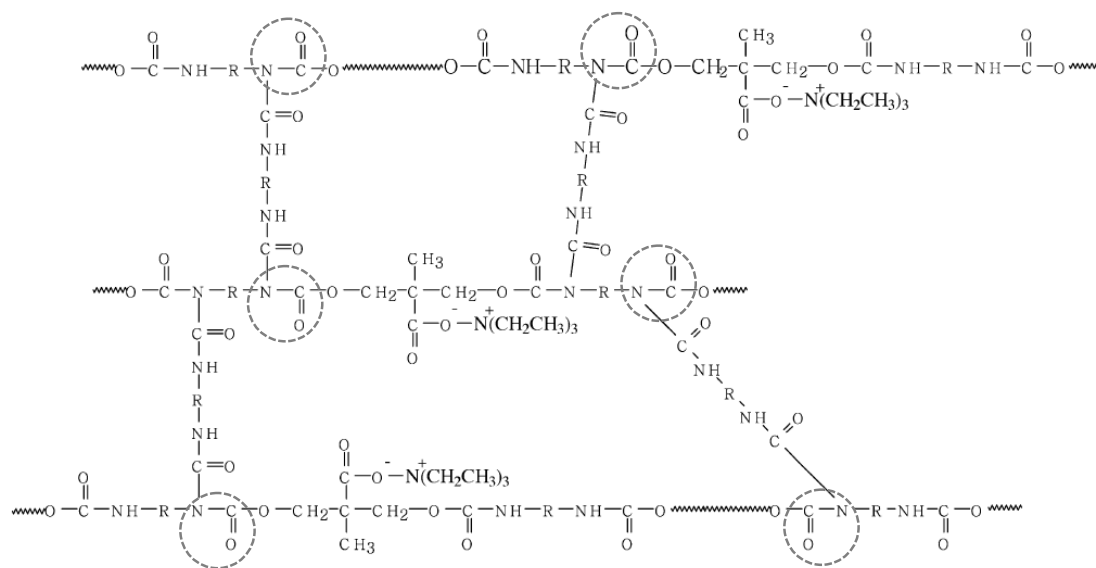


Figura 2.1. Esquema de entrecruzamiento en cadenas de poliuretano (Chen y *col.*, 2006).

Los círculos en la Figura 2.1 destacan los sitios uretanos que reaccionaron con isocianatos terminales dando lugar al entrecruzamiento.

Para el paso cinético del modelo se definieron las especies conceptuales o pseudo-especies que se muestran en la Figura 2.2.a y Figura 2.2.b. La nomenclatura está asociada a la usada en las reacciones factibles de la Tabla 2.2. Las especies conceptuales están constituidas por entidades que participan en el sistema de reacción, considerándose los reactivos en sus distintas formas (sin reaccionar, con un grupo reactivo reaccionado o completamente reaccionado) y fragmentos que se forman como producto de reacción y que pueden seguir reaccionando. Las especies conceptuales fueron elegidas de manera tal que a partir de ellas fuese posible recrear las moléculas presentes en el sistema y calcular propiedades medias usando teoría de probabilidad. Las especies necesarias varían según el tipo de extensor de cadena que se use (diol o diamina). En este trabajo no se usaron mezclas de extensores de cadena.

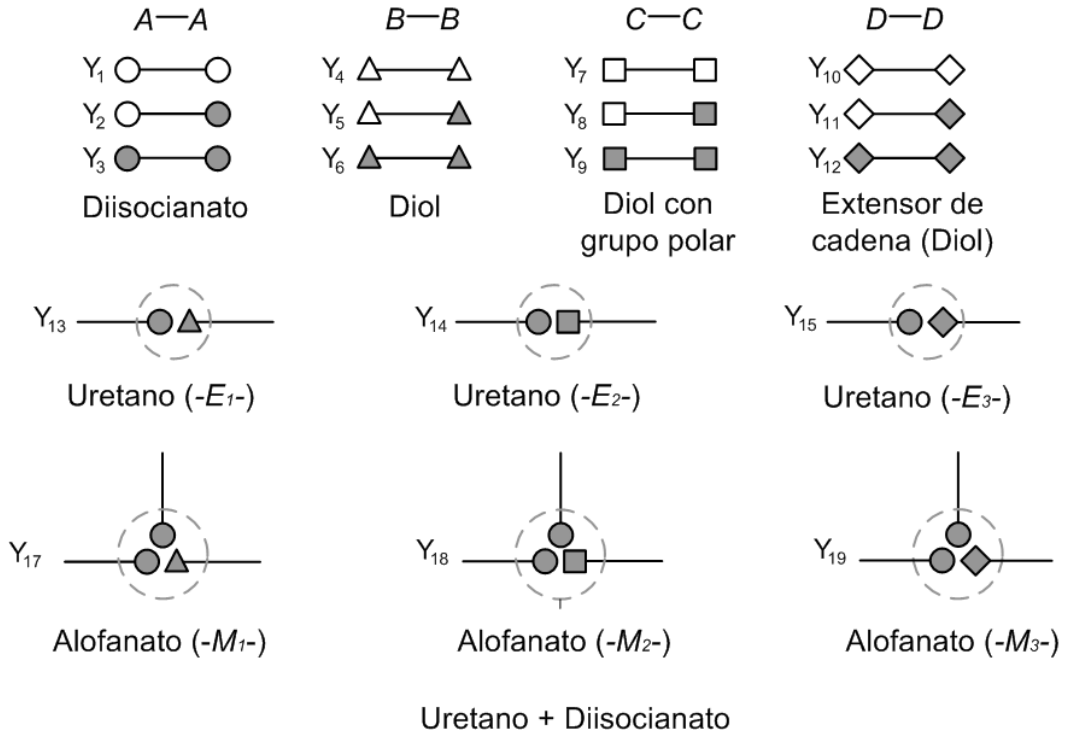


Figura 2.2.a. Especies conceptuales cuando el extensor de cadena es un diol. Símbolos vacíos: grupos sin reaccionar; símbolos llenos: grupos reaccionados.

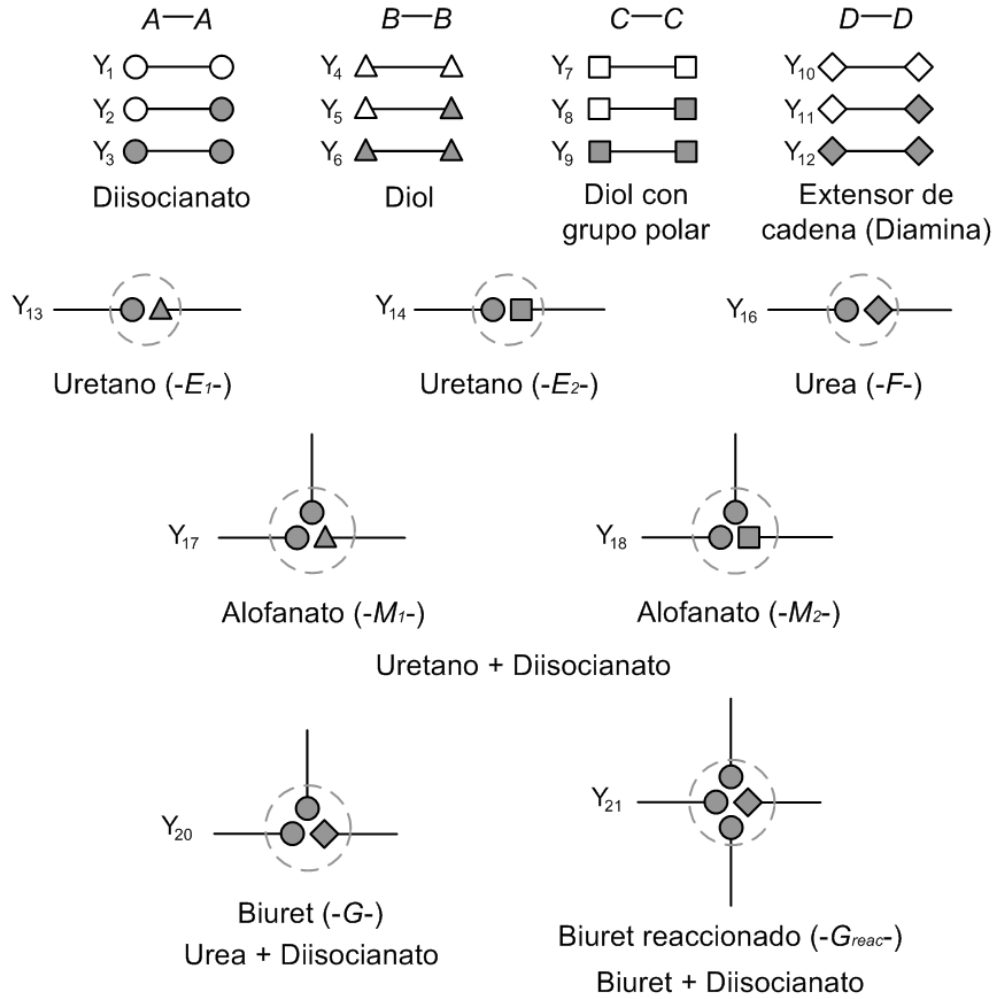


Figura 2.2.b. Especies conceptuales cuando el extensor de cadena es una diamina.
 Símbolos vacíos: grupos sin reaccionar; símbolos llenos: grupos reaccionados.

2.2. Sistema de ecuaciones cinéticas

Para el desarrollo del modelo es necesario calcular las concentraciones de las especies conceptuales ya definidas y mostradas en las Figuras 2.2.a y 2.2.b. Para ello se hace uso de ecuaciones cinéticas. Las constantes cinéticas son las indicadas en la Tabla 2.2 para las reacciones factibles.

En función de las reacciones posibles y de todas las especies y pseudo-especies, se plantearon dos conjuntos de ecuaciones cinéticas que describen el sistema, uno para la etapa de prepolimerización (Ecuaciones 2.1–2.21) y otro para la etapa de extensión de cadena (Ecuaciones 2.22a–2.43).

Sistema de ecuaciones cinéticas correspondiente a la etapa de prepolimerización:

$$\frac{dY_1}{dt} = -2Y_1(K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14}) \quad (2.1)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = (2Y_1 - Y_2)(K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14}) \quad (2.2)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = Y_2(K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14}) \quad (2.3)$$

$$\frac{dY_4}{dt} = -2K_{AB}Y_4A \quad (2.4)$$

$$\frac{dY_5}{dt} = K_{AB}(2Y_4 - Y_5)A \quad (2.5)$$

$$\frac{dY_6}{dt} = K_{AB}Y_5A \quad (2.6)$$

$$\frac{dY_7}{dt} = -2K_{AC}Y_7A \quad (2.7)$$

$$\frac{dY_8}{dt} = K_{AC}(2Y_7 - Y_8)A \quad (2.8)$$

$$\frac{dY_9}{dt} = K_{AC}Y_8A \quad (2.9)$$

$$\frac{dY_{10}}{dt} = 0 \quad (2.10)$$

$$\frac{dY_{11}}{dt} = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{dY_{12}}{dt} = 0 \quad (2.12)$$

$$\frac{dY_{13}}{dt} = (K_{AB}B - K_{AE_1}Y_{13})A \quad (2.13)$$

$$\frac{dY_{14}}{dt} = (K_{AC}C - K_{AE_2}Y_{14})A \quad (2.14)$$

$$\frac{dY_{15}}{dt} = 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{dY_{16}}{dt} = 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{dY_{17}}{dt} = K_{AE_1}Y_{13}A \quad (2.17)$$

$$\frac{dY_{18}}{dt} = K_{AE_2}Y_{14}A \quad (2.18)$$

$$\frac{dY_{19}}{dt} = 0 \quad (2.19)$$

$$\frac{dY_{20}}{dt} = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{dY_{21}}{dt} = 0 \quad (2.21)$$

donde las condiciones iniciales para Y_1 , Y_4 e Y_7 son las concentraciones a tiempo cero de diisocianato, diol de cadena larga o polioliol y diol de cadena corta con grupo polar, respectivamente. Las restantes condiciones iniciales son iguales a cero.

Sistema de ecuaciones cinéticas correspondiente a la etapa de extensión de cadena:

Si $D-D$ es diol:

$$\frac{dY_1}{dt} = -2Y_1 (K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AD}D + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14} + K_{AE_3}Y_{15}) \quad (2.22a)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = (2Y_1 - Y_2) (K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AD}D + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14} + K_{AE_3}Y_{15}) \quad (2.23a)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = Y_2 (K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AD}D + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14} + K_{AE_3}Y_{15}) \quad (2.24a)$$

Si $D-D$ es diamina:

$$\frac{dY_1}{dt} = -2Y_1 (K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AD}D + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14} + K_{AF}(2Y_{16} + Y_{20})) \quad (2.22b)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = (2Y_1 - Y_2) (K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AD}D + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14} + K_{AF}(2Y_{16} + Y_{20})) \quad (2.23b)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = Y_2 (K_{AB}B + K_{AC}C + K_{AD}D + K_{AE_1}Y_{13} + K_{AE_2}Y_{14} + K_{AF}(2Y_{16} + Y_{20})) \quad (2.24b)$$

Para cualquier extensor de cadena:

$$\frac{dY_4}{dt} = -2K_{AB}Y_4A \quad (2.25)$$

$$\frac{dY_5}{dt} = K_{AB}(2Y_4 - Y_5)A \quad (2.26)$$

$$\frac{dY_6}{dt} = K_{AB}Y_5A \quad (2.27)$$

$$\frac{dY_7}{dt} = -2K_{AC}Y_7A \quad (2.28)$$

$$\frac{dY_8}{dt} = K_{AC}(2Y_7 - Y_8)A \quad (2.29)$$

$$\frac{dY_9}{dt} = K_{AC}Y_8A \quad (2.30)$$

$$\frac{dY_{10}}{dt} = -2K_{AD}Y_{10}A \quad (2.31)$$

$$\frac{dY_{11}}{dt} = (2Y_{10} - Y_{11})K_{AD}A \quad (2.32)$$

$$\frac{dY_{12}}{dt} = K_{AD}Y_{11}A \quad (2.33)$$

$$\frac{dY_{13}}{dt} = (K_{AB}B - K_{AE_1}Y_{13})A \quad (2.34)$$

$$\frac{dY_{14}}{dt} = (K_{AC}C - K_{AE_2}Y_{14})A \quad (2.35)$$

Si $D-D$ es diol:

$$\frac{dY_{15}}{dt} = (K_{AD}D - K_{AE_3}Y_{15})A \quad (2.36a)$$

$$\frac{dY_{16}}{dt} = 0 \quad (2.37a)$$

Si $D-D$ es diamina:

$$\frac{dY_{15}}{dt} = 0 \quad (2.36b)$$

$$\frac{dY_{16}}{dt} = (K_{AD}D - 2K_{AF}Y_{16})A \quad (2.37b)$$

Para cualquier extensor de cadena:

$$\frac{dY_{17}}{dt} = K_{AE_1} Y_{13} A \quad (2.38)$$

$$\frac{dY_{18}}{dt} = K_{AE_2} Y_{14} A \quad (2.39)$$

Si D–D es diol:

$$\frac{dY_{19}}{dt} = K_{AE_3} Y_{15} A \quad (2.40a)$$

$$\frac{dY_{20}}{dt} = 0 \quad (2.41a)$$

$$\frac{dY_{21}}{dt} = 0 \quad (2.42a)$$

Si D–D es diamina:

$$\frac{dY_{19}}{dt} = 0 \quad (2.40b)$$

$$\frac{dY_{20}}{dt} = (2K_{AF} Y_{16} - K_{AF} Y_{20}) A \quad (2.41b)$$

$$\frac{dY_{21}}{dt} = K_{AF} Y_{20} A \quad (2.42b)$$

donde

$$A = (2Y_1 + Y_2) \quad B = (2Y_4 + Y_5) \quad C = (2Y_7 + Y_8) \quad D = (2Y_{10} + Y_{11}) \quad (2.43)$$

Las condiciones iniciales para las concentraciones en la segunda etapa son las obtenidas al finalizar la primera etapa. En el caso de Y_{10} es la concentración de extensor

de cadena agregado al reactor al iniciar la segunda etapa y en el caso de Y_{11} , Y_{12} , Y_{16} , Y_{20} e Y_{21} son iguales a cero.

2.3. Metodología para determinación de peso molecular promedio en peso

Para determinar el peso molecular promedio en peso se utilizó la metodología cinética-recursiva reportada en diferentes trabajos (Sarmoria y *col.*, 1986; Riccardi y Williams, 1986; Miller y Macosko, 1987; Miller y Sarmoria, 1998). La técnica consiste en combinar, usando teoría de probabilidad, las especies conceptuales cuyas concentraciones se calculan mediante las ecuaciones cinéticas que se presentaron en la Sección 2.1.

En los desarrollos que siguen se usan dos leyes elementales de probabilidad condicional. Sea A un evento, $P(A)$ su probabilidad, \bar{A} el complemento de A tal que $P(\bar{A}) = 1 - P(A)$. Además, sea Q un evento y $P(Q|A)$ la probabilidad condicional de que Q ocurra dado que A ha ocurrido. Luego, la ley de probabilidad total es:

$$P(Q) = P(Q|A)P(A) + P(Q|\bar{A})P(\bar{A}) \quad (2.44)$$

Una ley similar puede aplicarse al valor esperado (o expectativa) de Q , denotado como $E(Q)$. Por definición,

$$E(Q) = \sum_{i=1}^{\infty} iP(i) \quad (2.45)$$

Según la ley de probabilidad total para expectativa puede afirmarse que

$$E(Q) = E(Q|A)P(A) + E(Q|\bar{A})P(\bar{A}) \quad (2.46)$$

Estos resultados pueden encontrarse en muchos textos de teoría de probabilidad, como por ejemplo en el libro de Ross (1989).

El peso molecular promedio en peso, MW , puede asociarse a una expectativa. Si el evento aleatorio Q es elegir una molécula de peso $Q=i$, y conocemos toda la distribución de pesos moleculares (en otras palabras, conocemos todas las $P(i)$), podemos aplicar la Ecuación 2.45 y obtener como resultado MW . Podemos llevar ese cálculo a la forma de la Ecuación 2.46 realizando un experimento mental por el cual se elige al azar una unidad monomérica, dando a todas las unidades de masa la misma probabilidad de ser elegidas. Las unidades monoméricas más pesadas tendrán más chances de ser seleccionadas que las más livianas. La probabilidad de que una unidad monomérica de tipo “ $I-P$ ” sea seleccionada es entonces igual a su fracción en peso. Esta unidad monomérica no está aislada, sino que forma parte de una molécula. Si podemos calcular el peso esperado de la molécula, dado que la unidad monomérica elegida fue de tipo “ $I-P$ ”, estaremos en condiciones de calcular MW en términos de expectativas condicionales según la Ecuación 2.47:

$$MW = \sum_{I-I} P(\text{seleccionar "I-P"}) E(W | \text{se seleccionó "I-P"}) = \sum_{I-I} w_{I-I} E(W_{I-I}) \quad (2.47)$$

donde w_{I-I} es la probabilidad en peso de elegir al azar un monómero de tipo “ $I-P$ ” (igual a la fracción másica de dicho monómero) y $E(W_{I-I})$ es el peso esperado de la molécula de la cual la unidad monomérica “ $I-P$ ” seleccionada forma parte.

En la Figura 2.3.a se presenta una molécula genérica en términos de la nomenclatura empleada en la Tablas 2.1 y 2.2. En la Figura 2.3.b se esquematiza la misma molécula pero en este caso en términos de las especies conceptuales presentadas en la Figura 2.2. Un recorrido virtual a través de esta molécula permitirá interpretar las siguientes ecuaciones.

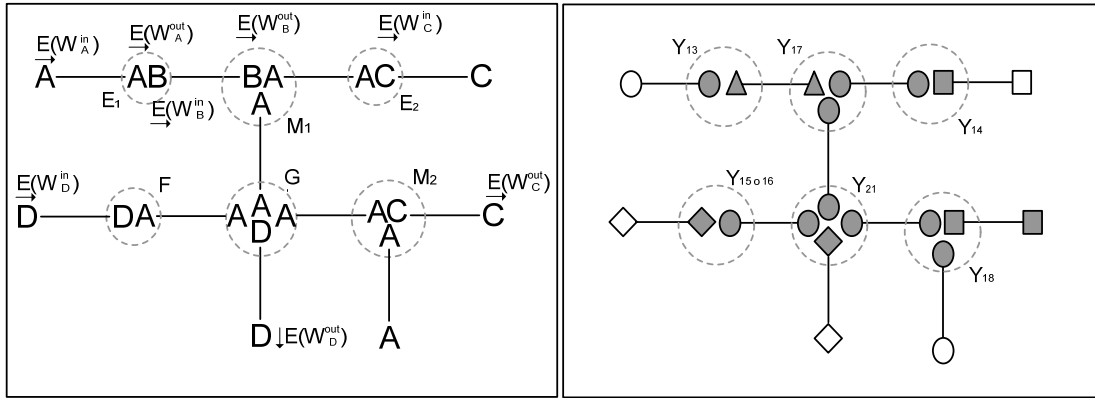


Figura 2.3.a. Molécula genérica de poliuretano. Se muestran los grupos uretanos (E_i), alofanatos (M) y biuret (G).

Figura 2.3.b. Molécula genérica de poliuretano. Se muestran las especies conceptuales (Figura 2.2).

Las ecuaciones que se detallan a continuación permiten desarrollar la Ecuación 2.47. Se comienza eligiendo al azar una unidad monomérica como raíz de la molécula. La probabilidad de elegir una unidad monomérica de tipo “ $I-P$ ” será igual a su fracción en masa, como se indica en la Ecuación 2.48:

$$w_{I-P} = \frac{y_i^0 M_{I-P}}{\sum_i y_i^0 M_{I-P}} \text{ para } i = 1, 4, 7 \text{ y } 10 \quad (2.48)$$

donde y_i^0 es la concentración inicial de la especie i . Entonces la probabilidad de tomar cada tipo de unidad monomérica será:

$$w_{A-A} = \frac{y_1^0 M_{A-A}}{y_1^0 M_{A-A} + y_4^0 M_{B-B} + y_7^0 M_{C-C} + y_{10}^0 M_{D-D}} \quad (2.49)$$

$$w_{B-B} = \frac{y_4^0 M_{B-B}}{y_1^0 M_{A-A} + y_4^0 M_{B-B} + y_7^0 M_{C-C} + y_{10}^0 M_{D-D}} \quad (2.50)$$

$$w_{C-C} = \frac{y_7^0 M_{C-C}}{y_1^0 M_{A-A} + y_4^0 M_{B-B} + y_7^0 M_{C-C} + y_{10}^0 M_{D-D}} \quad (2.51)$$

$$w_{D-D} = \frac{y_{10}^0 M_{D-D}}{y_1^0 M_{A-A} + y_4^0 M_{B-B} + y_7^0 M_{C-C} + y_{10}^0 M_{D-D}} \quad (2.52)$$

Si la unidad monomérica elegida al azar es de tipo $A-A$, puede formar parte de las especies conceptuales Y_1 , Y_2 o Y_3 . Por eso, el peso esperado cuando la raíz elegida es de tipo $A-A$ puede expresarse como:

$$E(W_{A-A}) = E(W_{A-A}|Y_1)P(Y_1) + E(W_{A-A}|Y_2)P(Y_2) + E(W_{A-A}|Y_3)P(Y_3) \quad (2.53)$$

donde $E(W_{A-A}|Y_1)$ es el peso esperado si se elige una unidad $A-A$ que además forma parte de la especie Y_1 , y $P(Y_1)$ es la probabilidad de que $A-A$ pertenezca a Y_1 . Expresar $E(W_{A-A})$ de esta manera tiene sentido porque los sumandos pueden evaluarse en base a las concentraciones de las especies Y_i . Por ejemplo, los términos necesarios para calcular la Ecuación 2.53 son:

$$E(W_{A-A}|Y_1) = M_{A-A} \quad (2.54)$$

$$E(W_{A-A}|Y_2) = M_{A-A} + E(W_A^{out}) \quad (2.55)$$

$$E(W_{A-A}|Y_3) = M_{A-A} + 2E(W_A^{out}) \quad (2.56)$$

donde M_{A-A} es el peso molecular de la unidad monomérica $A-A$, y $E(W_A^{out})$ es el peso esperado saliendo de un sitio A , como se indica en la Figura 2.3.a.

Cada probabilidad $P(Y_i)$ se calcula en función de las concentraciones de las especies Y_i involucradas, como se indica en la Ecuación 2.57. En esta ecuación y el resto del trabajo se obvian los corchetes para indicar concentraciones.

$$P(Y_i) = \frac{Y_i}{\sum_{i=1}^3 Y_i} \quad (2.57)$$

Para el cálculo de $E(W_A^{out})$ debe considerarse con qué molécula pudo haber reaccionado el sitio isocianato (A). El mismo puede haber reaccionado con alcohol de cadena larga (B), con alcohol con grupo polar (C), con extensor de cadena (D), con uretano (E_1, E_2 o E_3), con urea (F) o con biuret (G). Si A reaccionó con B ahora forma parte del grupo uretano E_1 , situación que indicamos como $A_{en}E_1$. Similarmente, A puede ser ahora parte de grupos uretano (E_2), urea (F), alofanato (M_1, M_2 o M_3), biuret (G) o biuret reaccionado (G_{reac}), respectivamente. De este modo la expectativa de peso mirando hacia fuera de A ($E(W_A^{out})$), se calcula usando expectativas condicionales, considerando dónde se encuentra A .

Si el extensor de cadena ($D-D$) es diol:

$$\begin{aligned}
 E(W_A^{out}) = & E(W_A^{out} | A_{en}E_1)P(A_{en}E_1) + E(W_A^{out} | A_{en}E_2)P(A_{en}E_2) + \\
 & E(W_A^{out} | A_{en}E_3)P(A_{en}E_3) + E(W_A^{out} | A_{en}M_1)P(A_{en}M_1) + \\
 & E(W_A^{out} | A_{en}M_2)P(A_{en}M_2) + E(W_A^{out} | A_{en}M_3)P(A_{en}M_3)
 \end{aligned} \tag{2.58a}$$

Por otra parte, si el extensor de cadena ($D-D$) es diamina:

$$\begin{aligned}
 E(W_A^{out}) = & E(W_A^{out} | A_{en}E_1)P(A_{en}E_1) + E(W_A^{out} | A_{en}E_2)P(A_{en}E_2) + \\
 & E(W_A^{out} | A_{en}F)P(A_{en}F) + E(W_A^{out} | A_{en}M_1)P(A_{en}M_1) + \\
 & E(W_A^{out} | A_{en}M_2)P(A_{en}M_2) + E(W_A^{out} | A_{en}G)P(A_{en}G) + \\
 & E(W_A^{out} | A_{en}G_{reac})P(A_{en}G_{reac})
 \end{aligned} \tag{2.58b}$$

Las probabilidades que aparecen en las Ecuaciones 2.58a y 2.58b se calculan como sigue:

$$\begin{aligned}
 P(A_{en}E_1) &= \frac{Y_{13}}{Y_2 + 2Y_3} & P(A_{en}E_2) &= \frac{Y_{14}}{Y_2 + 2Y_3} & P(A_{en}E_3) &= \frac{Y_{15}}{Y_2 + 2Y_3} \\
 P(A_{en}F) &= \frac{Y_{16}}{Y_2 + 2Y_3} & P(A_{en}M_1) &= \frac{2Y_{17}}{Y_2 + 2Y_3} & P(A_{en}M_2) &= \frac{2Y_{18}}{Y_2 + 2Y_3} \\
 P(A_{en}M_3) &= \frac{2Y_{19}}{Y_2 + 2Y_3} & P(A_{en}G) &= \frac{2Y_{20}}{Y_2 + 2Y_3} & P(A_{en}G_{reac}) &= \frac{3Y_{21}}{Y_2 + 2Y_3}
 \end{aligned} \tag{2.59}$$

donde se verifica que

$$\begin{aligned}
 1 &= P(A_{en}E_1) + P(A_{en}E_2) + P(A_{en}E_3) + P(A_{en}F) + P(A_{en}M_1) + P(A_{en}M_2) + \\
 &P(A_{en}M_3) + P(A_{en}G) + P(A_{en}G_{reac})
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

La estrategia para calcular las expectativas condicionales que aparecen en las ecuaciones 2.58a o 2.58b es también usar la ley de probabilidad total para expectativa.

$$E(W_A^{out} | A_{en}E_1) = E(W_A^{out} | \text{sigue } Y_5)P(\text{sigue } Y_5) + E(W_A^{out} | \text{sigue } Y_6)P(\text{sigue } Y_6) \tag{2.61}$$

$$E(W_A^{out} | \text{sigue } Y_5) = M_{B-B} \tag{2.62}$$

$$E(W_A^{out} | \text{sigue } Y_6) = M_{B-B} + E(W_B^{out}) \tag{2.63}$$

Expresando las probabilidades de que la siguiente especie sea Y_5 o Y_6 en términos de sus concentraciones, y sustituyendo las ecuaciones 2.62 y 2.63 en la 2.61, la expectativa $E(W_A^{out} | A_{en}E_1)$ resulta:

$$E(W_A^{out} | A_{en}E_1) = M_{B-B} \frac{Y_5}{Y_5 + 2Y_6} + (M_{B-B} + E(W_B^{out})) \frac{2Y_6}{Y_5 + 2Y_6} \tag{2.64}$$

Para las situaciones en que A forma parte de E_2 , E_3 o de F el cálculo es similar al ya visto, y los resultados son:

$$E(W_A^{out} | A_{en}E_2) = M_{C-C} \frac{Y_8}{Y_8 + 2Y_9} + (M_{C-C} + E(W_C^{out})) \frac{2Y_9}{Y_8 + 2Y_9} \tag{2.65}$$

Si el $D-D$ es diol:

$$E(W_A^{out} | A_{en} E_3) = M_{D-D} \frac{Y_{11}}{Y_{11} + 2Y_{12}} + (M_{D-D} + E(W_D^{out})) \frac{2Y_{12}}{Y_{11} + 2Y_{12}} \quad (2.66a)$$

Si el $D-D$ es diamina:

$$E(W_A^{out} | A_{en} F) = M_{D-D} \frac{Y_{11}}{Y_{11} + 2Y_{12}} + (M_{D-D} + E(W_D^{out})) \frac{2Y_{12}}{Y_{11} + 2Y_{12}} \quad (2.66b)$$

A continuación las Ecuaciones 2.67 a 2.70 consideran el cálculo del peso esperado cuando $A-A$ forma parte de un punto de ramificación, esto es, parte de M_1 , M_2 , M_3 , G o G_{reac} .

$$E(W_A^{out} | A_{en} M_1) = E(W_A^{in}) + E(W_B^{in}) \quad (2.67)$$

$$E(W_A^{out} | A_{en} M_2) = E(W_A^{in}) + E(W_C^{in}) \quad (2.68)$$

Si el $D-D$ es diol:

$$E(W_A^{out} | A_{en} M_3) = E(W_A^{in}) + E(W_D^{in}) \quad (2.69a)$$

Si el $D-D$ es diamina:

$$E(W_A^{out} | A_{en} G) = E(W_A^{in}) + E(W_D^{in}) \quad (2.69b)$$

$$E(W_A^{out} | A_{en} G_{reac}) = 2E(W_A^{in}) + E(W_D^{in}) \quad (2.70)$$

Las expectativas incluidas en las ecuaciones anteriores (Ecuaciones 2.67–2.70) se calculan como sigue:

$$\begin{aligned} E(W_A^{in}) &= M_{A-A} + 0P(A \text{ no reaccionó}) + E(W_A^{out})P(A \text{ reaccionó}) \\ &= M_{A-A} + E(W_A^{out}) \frac{2Y_3}{Y_2 + 2Y_3} \end{aligned} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned}
 E(W_B^{in}) &= M_{B-B} + 0P(\text{B no reaccionó}) + E(W_B^{out})P(\text{B reaccionó}) \\
 &= M_{B-B} + E(W_B^{out})\frac{2Y_6}{Y_5 + 2Y_6}
 \end{aligned} \tag{2.72}$$

$$\begin{aligned}
 E(W_C^{in}) &= M_{C-C} + 0P(\text{C no reaccionó}) + E(W_C^{out})P(\text{C reaccionó}) \\
 &= M_{C-C} + E(W_C^{out})\frac{2Y_9}{Y_8 + 2Y_9}
 \end{aligned} \tag{2.73}$$

$$\begin{aligned}
 E(W_D^{in}) &= M_{D-D} + 0P(\text{D no reaccionó}) + E(W_D^{out})P(\text{D reaccionó}) \\
 &= M_{D-D} + E(W_D^{out})\frac{2Y_{12}}{Y_{11} + 2Y_{12}}
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

Reemplazando las Ecuaciones 2.54–2.74 en la Ecuación 2.53 es posible calcular $E(W_{A-A})$.

Al seleccionar una unidad monomérica al azar, otra posibilidad es elegir una unidad $B-B$ como raíz. En este caso el peso esperado es:

$$E(W_{B-B}) = E(W_{B-B}|Y_4)P(Y_4) + E(W_{B-B}|Y_5)P(Y_5) + E(W_{B-B}|Y_6)P(Y_6) \tag{2.75}$$

donde

$$E(W_{B-B}|Y_4) = M_{B-B} \tag{2.76}$$

$$E(W_{B-B}|Y_5) = M_{B-B} + E(W_B^{out}) \tag{2.77}$$

$$E(W_{B-B}|Y_6) = M_{B-B} + 2E(W_B^{out}) \tag{2.78}$$

Usando el mismo razonamiento que el utilizado en las Ecuaciones 2.58–2.74 se encuentra:

$$E(W_B^{out}) = E(W_B^{out}|B_{en}E_1)P(B_{en}E_1) + E(W_B^{out}|B_{en}M_1)P(B_{en}M_1) \tag{2.79}$$

Entonces,

$$E(W_B^{out}) = E(W_A^{in}) \frac{Y_{13}}{Y_5 + 2Y_6} + 2E(W_A^{in}) \frac{Y_{17}}{Y_5 + 2Y_6} \quad (2.80)$$

Si se toma al azar un monómero C–C como raíz, el peso esperado resultante es:

$$E(W_{C-C}) = E(W_{C-C}|Y_7)P(Y_7) + E(W_{C-C}|Y_8)P(Y_8) + E(W_{C-C}|Y_9)P(Y_9) \quad (2.81)$$

donde

$$E(W_C^{out}) = E(W_C^{out}|C_{en}E_2)P(C_{en}E_2) + E(W_C^{out}|C_{en}M_2)P(C_{en}M_2) \quad (2.82)$$

$$E(W_C^{out}) = E(W_A^{in}) \frac{Y_{14}}{Y_8 + 2Y_9} + 2E(W_A^{in}) \frac{Y_{18}}{Y_8 + 2Y_9} \quad (2.83)$$

Si la raíz seleccionada es de tipo D–D, el peso esperado resultante es:

$$E(W_{D-D}) = E(W_{D-D}|Y_{10})P(Y_{10}) + E(W_{D-D}|Y_{11})P(Y_{11}) + E(W_{D-D}|Y_{12})P(Y_{12}) \quad (2.84)$$

Nuevamente se tienen distintas expectativas según cuál sea el extensor de cadena empleado.

Si el D–D es diol:

$$E(W_D^{out}) = E(W_D^{out}|D_{en}E_3)P(D_{en}E_3) + E(W_D^{out}|D_{en}M_3)P(D_{en}M_3) \quad (2.85a)$$

$$E(W_D^{out}) = E(W_A^{in}) \frac{Y_{15}}{Y_{11} + 2Y_{12}} + 2E(W_A^{in}) \frac{Y_{19}}{Y_{11} + 2Y_{12}} \quad (2.86a)$$

Si el D–D es diamina:

$$E(W_D^{out}) = E(W_D^{out}|D_{en}F)P(D_{en}F) + E(W_D^{out}|D_{en}G)P(D_{en}G) + E(W_D^{out}|D_{en}G_{reac})P(D_{en}G_{reac}) \quad (2.85b)$$

$$E(W_D^{out}) = E(W_A^{in}) \frac{Y_{16}}{Y_{11} + 2Y_{12}} + 2E(W_A^{in}) \frac{Y_{19}}{Y_{11} + 2Y_{12}} + 3E(W_A^{in}) \frac{Y_{20}}{Y_{11} + 2Y_{12}} \quad (2.86b)$$

Trabajando algebraicamente con las Ecuaciones 2.53–2.86b es posible resolver el sistema resultante. Para este trabajo, el sistema se resolvió empleando el programa Maple. De este modo se obtienen las expresiones para $E(W_I^{in})$ y $E(W_I^{out})$, $I=A, B, C, D$, necesarias para calcular las expectativas $E(W_{I-1})$. Reemplazando estas expresiones en la Ecuación 2.4 es posible obtener MW en función de las variables de entrada y de las concentraciones de las especies conceptuales Y_i . Como se dijo anteriormente, estas últimas se calculan mediante las ecuaciones cinéticas que se describieron en la sección anterior.

Dado que la síntesis se realiza en dos etapas, prepolimerización y extensión de cadena, el modelo considera que cuando el tiempo de reacción es menor al tiempo total de prepolimerización las probabilidades asociadas a la etapa de extensión son iguales a cero:

$$\begin{aligned}
 P(I_{en}E_3) &= 0 \\
 P(I_{en}M_3) &= 0 \\
 P(I_{en}F) &= 0 \\
 P(I_{en}G) &= 0 \\
 P(I_{en}G_{reac}) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.87}$$

donde $I=A, B, C, D$.

2.4. Otros parámetros determinados por el modelo

Una vez que se cuenta con la concentración de todas las especies conceptuales a un dado avance de reacción, es posible calcular otros parámetros aparte de MW . Un ejemplo es el punto de gel, que puede calcularse como la conversión a la cual MW diverge. Este es un parámetro importante porque durante la síntesis del material de recubrimiento no se debe llegar a la condición de gelificación.

También es posible calcular la concentración de ramificaciones y las fracciones de diol de cadena larga y diol de cadena corta incorporados al polímero.

La concentración de ramificaciones se calcula a partir de las especies que contemplan la presencia de los grupos alofanatos (M_1, M_2, M_3), biuret (G) y biuret reaccionado (G_{reac}), como sigue:

$$\text{Ramificaciones} = Y_{17} + Y_{18} + Y_{19} + Y_{20} + Y_{21} \quad (2.88)$$

Las fracciones de los dioles de cadena larga y corta se calculan con las Ecuaciones 2.89 y 2.90, respectivamente. El interés en seguir estas fracciones se debe a que están directamente relacionadas con las fracciones de segmentos blandos y duros incorporados a las cadenas de polímero. Estas fracciones tienen una gran incidencia sobre las propiedades mecánicas y la flexibilidad del producto final (Yen y col., 2003; Mohammed y col., 2008; Hood y col., 2010).

$$\text{Fracción diol de cadena larga} = \frac{Y_5 + Y_6}{Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_6 + Y_8 + Y_9} \quad (2.89)$$

$$\text{Fracción diol de cadena corta} = \frac{Y_8 + Y_9}{Y_2 + Y_3 + Y_5 + Y_6 + Y_8 + Y_9} \quad (2.90)$$

2.5. Propiedades de postgel del sistema

Si bien en el reactor se debe trabajar por debajo del punto de gel, la descripción de esta etapa es útil para seguir aproximadamente el comportamiento del sistema una vez aplicada la pintura.

Las fracciones másicas de material soluble (w_S), pendiente (w_P) y elásticamente activo (w_E), se calcularon mediante las Ecuaciones (2.91) – (2.93):

$$w_S = \sum_{I=1} w_{I-1} P(F | \text{raíz es I-I}) \quad (2.91)$$

$$w_P = \sum_{I-I} w_{I-I} (1 - P(F_I^{out})) P(F_I^{out}) \quad (2.92)$$

$$w_E = 1 - w_S - w_P \quad (2.93)$$

donde $P(F|raíces I-I)$ es la probabilidad de que la molécula seleccionada sea finita dado que la unidad monomérica elegida al azar es de tipo $I-I$, $I=A, B, C, D$, y w_{I-I} es la fracción másica del monómero $I-I$ alimentada al medio reactivo.

Para evaluar estas tres cantidades es necesario conocer la probabilidad de llegar finalmente a un extremo finito en la dirección mirando hacia afuera del sitio I al realizar el recorrido a través de la molécula de polímero. Esa probabilidad $P(F_I^{out})$ se calcula condicionando sobre los eventos de que la unidad monomérica “ $I-I$ ” forme parte de alguna de las especies conceptuales definidas en la Figura 2.2. Para el caso en que la raíz seleccionada sea de tipo $A-A$ se tiene:

$$P(F|raíces A-A) = P(F_{A-A}|Y_1)P(Y_1) + P(F_{A-A}|Y_2)P(Y_2) + P(F_{A-A}|Y_3)P(Y_3) \quad (2.94)$$

Las $P(Y_i)$ ya fueron definidas en la Ecuación 2.57. En cuanto a las probabilidades condicionales, se tiene:

$$P(F_{A-A}|Y_1) = 1 \quad (2.95)$$

$$P(F_{A-A}|Y_2) = P(F_A^{out}) \quad (2.96)$$

$$P(F_{A-A}|Y_3) = P(F_A^{out})^2 \quad (2.97)$$

donde $P(F_A^{out})$ es la probabilidad de que mirando hacia fuera desde un sitio A se llegue a un extremo finito. En el caso de que $A-A$ sea un monómero sin reaccionar (Y_1), la probabilidad de tener una molécula finita es exactamente 1, como se indica en la

Ecuación 2.95. Para $A-A$ formando parte de otras especies, la probabilidad de que la molécula sea finita se calcula como se indica en las Ecuaciones 2.96 y 2.97.

Reemplazando estas expresiones en la Ecuación 2.94 se obtiene

$$P(F|\text{raíces } A-A) = 1P(Y_1) + P(F_A^{out})P(Y_2) + P(F_A^{out})^2 P(Y_3) \quad (2.98)$$

La probabilidad de que mirando hacia afuera de un sitio A se llegue a un extremo finito ($P(F_A^{out})$) es:

$$\begin{aligned} P(F_A^{out}) = & P(F_A^{out}|A_{en}E_1)P(A_{en}E_1) + P(F_A^{out}|A_{en}E_2)P(A_{en}E_2) + \\ & P(F_A^{out}|A_{en}E_3)P(A_{en}E_3) + P(F_A^{out}|A_{en}F)P(A_{en}F) + \\ & P(F_A^{out}|A_{en}M_1)P(A_{en}M_1) + P(F_A^{out}|A_{en}M_2)P(A_{en}M_2) + \\ & P(F_A^{out}|A_{en}M_3)P(A_{en}M_3) + P(F_A^{out}|A_{en}G)P(A_{en}G) + \\ & P(F_A^{out}|A_{en}G_{reac})P(A_{en}G_{reac}) \end{aligned} \quad (2.99)$$

Las probabilidades $P(A_{en}I)$ ya fueron definidas mediante la Ecuación 2.59.

Los restantes términos de la expresión se calculan como sigue:

$$P(F_A^{out}|A_{en}E_1) = P(F_B^{in}) \quad (2.100)$$

$$P(F_A^{out}|A_{en}E_2) = P(F_C^{in}) \quad (2.101)$$

$$P(F_A^{out}|A_{en}M_1) = P(F_B^{in})P(F_A^{in}) \quad (2.102)$$

$$P(F_A^{out}|A_{en}M_2) = P(F_C^{in})P(F_A^{in}) \quad (2.103)$$

Cuando el extensor de cadena ($D-D$) es un diol de cadena corta:

$$P(F_A^{out}|A_{en}E_3) = P(F_D^{in}) \quad (2.104)$$

$$P(F_A^{out} | A_{en} M_3) = P(F_D^{in}) P(F_A^{in}) \quad (2.105)$$

Cuando el extensor de cadena ($D-D$) es una diamina:

$$P(F_A^{out} | A_{en} F) = P(F_D^{in}) \quad (2.106)$$

$$P(F_A^{out} | A_{en} G) = P(F_D^{in}) P(F_A^{in}) \quad (2.107)$$

$$P(F_A^{out} | A_{en} G_{reac}) = P(F_D^{in}) P(F_A^{in})^2 \quad (2.108)$$

Las probabilidades de llegar a un extremo finito cuando se mira hacia adentro de cada uno de los sitios son:

$$P(F_A^{in}) = 1 \frac{Y_2}{Y_2 + 2Y_3} + P(F_A^{out}) \frac{2Y_3}{Y_2 + 2Y_3} \quad (2.109)$$

$$P(F_B^{in}) = 1 \frac{Y_5}{Y_5 + 2Y_6} + P(F_B^{out}) \frac{2Y_6}{Y_5 + 2Y_6} \quad (2.110)$$

$$P(F_C^{in}) = 1 \frac{Y_8}{Y_8 + 2Y_9} + P(F_C^{out}) \frac{2Y_9}{Y_8 + 2Y_9} \quad (2.111)$$

$$P(F_D^{in}) = 1 \frac{Y_{11}}{Y_{11} + 2Y_{12}} + P(F_D^{out}) \frac{2Y_{12}}{Y_{11} + 2Y_{12}} \quad (2.112)$$

Las probabilidades de encontrar un extremo finito mirando hacia fuera de cada sitio se definen como sigue:

Para el sitio B

$$P(F_B^{out}) = P(F_B^{out} | B_{en} E_1) P(B_{en} E_1) + P(F_B^{out} | B_{en} M_1) P(B_{en} M_1) \quad (2.113)$$

donde

$$P(F_B^{out} | B_{en} E_1) = P(F_A^{in}) \quad (2.114)$$

$$P(F_B^{out} | B_{en} M_1) = P(F_A^{in})^2 \quad (2.115)$$

Para el sitio C

$$P(F_C^{out}) = P(F_C^{out} | C_{en} E_2) P(C_{en} E_2) + P(F_C^{out} | C_{en} M_2) P(C_{en} M_2) \quad (2.116)$$

donde

$$P(F_C^{out} | C_{en} E_2) = P(F_A^{in}) \quad (2.117)$$

$$P(F_C^{out} | C_{en} M_2) = P(F_A^{in})^2 \quad (2.118)$$

Para el sitio D, cuando el extensor es diol de cadena corta:

$$P(F_D^{out}) = P(F_D^{out} | D_{en} E_3) P(D_{en} E_3) + P(F_D^{out} | D_{en} M_3) P(D_{en} M_3) \quad (2.119)$$

donde

$$P(F_D^{out} | D_{en} E_3) = P(F_A^{in}) \quad (2.120)$$

$$P(F_D^{out} | D_{en} M_3) = P(F_A^{in})^2 \quad (2.121)$$

Para el sitio D, cuando el extensor es diamina:

$$P(F_D^{out}) = P(F_D^{out} | D_{en} F) P(D_{en} F) + P(F_D^{out} | D_{en} G) P(D_{en} G) + P(F_D^{out} | D_{en} G_{reac}) P(D_{en} G_{reac}) \quad (2.122)$$

donde

$$P(F_D^{out} | D_{en} F) = P(F_A^{in}) \quad (2.123)$$

$$P(F_D^{out} | D_{en} G) = P(F_A^{in})^2 \quad (2.124)$$

$$P(F_D^{out} | D_{en} G_{reac}) = P(F_A^{in})^3 \quad (2.125)$$

De modo similar, las probabilidades de que la molécula sea finita si las raíces elegidas al son unidades monoméricas $B-B$, $C-C$ o $D-D$ se calculan con las Ecuaciones 2.126 a 2.128.

$$P(F|\text{raíces } B-B) = 1P(Y_4) + P(F_B^{out})P(Y_5) + P(F_B^{out})^2 P(Y_6) \quad (2.126)$$

$$P(F|\text{raíces } C-C) = 1P(Y_7) + P(F_C^{out})P(Y_8) + P(F_C^{out})^2 P(Y_9) \quad (2.127)$$

$$P(F|\text{raíces } D-D) = 1P(Y_{10}) + P(F_D^{out})P(Y_{11}) + P(F_D^{out})^2 P(Y_{12}) \quad (2.128)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones algebraico formado por las Ecuaciones 2.94 a 2.128 y reemplazando en las Ecuaciones 2.91–2.93 se pueden obtener las cantidades buscadas, fracciones de material soluble, pendiente y elásticamente activo.

2.6. Implementación del modelo.

La implementación del modelo se realizó en lenguaje FORTRAN, en una versión que incluye acceso a las bibliotecas IMSL. Esto permitió hacer uso del método de Gear (1971) para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales resultantes. Este método es apropiado para sistemas mal condicionados. Como datos de entrada el modelo requiere el peso molecular de los reactivos, la composición de la mezcla inicial, la temperatura de operación en cada etapa y el tiempo de prepolimerización. Los resultados del modelo, que se calculan en función del tiempo, son las conversiones de todos los componentes del sistema, la concentración de ramificaciones, fracciones de diol de cadena larga y de cadena corta incorporados al polímero, el peso molecular promedio en peso, el punto de gel y las fracciones de material soluble, pendiente y elásticamente activo.

2.7. Resultados

En esta sección se presentan algunos resultados que muestran la capacidad predictiva del modelo. Para las simulaciones de este capítulo se consideraron los reactivos de la Tabla 2.3, correspondientes a los reportados por Jang *y col.* (2002). Los valores de las constantes cinéticas utilizadas en las simulaciones se tomaron de la bibliografía, y se muestran en la Tabla 2.4. En el Capítulo IV se mostrará la validación del modelo con datos experimentales propios.

Tabla 2.3. Reactivos considerados.

	Reactivo	Nomenclatura	Peso Molecular
Diisocianato	Diisocianato de isoforona	<i>IPDI</i>	222
Alcohol de cadena larga	Poli (hexametileno adipato) glicol	<i>Poliol 66</i>	3000
Diol con grupo polar	Ácido dimetilolpropionico	<i>DMPA</i>	142
Extensor de cadena (diamina)	Hexanodiamina	<i>HDA</i>	116

Tabla 2.4. Constantes cinéticas [$L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$] (Vivaldo-Lima *y col.* 2002).

	A	E/R (K)
K_{AB}	$4,51802 \times 10^5$	5018,5
K_{AC}	$1,4132674 \times 10^7$	6465,5
K_{AE_1}		$R \times K_{AB}$
K_{AE_2}		$R \times K_{AB}$
$K_{AD_{alcohol}}$		$R \times K_{AB}$
$K_{AD_{amina}}$		$100K_{AC}$
R		0,00263

donde $R = \frac{K_{AI}}{K_{AE_1}}$ es la relación entre las constantes de velocidades de formación del

alofanato y la de formación del uretano.

En la Tabla 2.5 se presenta el conjunto de datos de entrada utilizados para realizar la evaluación de las capacidades del modelo. Las formulaciones se corresponden con las empleadas en el trabajo de Jang *y col.* (2002). Las simulaciones se realizaron para temperaturas de prepolimerización de 80°C y de extensión de 30°C.

Tabla 2.5. Datos de entrada.

Ítem	[IPDI]	R _{poliol}	R _{DMPA}	R _{HDA}	T _{prepol} (min)	% DMPA	[NCO]/[OH]
1	0,6446	0,3675	0,4658	0,1667	68,5	6	1,2
2	0,8198	0,2677	0,5656	0,1667	55	10	1,2
3	0,8981	0,2357	0,5976	0,1667	51	12	1,2
4	0,6831	0,3379	0,5712	0,0909	98	8	1,1
5	0,7355	0,3098	0,5236	0,1667	61	8	1,2
6	0,8364	0,2655	0,4488	0,2857	36,5	8	1,4
7	0,9323	0,2323	0,3927	0,3750	27	8	1,6

donde

$$\frac{[NCO]}{[OH]} = \frac{\text{Concentración de sitios isocianato}}{\text{Concentración de sitios hidroxilo}} = \frac{[IPDI]}{[Poliol66] + [DMPA]}$$

$$R_{Poliol} = \frac{[Poliol66]}{[IPDI]} \tag{2.129}$$

$$R_{DMPA} = \frac{[DMPA]}{[IPDI]}$$

$$R_{HDA} = \frac{[HDA]}{[IPDI]}$$

En lugar de concentraciones absolutas, el cociente [NCO]/[OH] es el que se reporta en diversos trabajos de síntesis de poliuretanos, donde se analizan las propiedades finales del producto en función de este parámetro (Mohammed *y col.*, 2010; Sebenic, 2007; Perez-Limiñana *y col.*, 2005; Otts y Urban, 2005; Kurimoto *y col.*, 2001; Delpech y Coutinho, 2000).

El tiempo de prepolimerización (T_{prepol}) reportado en la Tabla 2.5 se obtuvo en simulaciones previas considerando solamente la etapa de prepolimerización hasta reacción completa de los alcoholes.

2.7.1. Efecto de las reacciones de ramificación

Para analizar el efecto de las reacciones de ramificación se tomó la condición operativa de partida correspondiente a la fila 6 de la Tabla 2.5 considerando que la etapa de prepolimerización transcurre durante unos 200 minutos en lugar de 36,5 minutos, y que no hay posterior etapa de extensión. En las Figuras 2.4 y 2.5 se muestra una comparación entre las predicciones del modelo considerando e ignorando las reacciones de ramificación, que son las que dan como producto los alofanatos M_1 y M_2 . Para simular el sistema sin considerar estas reacciones se igualaron a cero las derivadas respecto del tiempo en las Ecuaciones 2.82–2.86b, que son las que permiten calcular la concentración de los sitios que dan lugar a las ramificaciones.

Puede observarse que a medida que avanza la reacción la diferencia entre ambos pesos moleculares es cada vez mayor. Esto muestra la importancia que tiene en el modelo desarrollado considerar todas las reacciones posibles, incluyendo las reacciones secundarias que dan lugar a las ramificaciones.

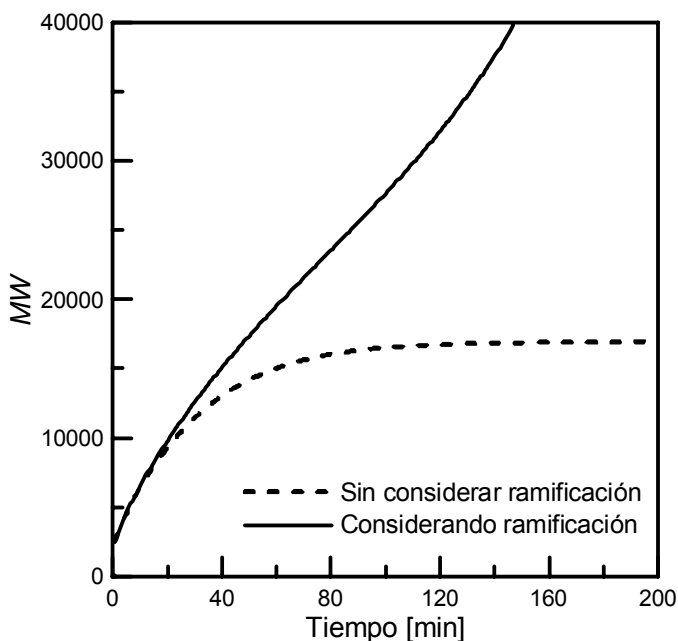


Figura 2.4. Peso molecular promedio en peso con y sin reacciones de ramificación en función del tiempo.

En la Figura 2.5 se graficaron las conversiones de los distintos reactivos en presencia y en ausencia de las reacciones de ramificación. En el caso de los dioles las curvas de conversión con o sin ramificaciones son casi idénticas, y resultan indistinguibles en el gráfico.

Observando simultáneamente las Figuras 2.4 y 2.5 puede inferirse que cuando no se consideran las reacciones secundarias que dan lugar a las ramificaciones, el MW se mantiene aproximadamente constante (línea punteada en la Figura 2.4) luego del consumo total de los reactivos polirol y alcohol con grupo polar (DMPA). Por otra parte, cuando se tienen en cuenta las reacciones de ramificación el peso molecular (línea llena) continúa aumentando aún en ausencia de grupos alcohol.

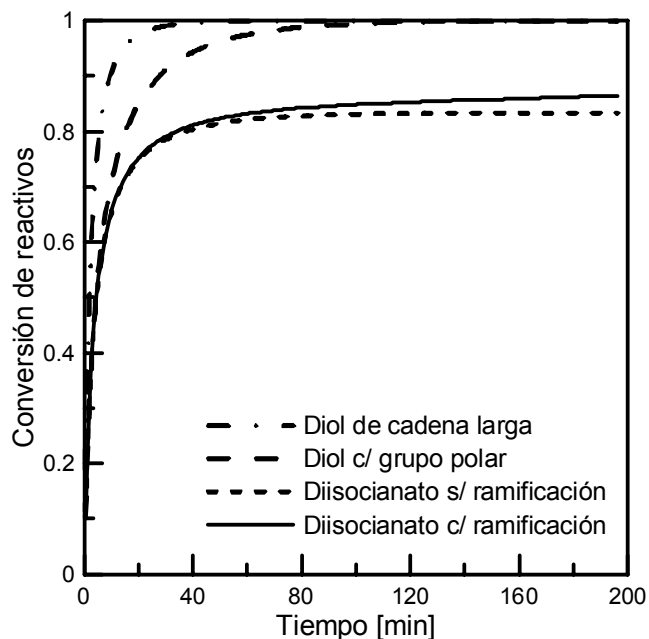


Figura 2.5. Conversiones de reactivo en función del tiempo. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5 con prepolimerización de 200 minutos).

En la Figura 2.5 puede verse que luego de que los alcoholes alcanzan conversión total, la conversión de diisocianato sigue aumentando ligeramente cuando se tienen en cuenta las reacciones de ramificación, pero no cuando éstas se ignoran. Esto es atribuible a las reacciones secundarias que producen alofanato.

En la Figura 2.6 se muestra claramente que el modelo es capaz de predecir el brusco incremento esperable en la concentración de ramificaciones cuando la conversión de los alcoholes se completa, lo que ocurre a una conversión de diisocianato próxima a 0,8.

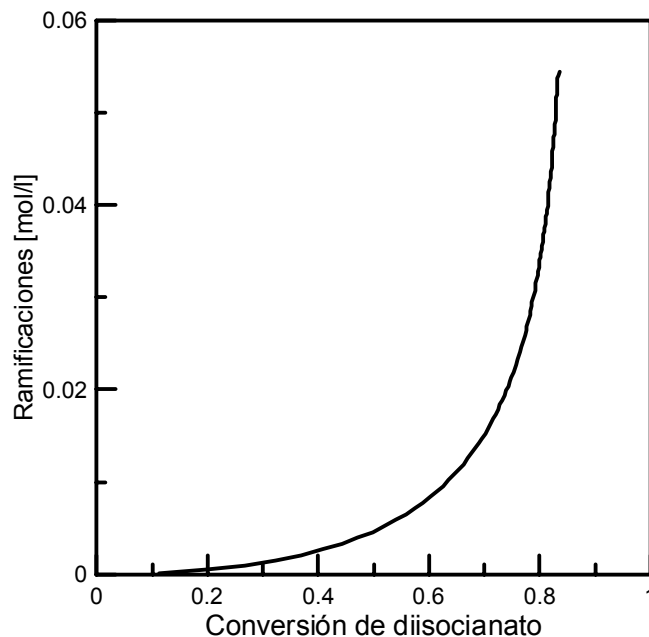


Figura 2.6. Concentración de ramificaciones. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5 con prepolimerización de 200 minutos).

2.7.2. Efecto del extensor de cadena

Para mostrar otras capacidades del modelo, también se analizaron sus predicciones cuando se usan diferentes extensores de cadena, en particular diol o diamina. Esto no sólo debería tener incidencia en el peso molecular del polímero sino también en la concentración de ramificaciones y en consecuencia en el punto de gel.

Para simular la polimerización empleando diol como extensor de cadena se supuso un diol de igual peso molecular que la diamina. En la Figura 2.7 se muestra la evolución del peso molecular promedio en peso para cada caso, con las condiciones iniciales de la fila 6 de la Tabla 2.5. La diferencia entre los resultados se debe a que se emplea un conjunto de ecuaciones diferente en cada caso, como se explicó detalladamente en la sección anterior. El menor crecimiento del peso molecular en el caso de extensor diol puede atribuirse por un lado a que los entrecruzamientos son a lo sumo trifuncionales, mientras que en el caso de extensor diamina puede haber

entrecruzamientos tetrafuncionales. Además, la velocidad de reacción entre diisocianato y diol es dos órdenes de magnitud menor que la de diisocianato y diamina. Ambos efectos contribuyen a lograr mayores pesos moleculares con extensor diamina.

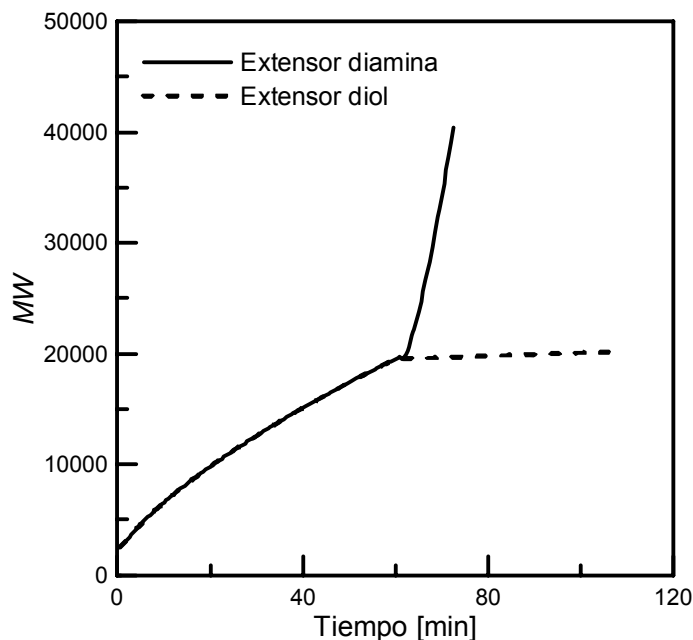


Figura 2.7. Peso molecular promedio en peso empleando distinto extensor de cadena. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5).

Los resultados del modelo muestran la conveniencia de usar diaminas en lugar de alcoholes como extensores de cadena, algo que se hace en la práctica en las formulaciones de pintura en base acuosa por otro motivo: las diaminas eliminan la posibilidad de reacción del diisocianato con agua. Esto se debe a que la reacción de diisocianato con amina es mucho más rápida que la de diisocianato con agua. Esta última reacción es indeseable porque no contribuye al crecimiento de las cadenas poliméricas. Por el contrario, si los extensores son alcoholes, como las velocidades de reacción del diisocianato con agua o con alcohol son similares no es posible descartar la reacción con agua.

2.7.3. Fracciones de dioles

El modelo desarrollado también permite evaluar las fracciones de diol de cadenas cortas y largas incorporadas a la cadena de polímero. Un ejemplo se muestra en la Figura 2.8. La importancia de conocer estas fracciones se debe a que son proporcionales a las fracciones de segmentos duros y segmentos blandos, fracciones de las que dependen algunas características importantes del poliuretano sintetizado, por ejemplo el tamaño promedio de las partículas en la dispersión de poliuretano o la rigidez de la resina una vez aplicada (Paik Sung *y col.*, 1980; Mishra *y col.* 2006; Sebenik y Kraync, 2007, Mohammed *y col.* 2008, Hood *y col.* 2010).

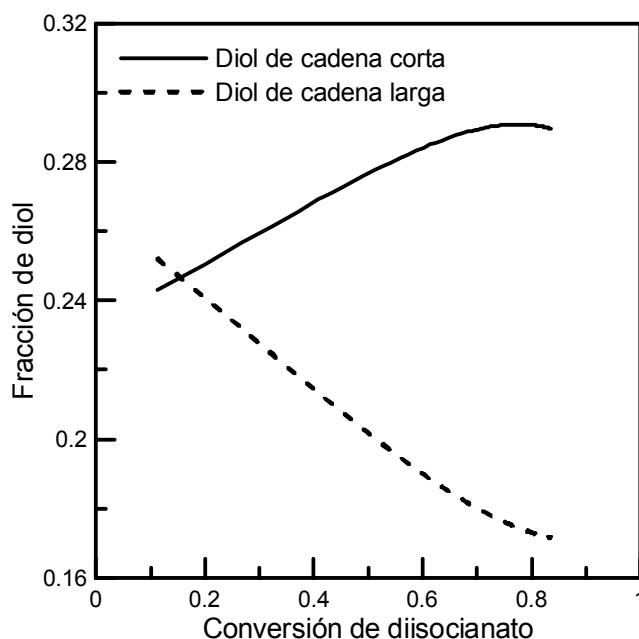


Figura 2.8. Fracciones molares de diol de cadena corta y cadena larga incorporados a las cadenas. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5).

En la figura anterior se observa solo un ejemplo de la variación de las fracciones de diol en la cadena de polímero, representa a la formulación de la fila 6 de la Tabla 2.5. Si bien, las fracciones de segmentos blandos y duros que determinan las propiedades del polímero son las que el mismo tiene al aplicarse la pintura, el seguimiento que se

muestra en la Figura 2.8 permitiría determinar estos valores en el momento en el que se inicia la extensión de cadena y predecir los valores de las fracciones a la salida del reactor.

2.7.3.1. Efecto del contenido de diol con grupo polar (DMPA)

Un incremento en el contenido de alcohol con grupo polar (DMPA) implica un incremento en el contenido de segmentos duros incorporados a la cadena de poliuretano. El interés en estudiar la influencia de esta variable mediante el modelo se debe a que el contenido de segmentos duros incorporados a la cadena contribuye a mejorar propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, según los resultados experimentales presentados en el trabajo de Jang *y col.* (2002) para películas de poliuretano sintetizado en base acuosa. Los resultados del mismo trabajo muestran que la elongación del poliuretano se incrementa ligeramente con la disminución del contenido de DMPA. Los autores atribuyen esta mejora a que se incorporan más segmentos blandos a la cadena de poliuretano. Estos resultados experimentales justifican el uso del modelo para calcular el peso molecular promedio en peso y/o las fracciones de segmentos duros y blandos, ya que a partir de estos resultados se pueden predecir las propiedades que tendrán las pinturas sintetizadas.

Para estudiar el efecto del contenido de diol se consideró la relación $[NCO]/[OH]$ constante e igual a 1,2. Las formulaciones empleadas son las de las filas 1, 2, 3 y 5 de la Tabla 2.5 para comparar con las tendencias experimentales presentadas en el trabajo de Jang *y col.* (2002). En la Figura 2.9, se muestra el efecto del contenido de DMPA sobre el MW .

Las tendencias obtenidas con el modelo son las mismas que las observadas en los resultados experimentales reportados en los trabajos de Perez-Limiñana *y col.* (2005) y Jang *y col.* (2002). Observamos en la figura que para una variación de 6 a 12% en el

porcentaje de DMPA empleado, el peso molecular promedio en peso se reduce en un 25%. Para esa misma variación en el porcentaje de DMPA, Jang *y col.* (2002) reportan una reducción muy similar, del 21%

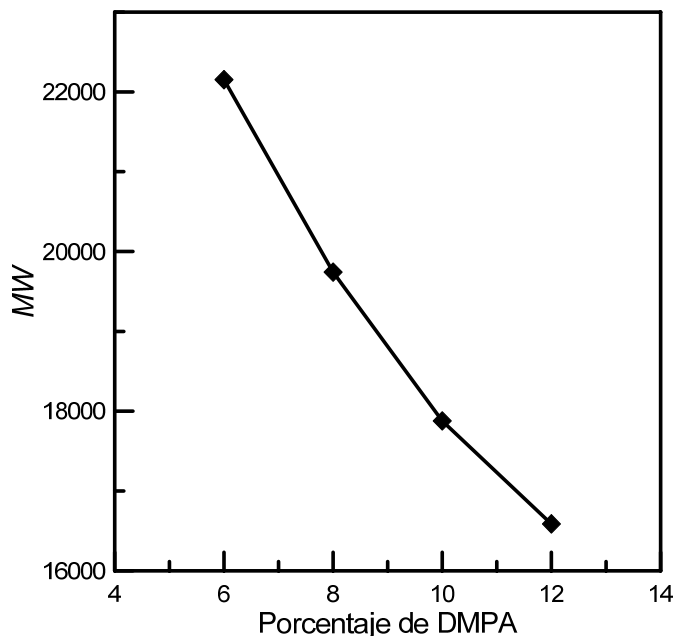


Figura 2.9. *MW* para distintos porcentajes de DMPA en la formulación. (Condiciones de las filas 1, 2, 3 y 5 de la Tabla 2.5).

2.7.4. Efecto del imbalance estequiométrico $[NCO]/[OH]$

Uno de los parámetros que se tiene en cuenta al momento de formular un poliuretano es el imbalance estequiométrico $[NCO]/[OH]$. Esta cantidad afecta el *MW*, la polidispersión y la cantidad residual de diisocianato al final de la etapa de prepolimerización. El diisocianato residual es el que participa en la etapa de extensión de cadena.

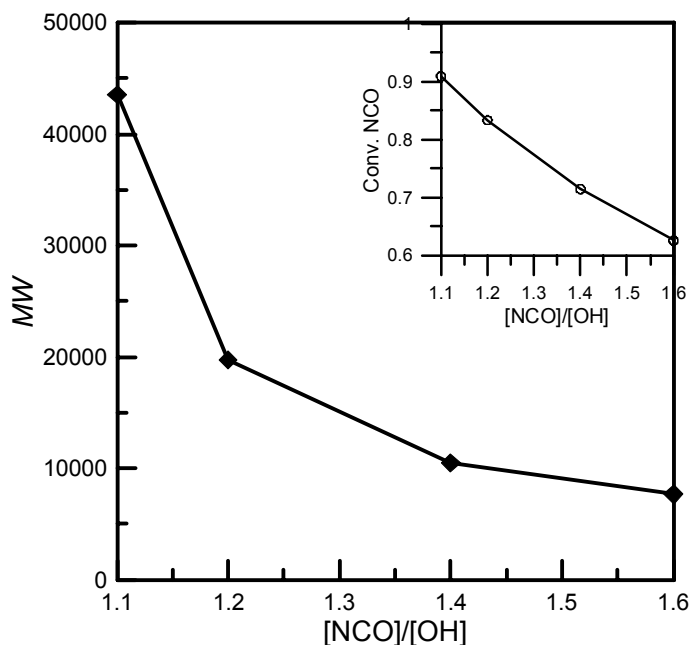


Figura 2.10. Peso molecular promedio en peso y conversión de diisocianato al final de la etapa de prepolimerización para distintas relaciones $[NCO]/[OH]$. (Condiciones de las filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).

En la Figura 2.10 se presentan los MW obtenidos al final de la etapa de prepolimerización para distintos valores de $[NCO]/[OH]$. MW disminuye al aumentar el imbalance estequiométrico, lo que se debe fundamentalmente a que hay disponible una menor cantidad de dioles para reaccionar, es decir que se alcanza menor conversión de diisocianato al finalizar la etapa de prepolimerización. En la parte superior derecha de la misma figura se encuentra la conversión teórica de diisocianato al finalizar dicha etapa para cada caso. Esta es la conversión que se alcanza cuando reacciona todo el diol alimentado.

En la Figura 2.11 se graficaron los resultados obtenidos en simulaciones realizadas con distintos imbalances $[NCO]/[OH]$, manteniendo constante el porcentaje de DMPA. Los datos de entrada al simulador son las últimas cuatro filas de la Tabla 2.5.

En la región de prepolimerización se tienen dos efectos, primero que el tiempo requerido para consumir todo el alcohol es menor cuando los imbalances son mayores y segundo, MW crece a menor velocidad a imbalances mayores. Durante la etapa de extensión se observa que la velocidad de polimerización es igual en todos los casos.

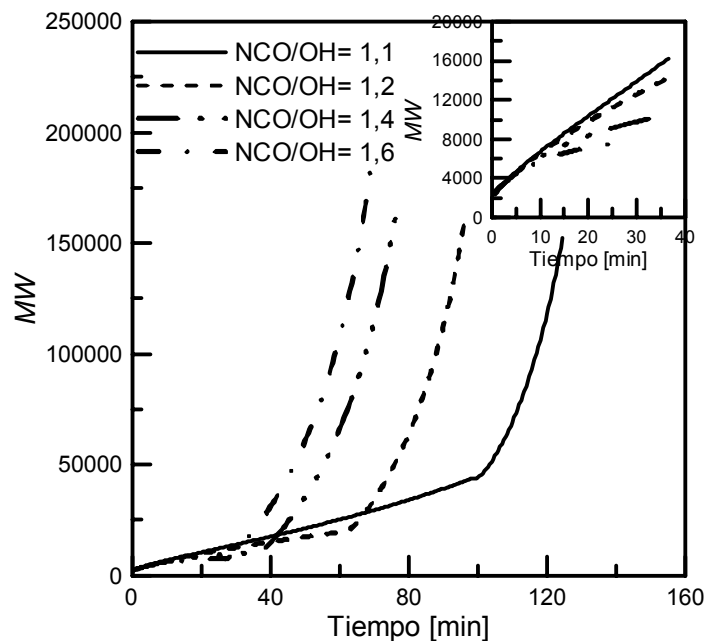


Figura 2.11. Peso molecular promedio en peso para distintas relaciones $[NCO]/[OH]$.
(Condiciones de filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).

La selección adecuada del valor de $[NCO]/[OH]$ dependerá de las características que se busquen en el producto final. Por otro lado, es importante tener en cuenta el momento en el que inicia la etapa de extensión. Tiempos de prepolimerización largos llevan a polímeros con una mayor cantidad de entrecruzamientos, lo cual les da mayor resistencia a la resina una vez aplicada. Sin embargo, si el tiempo de prepolimerización es excesivo, al alcanzar altas conversiones podría llegarse al punto de gel en el reactor. En la próxima sección se muestra la incidencia del imbalance estequiométrico sobre el punto de gel.

2.7.5. Propiedades de postgel

El modelo permite calcular las propiedades de postgel, información que sería útil para evaluar el comportamiento de la pintura una vez aplicada.

Como se mencionó en secciones anteriores, es importante identificar el punto de gel para garantizar que el mismo no ocurra antes de aplicar la pintura. El modelo permite predecir el tiempo en el que se alcanza dicho punto. En la Figura 2.12 se muestran estos tiempos para formulaciones con distintos imbalances estequiométricos.

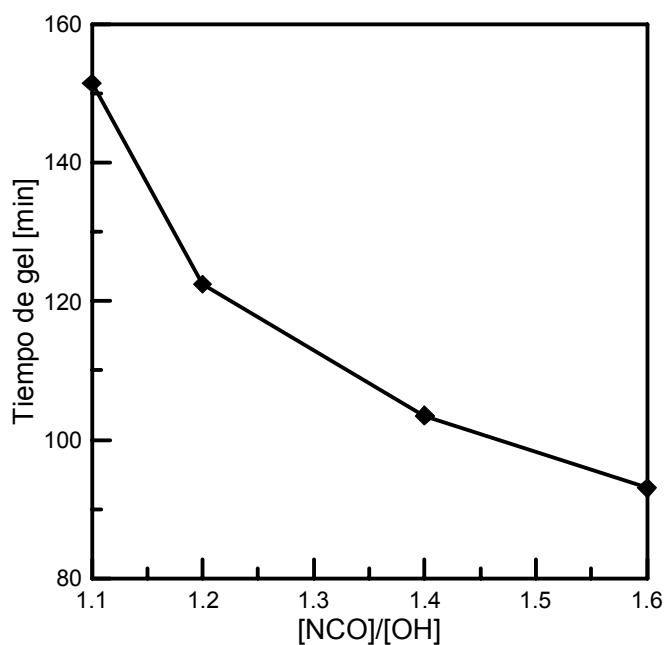


Figura 2.12. Tiempo en el que se alcanza el punto de gel para distintas $[NCO]/[OH]$. (Condiciones de filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).

La tendencia predicha es razonable porque a mayor proporción de grupos NCO es mayor la probabilidad de que ocurran las reacciones secundarias que producen ramas y que pueden llevar al gel.

A modo ilustrativo, y a fin de mostrar las capacidades predictivas del modelo luego de alcanzar el punto de gel, en la Figura 2.13 se graficaron las fracciones de material soluble (w_s) junto con el MW para varios imbalances estequiométricos. En esta

figura se observa la correspondencia al alcanzar el punto de gel con el modelo de pregel ($MW \rightarrow \infty$) y con el modelo de postgel ($w_s < 1$).

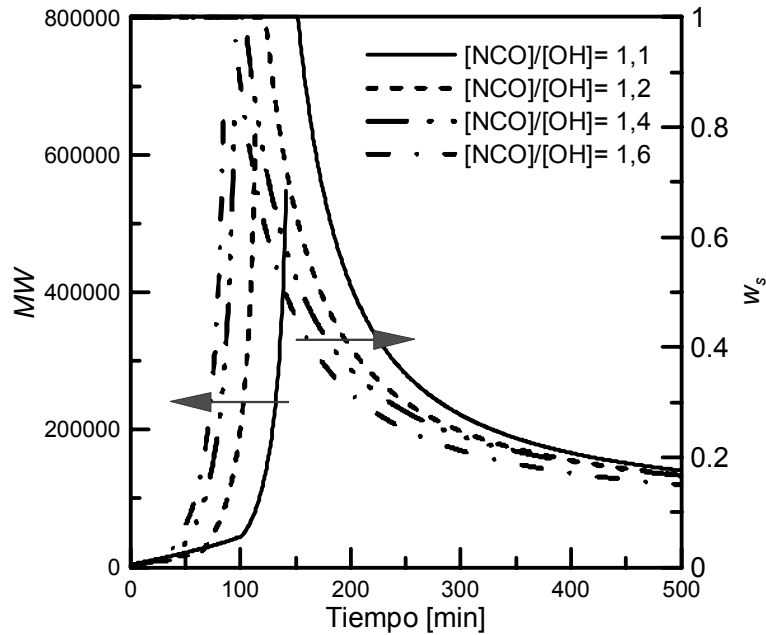


Figura 2.13. Peso molecular promedio en peso y fracción de material soluble a distintos imbalances estequiométricos en función del tiempo. (Condiciones de filas 3 a 7 de la Tabla 2.5).

En la Figura 2.14 se presentan las propiedades de postgel en función del tiempo. Estas propiedades son las fracciones de material soluble, elásticamente activo (w_e) y pendiente (w_p). Además, se agrega el MW como referencia.

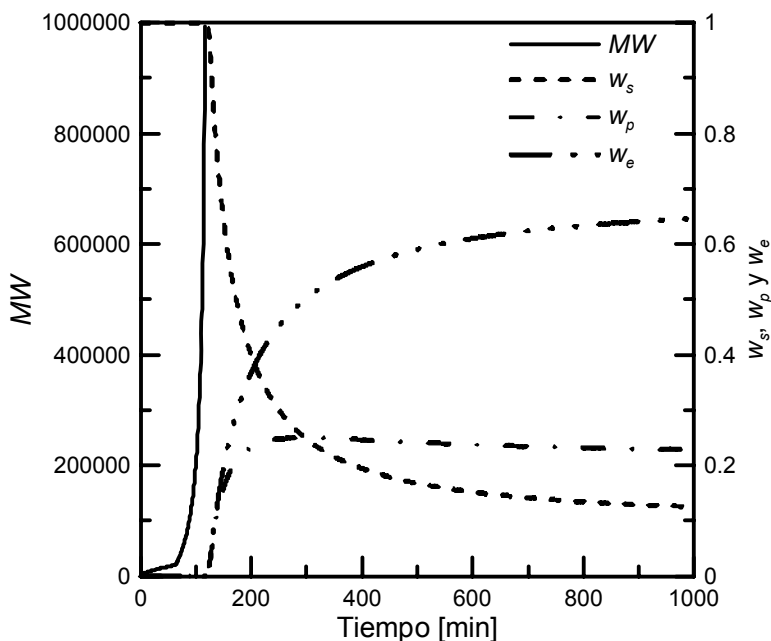


Figura 2.14. Peso molecular promedio en peso y propiedades postgel en función del tiempo. (Condición fila 6 de la Tabla 2.5).

En esta figura se observa que las fracciones de material soluble y pendiente no tienden a cero. Esto evidencia que se consideraron las reacciones de entrecruzamiento ya que los reactivos fueron alimentados en proporción estequiométrica. De haberse considerado reacciones ideales, ambas fracciones deberían haberse acercado asintóticamente a cero.

2.8. Bibliografía

Bokare U. M. y K. S. Gandhi, *Effect of simultaneous polyaddition reaction on the curing of epoxides*, Journal of Polymer Science, Chemistry Edition: 18, 857-870 (1980).

Chen S. G., J. W. Hu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong y Q. Zheng, *Improvement of gas sensing performance of carbon black/waterborne polyurethane composites: Effect of crosslinking treatment*, Sensors and Actuators B: Chemical: 113, 361-369 (2006).

- Delpech M. C. y F. M. B. Coutinho, *Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties*, *Polymer Testing*: 19, 939–952 (2000).
- Dušek K., *Build-up of polymer networks initiated by polyreactions 2. Theoretical treatment of polyetherification released by polyamine-polyepoxide addition*, *Polymer Bulletin*: 13, 321-328 (1985).
- Hood M., B. Wang, J. Sands, J. La Scala, F. Beyer y C. Li, *Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments*, *Polymer*: 51, 2191–2198 (2010).
- Jang J., Y. Jhon, I. Cheong y J. Kim, *Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion*, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*: 196, 135–143 (2002).
- Kurimoto Y., M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura y H. Ono, *Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood*, *Bioresource Technology*: 77, 33–40 (2001).
- Li F., Z. Lu, H. Qian, J. Rui, S. Chen, P. Jiang, Y. An y H. Mi, *Preparation and size determination of soluble cross-linked macromolecule of polyurethane*, *Macromolecules*: 37, 764-768 (2004).
- Miller D. R. y C. Sarmoria, *“IN-OUT” Recursive probability modeling of branched step-growth polymerizations*, *Polymer Engineering and Science*: 38, 535–557 (1998).
- Miller D. R. y C. W. Macosko, *Calculation of average network parameters using combined kinetic and Markovian analysis*, en *Biological and Synthetic Polymer Networks*. Edited by O. Kramer, Elsevier Applied Science: 13, 219-231 (1987).

- Mishra A. K., D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar y K.V.S.N. Raju, *FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings*, Progress in Organic Coatings: 55, 231–243 (2006).
- Mohammed M., M. Al-Jarrah, A. Lateef, *Effect of NCO/OH on the mechanical properties of polyurethane elastomers*, The 1st Regional Conference of Eng. Sci. NUCEJ Spatial: 11, 485–493 (2008).
- Ottis D. B. y M. W. Urban, *Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water*, Polymer: 46, 2699–2709 (2005).
- Paik Sung C. S., C. B. Hu y C. S. Wu, *Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate. 1. Thermal transitions, X-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes)*, Macromolecules: 13, 111-116 (1980).
- Pérez-Limiñana M. A., F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, A. C. Orgilés-Barceló y J. M. Martín-Martínez, *Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups*, International Journal of Adhesion & Adhesives: 25, 507–517 (2005).
- Riccardi C. C. y R. J. J. Williams, *Statistical structural model for the build-up of epoxy-amine networks with simultaneous etherification*, Polymer: 27, 913-920 (1986).
- Sebenik U. y M. Krajnc, *Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers*, International Journal of Adhesion & Adhesives: 27, 527–535 (2007).
- Sebenik U. y M. Krajnc, *Seeded semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using polyurethane dispersion: effect of segment*

length on kinetics, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: 233, 51–62 (2004).

Vivaldo-Lima E., G. Luna-Bárceñas, A. Flores-Tlacuahuac, M. Cruz y O. Manero, *Modeling of nonlinear polyurethane production in batch reactors using a kinetic-probabilistic approach*, Industrial & Engineering Chemistry Research: 41, 5207–5219 (2002).

CAPÍTULO 3

Trabajo experimental

CAPÍTULO 3: Trabajo experimental

El trabajo experimental de esta tesis tuvo por objetivo aportar datos imprescindibles para validar el modelado matemático desarrollado para calcular el peso molecular y la variación de las concentraciones de los reactivos y productos durante la síntesis del poliuretano.

En este capítulo se presentan los equipos diseñados y construidos para llevar a cabo las síntesis de las resinas poliuretánicas y los materiales empleados, así como las técnicas utilizadas para caracterizar tanto los reactivos como los productos de reacción. La caracterización de las muestras se basó en la determinación de la conversión y el peso molecular medio másico durante el transcurso de la reacción.

3.1. Materiales

Dado el gran número y diversidad de recetas reportadas en la literatura abierta para la síntesis de resinas de poliuretano, fue necesario considerar distintas alternativas antes de definir la formulación a emplear. Algunos de los trabajos que se consideraron como referencia fueron: Yang *y col.* (2002), Jhon *y col.* (2001), Lee *y col.* (2006) entre otros. Luego de analizar los reactivos propuestos en estos trabajos, se tuvieron en cuenta los siguientes factores para la selección de los reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis en nuestro laboratorio: a) que los reactivos pudieran comprarse en el país, b) que fueran de bajo costo, c) que presentaran baja toxicidad y d) que presentaran facilidad en su manipulación. Además, en el caso del isocianato, se consideró que tuviera baja reactividad con el agua. Los reactivos finalmente seleccionados para la síntesis se detallan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reactivos seleccionados para la síntesis de poliuretano.

Función	Reactivo	Proveedor	Observaciones
Diisocianato	Diisocianato de Isoforona (IPDI)	Sigma-Aldrich	Es líquido a temperatura ambiente y de baja volatilidad, lo que hace más fácil y segura su manipulación.
Macroglicol	Poli(propilen)glicol (PPG)	Fluka-Aldrich	Se emplearon dos pesos moleculares diferentes: $MW= 400$ y 1000 .
Agente dispersante interno	Ácido dimetilol propiónico (DMPA)	Fluka	Es sólido. El solvente empleado para incorporarlo fue n-metil pirrolidina (NMP). w NMP/ w DMPA $\cong 3$.
Catalizador	Dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)	Aldrich	Este catalizador disminuye la diferencia de reactividades de los grupos isocianato de tipo primario y secundario.
Agente neutralizante	Trietilenamina (TEA)	Sigma-Aldrich	Es incorporado para neutralizar los grupos carboxilos del DMPA.
Extensor de cadena	Etilendiamina (EDA)	Fluka	
Agente dispersante	Agua Bidestilada	Producida en nuestros laboratorios	

3.1.1. Pre-tratamiento de los materiales

Los macroglicoles fueron secados en estufa de vacío a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, a fin de eliminar el agua residual que pudiera encontrarse en estos materiales. Los restantes materiales fueron empleados sin tratamientos previos.

3.2. Síntesis de poliuretano

El método de síntesis empleado en este trabajo fue el de dispersión del prepolímero. Este es el método más empleado en la síntesis de pinturas poliuretánicas. Como se describió en el Capítulo 1, una de las razones de su popularidad es que de este modo el producto final es más resistente a solventes químicos. La elección de este método para este trabajo de tesis también se basó en que no se requieren solventes volátiles ni elevadas temperaturas, lo que lo hace más seguro para ser utilizado en un ambiente de laboratorio.

3.2.1. Dispositivo experimental

Se construyó un reactor de vidrio en base a un diseño propio, el cual se muestra en la Figura 3.1. La capacidad del mismo es de 250 ml, poseyendo cuatro entradas laterales y una entrada centrada en la parte superior. El reactor fue sumergido en un baño termostático de agua (Haake N3). A través de la boca central se colocó una varilla agitadora conectada a un agitador de velocidad regulable (40-2000 rpm). El extremo de la varilla agitadora se diseñó con forma de media luna. Por una de las entradas laterales se colocó un termómetro digital para medir la temperatura dentro del reactor.

Durante la síntesis del prepolímero se mantuvo una atmósfera inerte en el interior del reactor mediante una corriente de nitrógeno seco. Una de las entradas se mantuvo cerrada y sólo se utilizó para tomar las muestras en forma periódica durante la síntesis. Además, el reactor fue acoplado a un condensador refrigerado con agua para evitar la pérdida de compuestos volátiles.

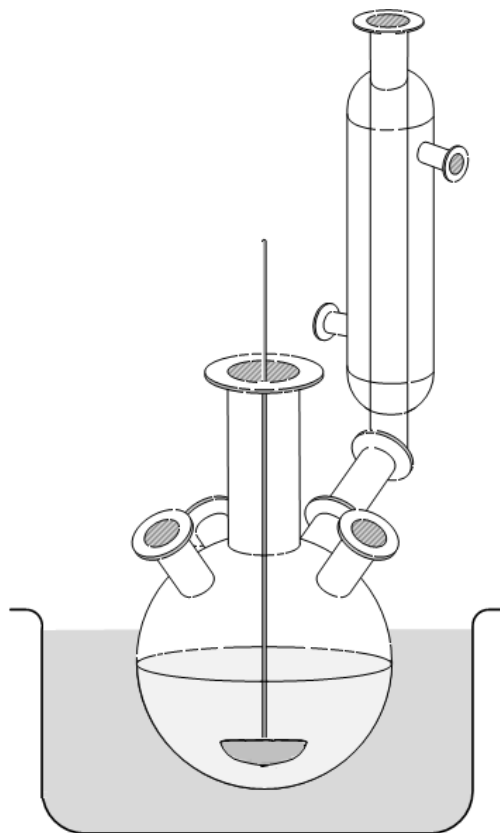


Figura 3.1. Esquema del reactor

3.2.2. Condiciones de reacción

En la Figura 3.2 se muestran, en forma esquemática, las etapas seguidas para la síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano realizadas durante el desarrollo de esta tesis.

Cabe destacar que antes de utilizar el DMPA fue necesario disolverlo en NMP. Se encontró que la condición adecuada para hacerlo es en una relación molar NMP/DMPA entre 2,5 y 4, calentando a 40 °C durante aproximadamente 15 minutos.

En el reactor se introdujeron el macroglicol (PPG), el DMPA disuelto, y el catalizador (DBTDL) y se los llevó a la temperatura de síntesis. Una vez alcanzada dicha temperatura se agregó suavemente el IPDI. La reacción se llevó a cabo bajo

atmósfera inerte y con agitación constante. La etapa de prepolimerización se desarrolló hasta alcanzar el porcentaje de isocianato libre deseado, determinado mediante la técnica de FTIR que se describe en la siguiente sección. Esta etapa duró entre una y tres horas dependiendo de cada formulación en particular.

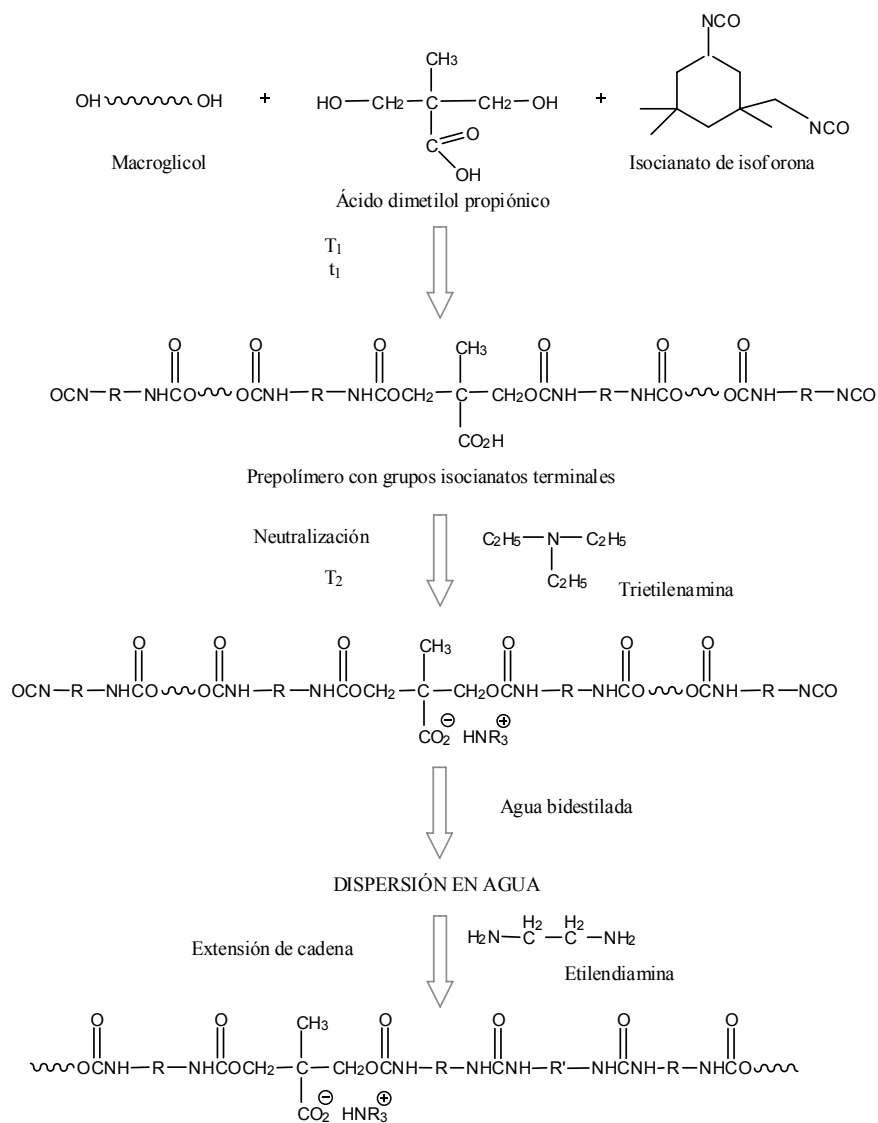


Figura 3.2. Esquema de síntesis.

Luego de finalizada la etapa de prepolimerización se agregó TEA al sistema de reacción, para estabilizar los grupos carboxilos presentes y proceder a la dispersión en

agua. En algunas formulaciones se disminuyó la temperatura. Se dejó estabilizar el sistema durante algunos minutos y se agregó la cantidad de extensor de cadena (EDA) correspondiente a la formulación deseada. La duración de esta etapa varió entre 30 minutos y 2 horas, dependiendo la formulación empleada.

3.2.3. Toma de muestra

La viscosidad del sistema de reacción va aumentando ligeramente con el tiempo, situación que podría dificultar la toma de muestras. Fue necesario probar varias técnicas hasta determinar la forma más conveniente de realizar la extracción de las muestras. Finalmente se decidió usar una jeringa unida a un tubo de teflón de 1/8" de diámetro, lo que permitió tomar muestras rápidamente y durante todo el tiempo de reacción. En cada extracción se usaron una jeringa y un tubo distintos para evitar la contaminación del sistema reaccionante o de las muestras.

Se tomaron muestras a intervalos regulares de 5 o 10 minutos, las que fueron utilizadas para determinar el contenido de grupos isocianatos en el medio de reacción utilizando la técnica de FTIR descrita en la sección 3.3. Cabe destacar que para esta técnica sólo se utiliza una gota de muestra sin ningún tratamiento previo para detener la reacción, ya que la determinación es rápida y se realiza a temperatura ambiente.

Por otra parte, cada 30 minutos se extrajeron muestras de 2 ml para determinar sus pesos moleculares promedio a través de cromatografía por exclusión de tamaños (SEC). En este caso fue necesario finalizar la reacción para evitar que variase el peso molecular del polímero. Para lograr este objetivo se agregó metanol en exceso para asegurarse que todos los grupos terminales de isocianato reaccionasen con este alcohol de funcionalidad uno, evitando que la polimerización continúe. Las muestras se colocaron en estufa de vacío a 60°C durante 8 horas antes de ser analizadas mediante SEC.

3.3. Técnicas experimentales

A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas.

3.3.1. Determinación de la concentración de grupos isocianato

Para determinar cómo varía la concentración de los grupos isocianato durante la síntesis del prepolímero se empleó principalmente una técnica de espectroscopia infrarroja desarrollada en esta tesis. Esta técnica se validó con la técnica tradicional de titulación con dibutilamina, la cual insume un tiempo considerable, emplea un solvente orgánico tóxico y requiere un volumen considerado de muestra, por lo que resulta poco apropiada para realizar mediciones en el transcurso de una reacción de síntesis. Cabe destacar que la nueva técnica propuesta en esta tesis utiliza un volumen de muestra razonable para dicho propósito.

3.3.1.1. Técnica tradicional: Titulación con dibutilamina

Inicialmente, para determinar el porcentaje de NCO libre durante el transcurso de la reacción de prepolímero se utilizó el método de titulación con dibutilamina, siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D2572 (2003). Este método consiste en hacer reaccionar el prepolímero con dibutilamina en exceso, y luego de que la reacción se complete hacer la retrotitulación del exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico.

Los materiales utilizados fueron: solución de dibutilamina en tolueno (DBA), triclorobenceno (TCB), metanol, ácido clorhídrico (HCl) e indicador de azul de bromo fenol.

Para la titulación se colocó una muestra de aproximadamente 1 g de prepolímero en un Erlenmeyer. Luego se agregaron 20 ml de la solución de DBA. A la mezcla resultante se le incorporaron 20 ml de TCB. Se dejó que los grupos isocianatos

reaccionaran con la dibutilamina durante aproximadamente 20 min a 50 °C bajo agitación constante, para asegurar que la totalidad del isocianato reaccione con la dibutilamina. Antes de la titulación se agregaron 50 ml de metanol en el Erlenmeyer y unas gotas de indicador.

El exceso de amina en la mezcla se tituló con solución de HCl hasta el punto final de color amarillo. Se realizó previamente un blanco de titulación conteniendo todos los reactivos excepto la muestra.

El contenido de NCO se calculó por medio de la Ecuación 3.1:

$$\%NCO = \frac{[(B-V)N0,042]}{W} 100 \quad (3.1)$$

donde:

B: volumen de HCl empleado en la titulación del blanco, ml

V: volumen de HCl empleado en la titulación de la muestra, ml

N: normalidad de la solución de HCl

0,042: peso miliequivalente del grupo NCO

W: masa de muestra, g

3.3.1.2. Nueva técnica propuesta: Análisis de espectro infrarrojo

El isocianato presenta una banda característica alrededor de 2270 cm^{-1} , lo que hace posible emplear espectroscopia infrarroja para cuantificar el contenido de NCO en la muestra. Dado que la altura de la banda depende no sólo de la concentración de isocianato sino también del espesor de la muestra, y que se deseaba hacer el análisis sobre una gota sobre cuyo espesor no se tendría control, fue necesario buscar una referencia interna. Cordeiro *y col.* (1997), Burel *y col.*, (2005) y Cateto *y col.* (2008), utilizan como referencia interna la banda correspondiente a las contribuciones de los grupos CH-, comprendida entre 3080 y 2522 cm^{-1} ya que estos sitios no están

involucrados en las reacciones de polimerización. Usando esta referencia interna se logró independizarse del espesor de la muestra.

Se construyó una curva de calibración relacionando el área correspondiente a la banda característica de isocianato (A_{NCO}) con el área correspondiente a las contribuciones de los grupos CH- (A_{CH}) en función del porcentaje conocido de isocianato (% NCO), esto es $A_{\text{NCO}}/A_{\text{CH}}$ vs % NCO. Midiendo el cociente $A_{\text{NCO}}/A_{\text{CH}}$ en las muestras obtenidas durante el transcurso de cada reacción se determinó el % NCO a cada tiempo y de este modo se calculó el avance de la reacción.

El espectrómetro empleado fue un FTIR Nicolet NEXUS con microscopio Continuum operando en el modo reflexión. Se usó una resolución de 4 cm^{-1} y el espectro resultante del promedio de 50 barridos en el rango comprendido entre $700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

En la Sección 3.4 de resultados se compara esta técnica con la de titulación y se fundamenta su elección como técnica para la medición de isocianatos en este trabajo de tesis.

3.3.2. Determinación del número de hidroxilo (OH) de los macroglicoles

En las reacciones por pasos es de suma importancia conocer exactamente cuál es la relación estequiométrica de los reactivos alimentados al reactor. Por esta razón se decidió obtener datos propios del contenido de grupos OH de los macroglicoles utilizados en este trabajo.

Las determinaciones se realizaron siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D 4274-05. Esta norma indica cómo medir el número de hidroxilo de la muestra. Este valor se define en química analítica como la masa de KOH (en miligramos) equivalente al total de grupos OH presentes en un gramo de muestra. De esta norma se usó el

método recomendado para poliésteres y poliéteres, que utiliza un reflujo con anhídrido ftálico. Los materiales empleados fueron: piridina, anhídrido ftálico, ftalato ácido de potasio, fenolftaleína e hidróxido de sodio, los que fueron preparados como se describe en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Materiales empleados en la determinación de OH.

Reactivo	Preparación
Piridina	Fue destilada descartando la fracción evaporada por debajo de 115°C.
Anhídrido ftálico	Se preparó una solución en piridina destilada (111 g Anhídrido ftálico en 700 ml de piridina, 0,16 g/ml).
Ftalato ácido de potasio	Fue secado en estufa de vacío.
Fenolftaleína	Se disolvió un gramo en 100 ml de piridina.
Hidróxido de sodio	Se preparó una solución con agua libre de dióxido de carbono. Luego fue titulada con ftalato ácido de potasio.

El equipo utilizado consistió en un Erlenmeyer acoplado a un reflujo. Este Erlenmeyer se introdujo en un baño de aceite de silicona calentándolo con una placa calefactora. Para la titulación se utilizó una bureta de 50 ml.

Se colocó en el Erlenmeyer una masa conocida de muestra (macroglícol), de aproximadamente 2 g, a la que se agregaron 25 ml de la solución de anhídrido ftálico. La mezcla resultante se mantuvo a 115 °C durante una hora con agitación magnética. Luego de este período, se retiró el Erlenmeyer del baño y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se lavaron las paredes del reflujo y del Erlenmeyer con 50 ml de piridina y se retiró el reflujo.

A la mezcla del Erlenmeyer se le agregó el reactivo indicador (fenolftaleína) y se la tituló con la solución de NaOH de concentración conocida hasta que la aparición del

color rosado persistió por 15 s. Además se tituló un blanco, repitiendo el procedimiento pero sin agregar la muestra.

El cálculo para la determinación del número de OH (mg KOH/g de muestra) se realizó mediante la Ecuación 3.2:

$$\text{Número de hidroxilo}_{\text{APARENTE}} = \frac{(B - A) N 56,1}{W} \quad (3.2)$$

donde

A: NaOH utilizado para titular la muestra, ml

B: NaOH utilizado para titular el blanco, ml

N: normalidad del NaOH

W: masa de muestra utilizada, g

56,1: peso equivalente de KOH

Corrección por acidez:

Dado que las muestras contenían trazas de ácido, fue necesario corregir los resultados obtenidos según las recomendaciones de la norma ASTM D 4274-05. Para ello se colocó en un Erlenmeyer la misma cantidad de muestra empleada para la determinación original, a la que se agregaron 75 ml de piridina destilada, 75 ml de agua destilada y 0,5 ml de fenolftaleína como indicador. Se obtuvo una solución incolora (debido a la presencia de ácido) por lo que se la tituló con una solución estándar 0,1 N de NaOH hasta que la coloración rosa persistió por 15 s. Además, se tituló un blanco. El factor de corrección se calcula usando la Ecuación 3.3. Finalmente el número de OH se corrige según la Ecuación 3.4.

$$\text{Acidez} = \frac{(A - B)N56,1}{W} \quad (3.3)$$

donde

A: NaOH utilizado para titular la muestra, ml

B: NaOH utilizado para titular el blanco, ml

N: normalidad del NaOH

W: masa de muestra utilizada, g

$$\text{Número de hidroxilo}_{\text{CORREGIDO}} = \text{Número de hidroxilo}_{\text{APARENTE}} + \text{Acidez} \quad (3.4)$$

La precisión de este método está determinada por la reproducibilidad de los resultados. La precisión estimada a partir de las repeticiones realizadas en nuestro laboratorio está apenas por debajo de 99%.

3.3.3. Determinación de pesos moleculares promedios y distribuciones de pesos moleculares

Existen diversos métodos para la determinación del peso molecular promedio de polímeros polidispersos. En este trabajo se empleó la cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), que es una de las técnicas más utilizadas. Es un tipo de cromatografía sólido-líquido, que separa los polímeros polidispersos en fracciones según su volumen hidrodinámico. El sólido es un gel que se puede obtener comercialmente en una gran variedad de tamaños de poros que pueden ir de 1 a 10^6 nm. Este gel se coloca en columnas cromatográficas, presentando una porosidad del mismo orden de magnitud que el tamaño de las moléculas de polímeros en la solución a analizar. (Billmeyer, 1984).

La base de la retención en SEC es muy sencilla. Una muestra de una solución diluida de polímero se introduce en una corriente de disolvente que fluye a través de las columnas. Al fluir, las moléculas de polímero disueltas pueden difundir por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende de su tamaño y de la distribución de tamaños de los poros de gel. Las moléculas de mayor tamaño pueden entrar sólo en una pequeña fracción de los poros del gel, o ser directamente excluidas del mismo, mientras que las más pequeñas entran en la red de poros, se mueven más lentamente y permanecen más tiempo dentro de las columnas. Por lo tanto, cuanto mayor sea la molécula, menor tiempo estará dentro del gel y hará más rápido su recorrido dentro de la columna. En conclusión, las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna por orden según su tamaño molecular, saliendo primero las más grandes.

Hasta el momento no existe una teoría completa que pueda predecir los tiempos de retención o los volúmenes de elución como una función del tamaño molecular para la técnica de SEC. Por esto se calibra empíricamente una columna, o un conjunto de columnas conteniendo geles con tamaños de poros diferentes, para obtener una relación entre volúmenes de elución y pesos moleculares. Una vez obtenida, esta relación permite que la salida del cromatógrafo - cantidad de soluto vs. volumen de retención, como se ilustra en la Figura 3.3 - pueda transformarse en una curva de distribución de tamaños moleculares.

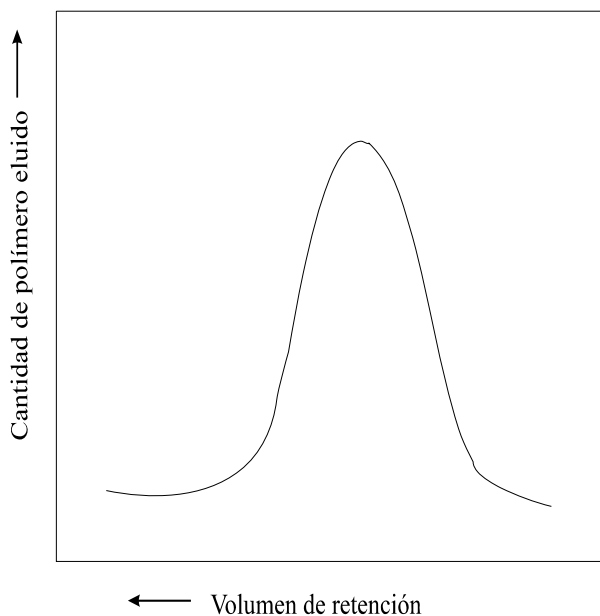


Figura 3.3. Cromatograma típico obtenido por SEC

Para realizar la calibración, con frecuencia se utilizan estándares de poliestireno de pesos moleculares conocidos y distribución de pesos moleculares estrecha. La curva de calibración obtenida, que en principio sería válida solamente para poliestireno, puede convertirse en otra aplicable a otros polímeros usando la calibración universal de Benoit (Grubisic *y col.*, 1967). Estos autores demostraron que para cualquier conjunto dado de columnas la relación entre el producto de viscosidad intrínseca por peso molecular $[\eta] \times M$ y el volumen de elución es prácticamente universal, y puede aplicarse a una gran variedad de polímeros tanto lineales como ramificados. La relación entre M y $[\eta]$ en un solvente dado, para una temperatura específica, se determina por medio de la teoría de Mark-Houwink- Sakurada (Munk, 1989), válida para casi todos los sistemas polímero-solvente. Esta relación se presenta en la Ecuación 3.5:

$$[\eta] = K M^{\alpha} \quad (3.5)$$

donde K y α son parámetros que dependen del par polímero-solvente.

Por ejemplo, sean poliestirenos (PS) y poliuretanos (PU) lineales de igual volumen hidrodinámico. Para ellos el producto $[\eta] \times M$ es igual a una constante (calibración universal de Benoit (Grubisic *y col.*, 1967), Ecuación 3.6). Entonces si se usa poliestireno estándar y un poliuretano de peso molecular desconocido podemos obtener dicho peso empleando la Ecuación 3.7 que resulta de combinar las ecuaciones 3.5 y 3.6.

$$[\eta_{PS}] M_{PS} = [\eta_{PU}] M_{PU} \quad (3.6)$$

$$M_{PU} = (\alpha_{PU+1}) \sqrt{\frac{K_{PS} M_{PS}^{(\alpha_{PS}+1)}}{K_{PU}}} \quad (3.7)$$

Para poder medir pesos moleculares por SEC fue necesario inhibir la polimerización en las muestras tomadas durante la síntesis. Cada muestra se hizo reaccionar con exceso de metanol. Este alcohol reacciona con los grupos NCO terminales en las cadenas de poliuretanos, impidiendo que la polimerización continúe, dado que tiene funcionalidad uno. Estas muestras fueron secadas en estufa de vacío durante al menos 8 horas, para evitar que a las columnas ingresen solventes o trazas de agua que puedan alterarlas.

En este trabajo se utilizó un dispositivo experimental compuesto por un cromatógrafo Waters modelo 440 acoplado a un detector y un microprocesador para calcular los pesos moleculares y registrar las curvas. El detector utilizado es de índice de refracción (Waters). Su principio de detección radica en que el índice de refracción de la solución que contiene el polímero cambia con la concentración másica del soluto. Las condiciones de operación del SEC fueron las siguientes:

Temperatura: 25°C

Solvente: THF

Caudal: 1 ml/min

Concentración de muestra: 0,1 % m/v

Volumen de inyección: 250 μ l

Columnas empleadas: μ -Styragel de medidas nominales 500, 10^4 , 10^5 Å

Constantes de Mark-Houwink-Sakurada: $k_{PS}=1,6 \cdot 10^{-4}$ - $\alpha_{PS}=0,706$ y $k_{PU}=2,9 \cdot 10^{-4}$ - $\alpha_{PU}=0,7$ (Brandrup e Immergut, 1999)

La curva de calibración se realizó con estándares de poliestireno, con pesos moleculares entre 580 y 1800000. Se emplearon soluciones diluidas del polímero en tetrahidrofurano (THF), preparadas el día anterior a ser analizadas y filtradas para evitar la contaminación de las columnas. Se trabajó a temperatura ambiente.

El THF que se utilizó para hacer las diluciones y las corridas en el SEC fue previamente destilado y tratado con una mezcla de sodio/benzofenona para asegurarse que el solvente no tuviera trazas de humedad. Al solvente ya destilado se le agregó finalmente butil hidroxitolueno (BHT) para evitar la formación de peróxidos.

A partir de los cromatogramas obtenidos se determinaron los pesos moleculares promedio en peso (MW) y en número (MN) y la polidispersión (PD) definidos en las Ecuaciones 3.8 a 3.10 de acuerdo con la norma ASTM D3593-80.

$$MW = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i \quad (3.8)$$

$$MN = \left(\sum_{i=1}^{\infty} w_i / M_i \right)^{-1} \quad (3.9)$$

$$PD = MW / MN \quad (3.10)$$

donde w_i : fracción en peso de polímero de peso molecular M_i .

Cabe destacar que MW es siempre mayor que MN excepto para un sistema monodisperso, donde ambos son iguales. La relación MW/MN es una medida de la polidispersión del sistema. MW es particularmente sensible a la presencia de especies de alto peso molecular, mientras que MN está más influenciado por las especies que forman la cola de menor peso molecular de la distribución.

3.4. Resultados

En esta sección se describe el modo en el que se construyeron las curvas de calibración, las formulaciones sintetizadas y otras determinaciones. Además se presenta el procedimiento necesario para obtener los datos de avances de reacción y pesos moleculares medios másicos.

3.4.1. Curvas de Calibración

3.4.1.1. Cromatografía por exclusión de tamaños

Para realizar la curva de calibración, se utilizaron estándares de poliestireno de pesos moleculares conocidos. Los mismos se disolvieron en THF en concentración de 1 mg/ml.

Dado que no todas las determinaciones fueron realizadas en el mismo período fue necesario realizar una curva cada vez que el equipo se ponía en funcionamiento. La Figura 3.4 muestra una de las curvas de calibración empleadas en este trabajo. En dicha figura se grafican los pesos moleculares de los distintos poliestirenos empleados vs. el tiempo de retención correspondiente y se presenta la curva de ajuste de los datos.

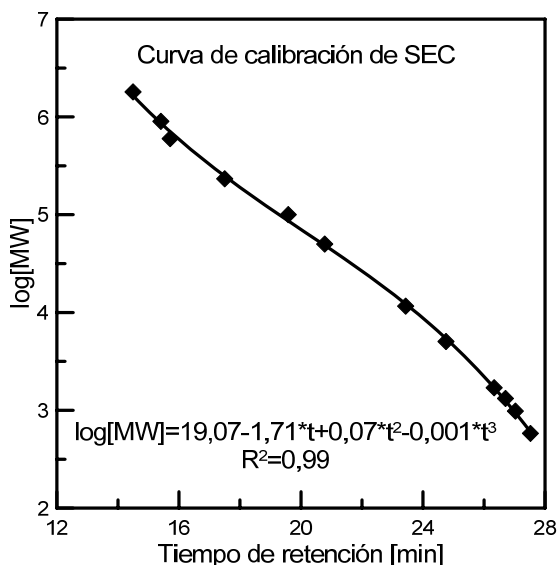


Figura 3.4. Ejemplo de curva de calibración de poliestireno.

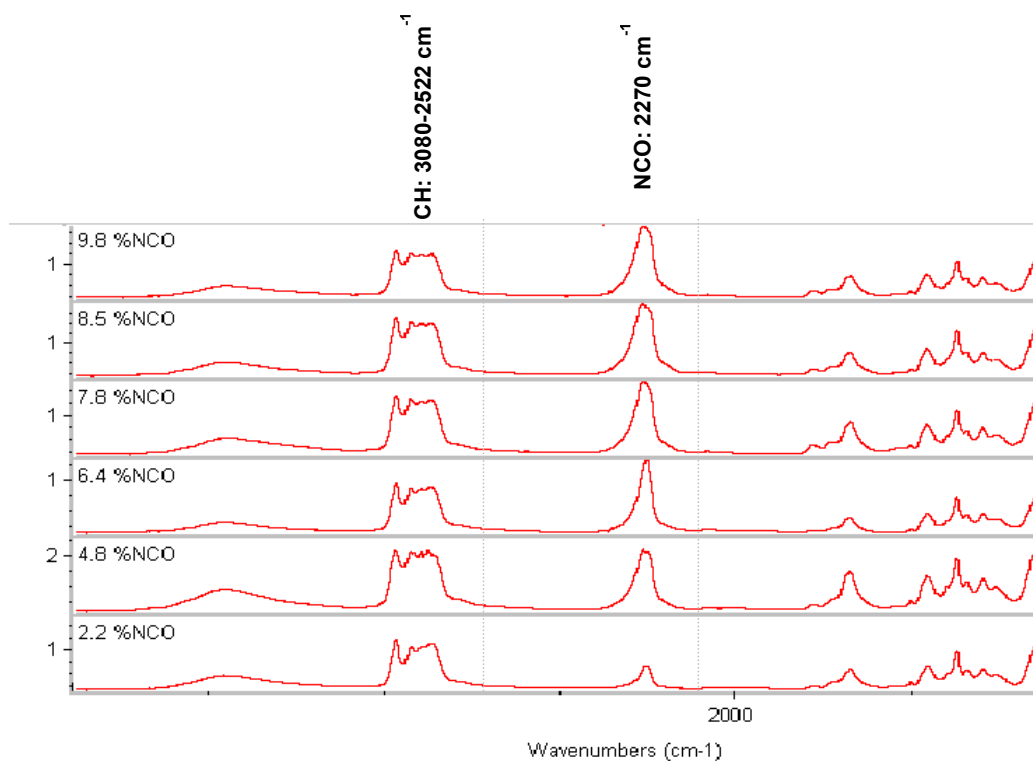
3.4.1.2. Espectroscopia de infrarrojo

Como se mencionó en la sección 3.3.1.2, se realizó una curva de calibración de % NCO vs A_{NCO}/A_{CH} . Para ello se prepararon soluciones de PPG, DMPA disuelto en NMP e IPDI, a fin de tener los mismos reactivos que se emplearon para la síntesis. Las soluciones se prepararon con distintas concentraciones conocidas de IPDI. Primero se preparó la mezcla de PPG y DMPA, luego se agregó la cantidad requerida de IPDI e inmediatamente se realizó la determinación, a fin de asegurar la ausencia de reacción antes de realizar el espectro. Las soluciones se mantuvieron a temperatura ambiente. En la Tabla 3.3 se presentan las cantidades usadas en cada muestra. En la Figura 3.5 se pueden observar algunos de los espectros obtenidos para realizar la curva de calibración.

Las últimas columnas de la Tabla 3.3 muestran las A_{NCO}/A_{CH} medidas y el porcentaje NCO utilizado para la curva de calibración.

Tabla 3.3. Datos de la curva de calibración de FTIR.

PPG [ml]	DMPA [g]	NMP [ml]	IPDI [ml]	$A_{\text{NCO}}/A_{\text{CH}}$	%NCO
2,5	0,2	0,6	0,2	0,27	2,2
3	0,25	0,4	0,5	0,46	4,8
2,5	0,2	0,6	0,6	0,56	6,0
3	0,25	0,4	0,9	0,66	7,8
3	0,25	0,4	1	0,70	8,5
3	0,25	0,4	1,2	0,73	9,8
2,5	0,2	0,4	0,5	1,02	12,3
2,5	0,2	0,6	0,6	1,12	13,6

**Figura 3.5.** Espectroscopías infrarrojas realizadas para obtener la curva de calibración.

En la Figura 3.6 se presenta la curva de calibración para la determinación porcentaje de NCO. En la misma se muestran los datos de la Tabla 3.3 y las repeticiones de los mismos. Esta curva de calibración permitió determinar la concentración de NCO, a partir de la relación de áreas $A_{\text{NCO}}/A_{\text{CH}}$ en los espectros de cada muestra.

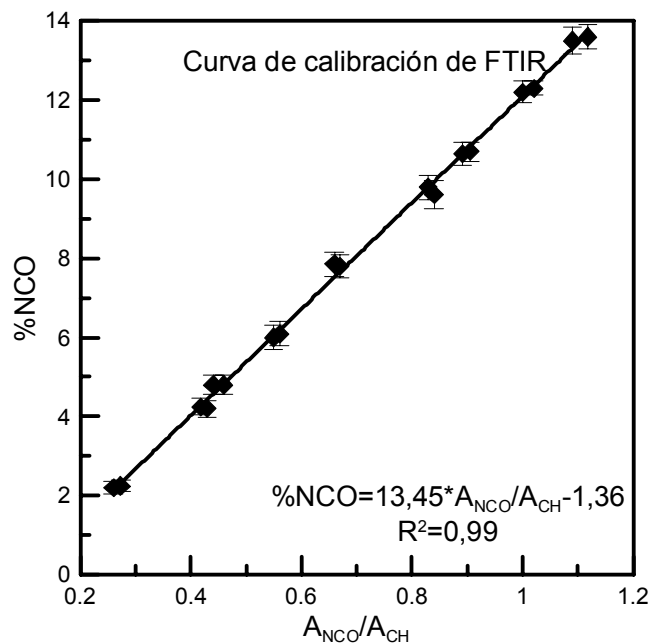


Figura 3.6. Curva de calibración de FTIR.

3.4.2. Determinación del porcentaje NCO mediante titulación

3.4.2.1. Materia prima: IPDI

En primer lugar se consideró necesario titular los IPDI empleados para la síntesis del poliuretano, a fin de asegurarse que los mismos no hayan sufrido ninguna modificación, ya sea por reacción con la humedad ambiente o por reacción con ellos mismos. Es necesario recordar que la síntesis del poliuretano se lleva a cabo mediante una reacción por pasos, y por lo tanto, las relaciones estequiométricas deben ser perfectamente conocidas.

Las titulaciones se llevaron a cabo mediante el método descrito en la sección 3.3.1.1 (retrotitulación con dibutilamina). Se caracterizaron los dos reactivos con los que se contaba para realizar las síntesis (IPDI_I y IPDI_{II}). Por otra parte se calculó el % NCO teórico por gramo de reactivo, a partir de la Ecuación 3.11, resultando en un 37,1% NCO.

$$\%NCO_{teórico} = 100 \frac{M_{NCO}}{M_{IPDI}} p \quad (3.11)$$

donde:

M_{NCO} : gramos de NCO en un molg de IPDI (84 g).

M_{IPDI} : peso molecular de IPDI (222 g/mol).

p : pureza del reactivo empleado (para este trabajo es 0,98).

En la Tabla 3.4 se presentan las determinaciones realizadas para cada reactivo.

Puede verse que el error porcentual respecto del valor teórico es menor al 2,5 %.

Tabla 3.4. Resultados de la titulación del reactivo IPDI.

Muestra	1	2	3	4
IPDI	I	I	II	II
N HCl	0,1225	0,1225	0,1225	0,1225
N DBA	0,1969	0,1969	0,1969	0,1969
Masa de muestra [g]	1,1199	1,0785	1,215	1,1235
vol.DBA [ml]	60	60	60	60
vol.HCl [ml]	19,8	21,4	12,2	17,5
%NCO	35,9	36,5	36,4	36,9

$$IPDI_{I} = 36,2 \pm 0,3 \% \text{ NCO (funcionalidad}=1,95 \pm 0,02)$$

$$IPDI_{II} = 36,6 \pm 0,3 \% \text{ NCO (funcionalidad}=1,98 \pm 0,01)$$

Con estos resultados puede asegurarse que la funcionalidad de los reactivos se mantuvo prácticamente inalterable. Estos valores fueron tenidos en cuenta en el momento de realizar las formulaciones.

3.4.2.2. Muestras de la reacción: Comparación con la técnica de FTIR

En las primeras reacciones de síntesis se determinó el porcentaje NCO siguiendo la metodología descrita en la sección 3.3.1.1. Como se mencionó, esta técnica es lenta y requiere una cantidad de muestra tal que no es conveniente para mediciones realizadas durante el transcurso de la reacción donde se espera que el volumen se mantenga aproximadamente constante. Esto llevó a la propuesta de una nueva técnica basada en mediciones de FTIR, la cual se describió en la sección 3.3.1.2. Esta técnica requiere menos volumen de muestra, no requiere solventes y es más rápida. En esta sección se presentan los resultados comparativos entre dichas técnicas, los cuales permitieron validar la determinación del contenido de NCO basada en mediciones de FTIR.

El modo en el que se procedió para el análisis de las muestras del prepolímero es el siguiente: a intervalos de tiempo predeterminados se tomaron dos muestras para ser analizadas mediante la técnica de titulación y una gota de muestra para ser analizada mediante FTIR. En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos para las tres primeras reacciones, cuyas formulaciones se muestran en la sección 3.4.5. Los datos de esta tabla se muestran graficados comparativamente en la Figura 3.7.

Tabla 3.5. % NCO obtenidos por las técnicas de titulación y de FTIR para las reacciones de síntesis de poliuretano 1, 2 y 3.

Reacción 1			Reacción 2			Reacción 3		
Tiempo [min]	%NCO		Tiempo [min]	%NCO		Tiempo [min]	%NCO	
	FTIR	Titulación		FTIR	Titulación		FTIR	Titulación
10	11,3	11,4	10	13,2	13,7	20	10,1	9,9
30	10,3	10,1	40	12,9	13,3	50	8,2	8,9
70	9,6	8,7	70	11,7	11,9	90	7,3	8,0
180	6,7	6,1	120	10,0	10,9	130	6,7	7,4

Los resultados del método que emplea FTIR fueron comparables con los obtenidos por titulación, según puede observarse en la Figura 3.7. En la figura se grafica %NCO determinado mediante FTIR vs. %NCO determinado mediante titulación. La línea recta corresponde a la recta de 45° y las barras de error representan el error promedio, que es igual a 6%. El error máximo observado fue cercano al 10%. Resultados análogos se reportaron en otros trabajos en los que se utilizaron técnicas similares (Echeverría y *col.*, 2004).

En vista del buen acuerdo observado entre las mediciones realizadas por los dos métodos, se continuó trabajando con el método de FTIR para determinar avances de reacción, ya que presenta varias ventajas respecto del método de titulación. Entre estas ventajas se puede mencionar que requiere tiempos cortos para la determinación, lo que permite estimar cómo avanza la reacción mientras se está efectuando la síntesis. Además, necesita muestras pequeñas (una gota), cuya extracción de la mezcla reaccionante hace variar el volumen en una cantidad despreciable.

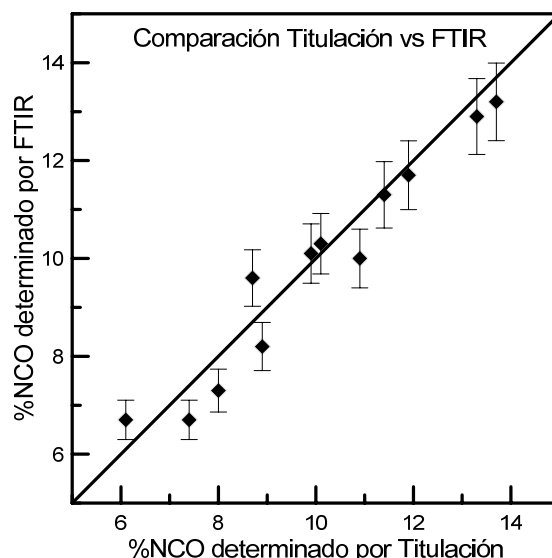


Figura 3.7. Comparación de los métodos de determinación de %NCO mediante Titulación y FTIR.

3.4.3. Determinación del número de hidroxilo de los macroglicoles

Se siguió la metodología descrita en la sección 3.3.2. En la Tabla 3.6 se presentan las cantidades usadas para caracterizar cada PPG y el número de hidroxilo determinado mediante la Ecuación 3.2.

Tabla 3.6. Datos de las determinaciones del número de hidroxilo de los PPG.

	Muestra			
	1	2	3	4
Peso molecular del PPG	400	400	1000	1000
Concentración de NaOH [N]	0,6863	0,6863	0,493	0,6863
masa de muestra [g]	1,8636	2,2424	0,6164	1,4005
vol.HCl blanco [ml]	54,8	54,8	76,2	27,4
vol.HCl muestra [ml]	42,5	39,9	73,9	23,6
Número de OH_{APARENTE}	254	256	103	104

Los valores determinados se corrigieron por acidez, utilizando un factor de corrección de 2, determinado según el método explicado en la sección 3.3.2. Con esto, el número de hidroxilo de cada PPG utilizado en el desarrollo de esta tesis resultan:

Número de hidroxilo_{CORREGIDO} del **PPG 400** = **255 ± 1** [mg KOH/g de muestra]

Número de hidroxilo_{CORREGIDO} del **PPG 1000** = **104 ± 1** [mg KOH/g de muestra]

La funcionalidad del macroglicol se calcula a partir del número de hidroxilo como:

$$\text{Funcionalidad del PPG} = \frac{M_{\text{PPG}} \text{ Número de hidroxilo}}{56,1 \times 1000} \quad (3.12)$$

Los pesos moleculares promedios (M_{PPG}) reportados por el fabricante fueron 483 g/gmol para el PPG 400 y 1028 g/gmol para el PPG 1000.

La funcionalidad promedio que se obtuvo para cada muestra fue:

Funcionalidad del **PPG 400** = **2,19 ± 0,01**

Funcionalidad del **PPG 1000** = $1,91 \pm 0,02$

Estos valores fueron tenidos en cuenta en el momento de realizar la formulación de la síntesis.

3.4.4. Identificación de grupos mediante FTIR

En esta sección se muestra a título de ejemplo el espectro de FTIR obtenido de una de las muestras extraídas durante una prepolimerización. En este tipo de espectro es posible distinguir las bandas características de un prepolímero de poliuretano y estudiar como varían a medida que avanza la reacción.

La Figura 3.8 muestra el espectro correspondiente a una muestra de la Formulación N° 9 (según la Tabla 3.8). De acuerdo a Subramani y *col.* (2003), las bandas características que aparecen durante la síntesis del poliuretano son las 3440 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , entre 3080 y 2522 cm^{-1} , 2270 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} .

La banda de 3440 cm^{-1} corresponde a la banda principal del grupo OH. En 3300 cm^{-1} se observan los enlaces de hidrógeno del NH correspondiente al grupo uretano. La banda comprendida entre 3080 y 2522 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico de los metilenos (CH). En 2270 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al grupo -NCO y en 1725 cm^{-1} la que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo (C=O). En 1525 cm^{-1} se puede apreciar una banda que se atribuye a la flexión de NH y estiramiento de C-N. Por último la banda en 1100 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-O-C en el poliéter alifático.

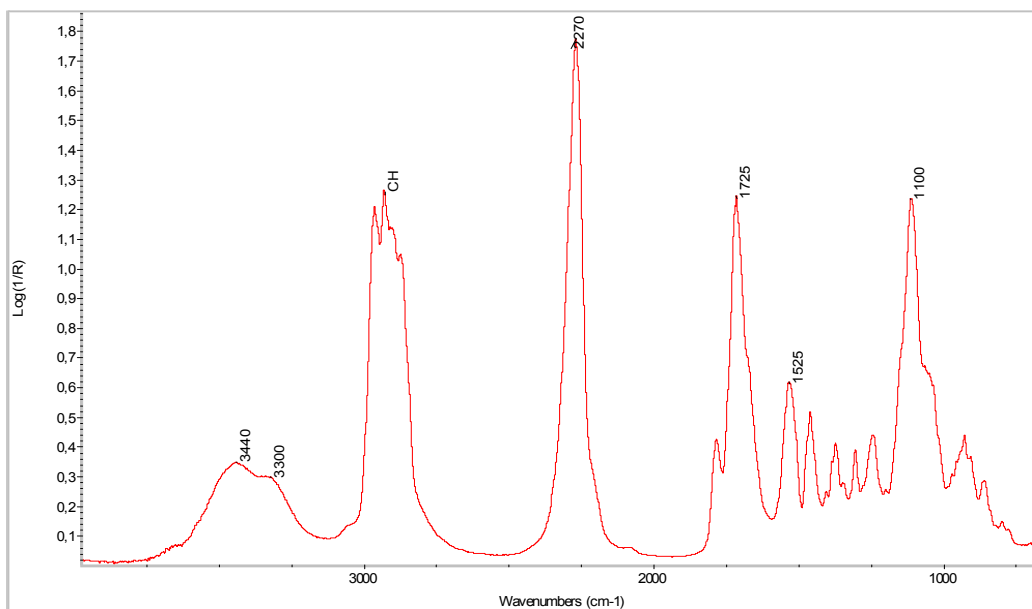


Figura 3.8. Espectro de FTIR de una muestra correspondiente a la etapa de prepolimerización (Formulación N° 9 de la Tabla 3.8).

3.4.5. Formulaciones empleadas para la síntesis de poliuretano

Las formulaciones se diseñaron tomando como guía la información correspondiente hallada en la bibliografía (Noble, 1997; Melchior y *col.*, 2000; Yang y *col.*, 2001; Jhon y *col.*, 2001; Wicks y *col.*, 2002; Lee y *col.*, 2006). Las dos primeras que se presentan en la Tabla 3.7, fueron sintetizadas empleando PPG1000 mientras que en las restantes se usó PPG400. Como puede observarse en las Tablas 3.7 y 3.8, con algunas formulaciones sólo se llevó a cabo la etapa de prepolimerización con el objetivo de encontrar las condiciones apropiadas para desarrollar prepolímeros de mayor peso molecular.

Finalmente, las formulaciones se determinaron empleando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Moles PPG} [\text{OH}] = \frac{\text{g. muestra PPG} \frac{\text{número de hidroxilo}}{59,2}}{2 \times 1000} \quad (3.13)$$

$$\% \text{neutralización} = \frac{\text{Moles DMPA}}{\text{Moles TEA}} 100 \quad (3.14)$$

$$\frac{NCO}{OH} = \frac{\text{Moles de IPDI}}{\text{Moles de DMPA} + \text{Moles de PPG}} \quad (3.15)$$

Para determinar los moles de PPG a emplear en cada formulación según la Ecuación 3.13, se tuvo en cuenta el número de hidroxilo determinado experimentalmente en nuestro laboratorio y calculado con la Ecuación 3.4. La Ecuación 3.14 se basa en que el grupo carboxilo del DMPA se neutraliza con TEA (Et_3N) según la siguiente reacción:

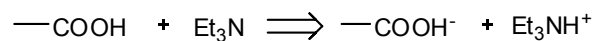


Tabla 3.7. Concentración y relación de alimentación de los reactivos y parámetros característicos empleados para la síntesis de poliuretano.

Formulación Nº	[IPDI]	R_{PPG}	R_{DMPA}	R_{EDA}	NCO/OH	Temp 1	Temp 2	Tiempo de prepolimerización
1*	1,305	0,334	0,303	0,2404	1,60	60	60	200
2*	1,212	0,394	0,280	0,2321	1,50	50	50	240
3	1,835	0,414	0,221	0,221	1,58	60	60	160
4	1,494	0,253	0,269	0,414	1,90	60	50	185
5	1,393	0,513	0,408		1,09	60		
6**	1,751	0,398	0,354	0,247	1,30	50	50	200
7	1,476	0,570	0,350		1,10	60		
8	1,385	0,615	0,397		1,0	60		
9	1,625	0,511	0,299	0,249	1,20	60	60	170
10	1,435	0,291	0,392		1,50	60		
11	1,821	0,302	0,401	0,299	1,40	50	50	160
12	1,664	0,388	0,396		1,30	50		
13	1,475	0,296	0,261	0,546	1,80	60	50	215
14	1,724	0,299	0,402	0,2990	1,40	50	50	210
15	1,729	0,367	0,308	0,479	1,50	50	50	385
16	1,534	0,555	0,297	0,154	1,17	60	60	370
17	1,637	0,497	0,204	0,293	1,40	60	60	210
18	1,638	0,505	0,307	0,189	1,23	60	60	230
19	1,590	0,306	0,501	0,198	1,24	60	60	310
20	1,796	0,503	0,207	0,296	1,41	60	60	270
21	1,799	0,301	0,406	0,3123	1,4	60	60	165

*En las formulaciones 1 y 2 se empleó PPG de peso molecular 1000. Por falta de disponibilidad del equipo no fue posible medir los *MW*.

**El extensor de cadena en la formulación 6 fue butanodiol.

Tabla 3.8. Cantidades en gramos de los reactivos empleados para la síntesis de poliuretano y temperatura en cada etapa.

N°	NMP	TEA	% Catalizador	masa prepolimerización	% Neutralización	Temp 1	Temp 2	H ₂ O
1*	12,24	3	0,04	59,1	93	60	60	80
2*	11,51	3	0,05	65,1	86	50	50	80
3	11,20	2	0,00	40,0	107	60	60	50
4	12,32	2	0,06	50,0	124	60	50	61
5	20,26		0,03	47,2		60		
6**	13,14		0,04	58	113	50	50	53
7	14,76		0,05	50,0		60		
8	15,39		0,10	50,0		60		
9	11,96	2,5	0,08	45,6	110	60	60	63
10	30,00		0,00	40,0		60		
11	13,96	3,9	0,12	40,0	100	50	50	41
12	14,77		0,13	40,0		50		
13	22,43	2,0	0,10	28,5	96	60	50	50
14	16,25	3,6	0,10	37,6	102	50	50	50
15	17,71	3,6	0,04	48,7	99	50	50	50
16	14,88	2,9	0,04	49,4	98	60	60	50
17	17,06	2,1	0,12	48,0	98	60	60	50
18	11,73	2,8	0,12	57,3	100	60	60	50
19	18,80	4,5	0,014	57,1	100	60	60	50
20	8,77	2,1	0,086	56,7	100	60	60	50
21	13,00	2,5	0,11	51,0	148	60	60	63

*En las formulaciones 1 y 2 se empleó PPG de peso molecular 1000. Por falta de disponibilidad del equipo no fue posible medir los *MW*.

**El extensor de cadena en la formulación 6 fue butanodiol.

3.4.6. Seguimiento del avance de reacción durante la síntesis

En la Figura 3.9 se muestran los espectros de FTIR para muestras tomadas a distintos tiempos durante la síntesis del prepolímero. En este caso corresponden a la Formulación N° 5 presentada en la Tabla 3.7. En las mismas puede observarse que, a medida que el tiempo avanza, el área de la banda correspondiente al grupo NCO (2270 cm^{-1}) disminuye respecto del área de la banda comprendida entre 3080 y 2522 cm^{-1} (aporte de las uniones CH). También se observa que el pico de 3340 cm^{-1} crece. Esta banda corresponde a las uniones NH del grupo uretano, lo cual es otra prueba de que la reacción se está llevando a cabo. Consecuentemente el pico del grupo OH (3440 cm^{-1}) va desapareciendo cuanto mayor es el tiempo de reacción.

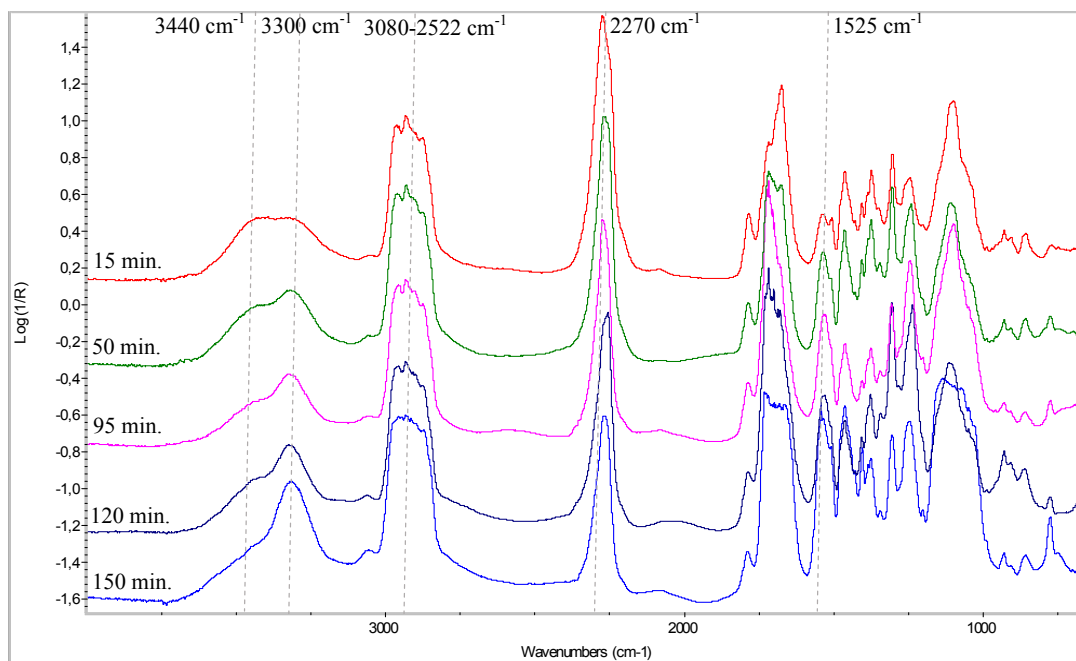


Figura 3.9. Espectros de infrarrojo de prepolímeros de poliuretano tomados a distintos tiempos de reacción (Formulación N° 5 en Tabla 3.7).

En la Figura 3.9 también se indica la banda correspondiente a las uniones NH y C-N (1525 cm^{-1}) del grupo uretano formado. Puede verse que ésta también aumenta con el tiempo como resultado de la reacción entre el isocianato y el alcohol.

De todos los espectros tomados a lo largo de la reacción y utilizando la curva de calibración presentada en la Figura 3.7 es posible determinar la conversión de los grupos isocianato durante la reacción. A título de ejemplo, en la Figura 3.10 se muestra la curva correspondiente a la Formulación N° 5 de la Tabla 3.7.

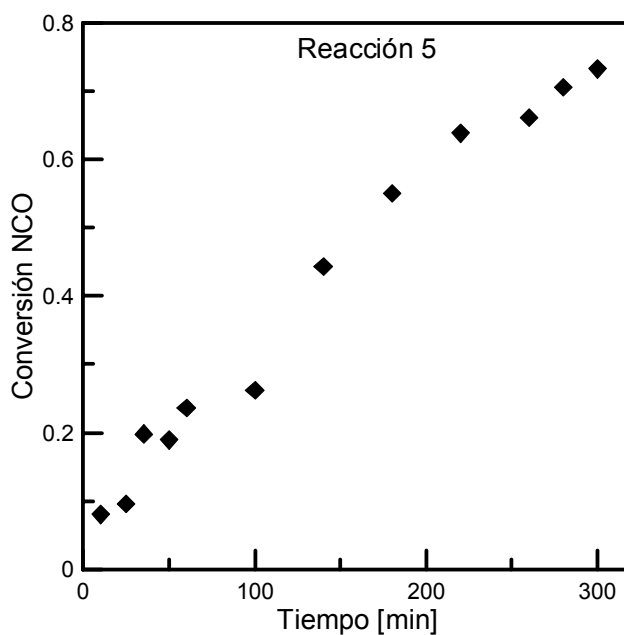


Figura 3.10. Conversión de Isocianato vs. Tiempo de reacción (Formulación N° 5 de la Tabla 3.7).

3.4.7. Determinación de pesos moleculares medios másicos

La naturaleza de copolímero de este material hace que, al comparar muestras, la diferente concentración de los distintos segmentos cause variación en el volumen de elusión de cadenas que poseen tamaños similares. Por ejemplo, una diferencia significativa en la concentración de segmentos duros (en particular diol de cadena corta con grupo polar) varía

el volumen hidrodinámico de dos cadenas que posean igual longitud. La cadena con mayor concentración de segmentos duros tendrá un volumen hidrodinámico mayor y en consecuencia se detectará un peso molecular mayor que para la otra cadena de similar tamaño pero con menor concentración de segmentos duros.

Pese a estas limitaciones, la técnica de SEC-IR ha sido utilizada en diferentes trabajos (Šebenik y Krajnc, 2007; Subramani *y col.*, 2003; Jhon *y col.*, 2001; Chambon *y col.*, 2005; Pérez-Limañana *y col.*, 2005). Teniendo en cuenta estos antecedentes se decidió emplear esta técnica para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros sintetizados.

En la Figura 3.11 se presentan los cromatogramas obtenidos a distintos tiempos de la reacción siguiendo la Formulación N° 5 de la Tabla 3.7. Los mismos corresponden a la etapa de prepolimerización del poliuretano. Además se presenta el cromatograma correspondiente a los reactivos (IPDI y PPG-400), mezclados en la proporción en que son empleados en la síntesis. En este caso se supone que aún no ocurrió reacción entre ellos. El cromatograma correspondiente permitió interpretar a qué se debían los “hombros” que aparecían a tiempos grandes de reacción.

A medida que avanza el tiempo de reacción se observa la desaparición de los reactivos y que la altura máxima de los picos correspondientes al polímero se va desplazando hacia menores tiempos de retención, lo que implica un aumento en el peso molecular. Además, en la curva correspondiente a los 140 min se observa la aparición de un “hombro” lo que indica la presencia de otro polímero que continúa creciendo mientras disminuye el primer pico de polímero observado. Resultados similares fueron presentados en otros trabajos (Eceiza *y col.*, 2001; Heintz *y col.*, 2003; Šebenik *y col.*, 2007). Šebenik *y col.* (2007), donde los autores explican que la naturaleza multimodal de las curvas puede deberse a que se están produciendo prepolímeros que contienen cadenas con grupos NCO terminales con uno, dos y tres segmentos de polioliol. Por otro lado, Heintz *y col.* (2003) combinan la técnica de SEC con

MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight*) arribando a una conclusión similar. En este caso, los resultados pueden considerarse más precisos ya que mediante esta técnica combinada pueden determinarse pesos moleculares absolutos y distribuciones de los polímeros mencionados.

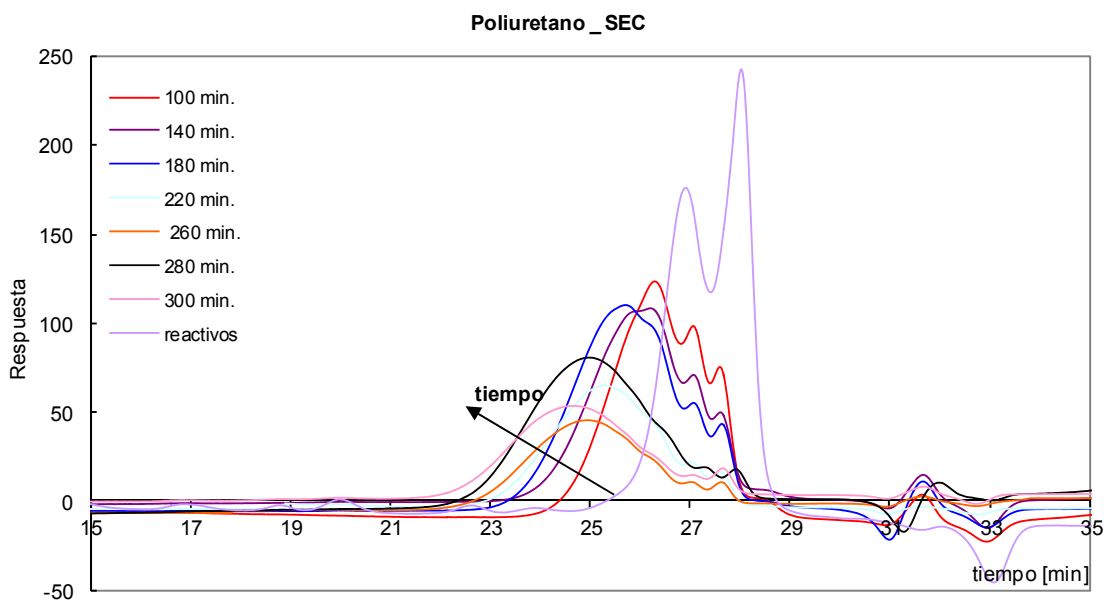


Figura 3.11. Cromatogramas a distintos tiempos de la polimerización (Formulación N° 5 de la Tabla 3.7).

En nuestras muestras además de observar la distribución de pesos moleculares del polímero sintetizado, observamos los picos correspondientes a los reactivos sin reaccionar, ya que los mismos no pueden ser separados eficientemente por las columnas utilizadas. En los trabajos mencionados anteriormente no se tiene en cuenta el diisocianato para la determinación del peso molecular, dado que éste es bien separado por las columnas que emplean. En nuestro caso se consideró conveniente estudiar en qué proporción interfiere en la determinación del peso molecular medio másico. Para ello se realizó la deconvolución de las curvas obtenidas por SEC de varias muestras para restar el pico correspondiente al IPDI.

Siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D 3593-80 se determinó el peso molecular para dos curvas, la original y aquella a la que se le restó el pico correspondiente a IPDI. En todas las muestras analizadas se obtuvieron diferencias entre los pesos moleculares determinados para ambas curvas menores al 4% (es menor el peso molecular obtenido de la curva original). Este valor se encuentra dentro de error de determinación del método. Por esta razón se decidió tomar los datos directamente obtenidos del SEC.

En la Figura 3.12 se muestra una curva de pesos moleculares medios máxicos vs tiempo de reacción, para los datos correspondientes a la Formulación N° 5 de la Tabla 3.7.

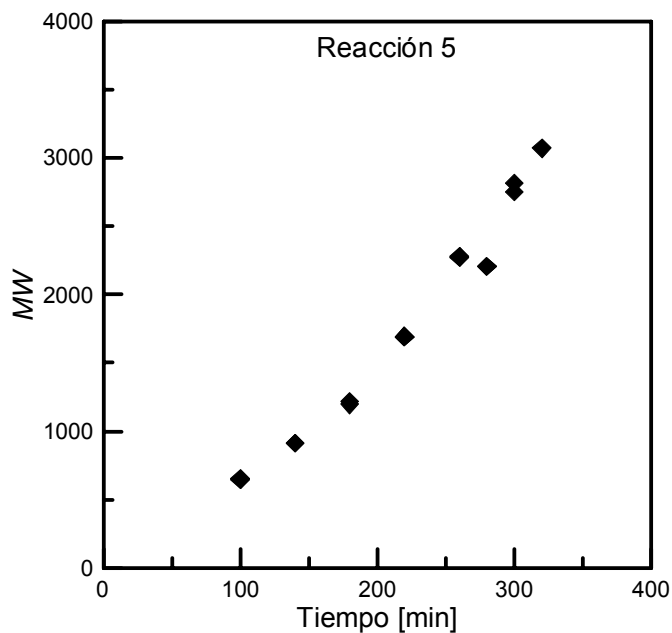


Figura 3.12. Peso molecular promedio en peso (Formulación N° 5 de la Tabla 3.7).

En todas las reacciones se procedió del mismo modo, determinando cómo varían las conversiones y el peso molecular medio máximo con el tiempo de reacción. En las Tablas A.1 a A.19 se presentan los resultados del seguimiento de conversión y peso molecular promedio en peso en todas las reacciones realizadas para las que se pudo medir MW (formulaciones 3 a 21). La línea de trazos en algunas de las tablas separa las regiones de prepolimerización y

extensión. Los datos obtenidos permitieron validar el modelo presentado en el Capítulo II. Los resultados y las comparaciones se presentan en el siguiente capítulo.

3.5. Bibliografía

ASTM D2572, “Standard Test Method for Isocyanate Group in Urethane Material or Prepolymers”, (2003).

ASTM D3593-80, “Standard Test Methods for Molecular weight averages and molecular weight distribution of certain polymer by liquid size-exclusion chromatography (gel permeation chromatography-GPC) using universal calibration”, (1986).

ASTM D4274-05, “Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Number of Polyols”, (2005).

Billmeyer F., *Textbook of polymer science*. Wiley-Interscience Publication (1984).

Brandrup J. y E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers (1966).

Burel F., A. Feldman y C. Bunel, *Hydrogenated hydroxy-functionalized polyisoprene (HTPI) and isocyanurate of isophorone (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy*, *Polymer*: 46, 15–25 (2005).

Cateto C. A., M. F. Barreiro y A. E. Rodrigues, *Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR*, *Industrial Crops and Products*: 27, 168–174 (2008).

Chambon P., E. Cloutet, H. Cramail, T. Tassaing y M. Besnard, *Synthesis of core-shell polyurethane-polydimethylsiloxane particles in cyclohexane and in supercritical carbon dioxide used as dispersant media: a comparative investigation*, *Polymer*: 46, 1057–1066 (2005).

Cordeiro, N., M. Belgacem y A. Gandini, C. Neto, *Urethanes and polyurethanes from suberin*, *Industrial Crops and Products*: 6, 163–167 (1997).

- Eceiza A., K. de la Caba, V. Gascón, M. Corcuera e I. Mondragon, *The influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics with tolyl isocyanate*, *European Polymer Journal*: 37, 1685–1693 (2001).
- Echeverría M., P. Peruzzo, O. Pardini y J. Amalvy, *Determinación de isocianato mediante ATR-FTIR y su aplicación en la síntesis de poliuretano*, XXVI Congreso Argentino de Química (2006).
- Grubisic Z., P. Rempp y H. Benoit, *A universal calibration for gel permeation chromatography*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*: 5, 753–759 (1967).
- Heintz A., D. Duffy y S. Hsu, *Effects of reaction temperature on the formation of polyurethane prepolymer structures*, *Macromolecules*: 36, 2695–2704 (2003).
- Jhon Y., I. Cheong y J. Kim, *Chain extension study of aqueous polyurethane dispersion*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*: 179, 71–78 (2001).
- Lee H-T., S-Y. Wu y R-J. Jeng, *Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*: 276, 176–185 (2006).
- Melchioris M., M. Sonntag, C. Kobusch y E. Jürgens, *Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings*, *Progress in Organic Coatings*: 40, 99–109 (2000).
- Munk P., *Introduction to macromolecular science*, Jhon Wiley, New York (1989).
- Noble K-L, *Waterborne polyurethanes*, *Progress in Organic Coatings*: 32, 131–136 (1997).
- Pérez-Limiñana M. A., F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, A. C. Orgilés-Barceló y J. M. Martín-Martínez, *Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing*

different amounts of ionic groups, International Journal of Adhesion & Adhesives: 25, 507–517 (2005).

Šebenik U. y M. Krajnc, *Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers*, International Journal of Adhesion & Adhesives. 27, 527–535 (2007).

Subramani S., Y.-J. Park, Y.-S. Lee y J.-H. Kim, *New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate*, Progress in Organic Coatings: 48, 71–79 (2003).

Wicks Jr. Z. W., D. A. Wicks y J. W. Rosthauser, *Two package waterborne urethane systems*, Progress in Organic Coatings: 44, 161–183 (2002).

Yang J., Z. Wang, Z. Zeng y Y. Chen, *Chain-Extended Polyurethane–Acrylate Ionomer for UV-Curable Waterborne Coatings*, Journal of Applied Polymer Science: 84, 1818–1831 (2002).

CAPÍTULO 4

Validación del modelo desarrollado

CAPÍTULO 4: Validación del modelo desarrollado

4.1. Metodología de ajuste

En numerosos artículos científicos se han reportado diversas formulaciones de poliuretanos y las propiedades finales obtenidas a partir de ellas. Sin embargo, son pocos los trabajos que estudian la cinética de la reacción (Eceiza *y col.*, 2001, Vivaldo-Lima *y col.* 2002, Verhoeven *y col.*, 2006). Desafortunadamente en ninguno de ellos se reportaron constantes cinéticas para el sistema de reacción estudiado en este trabajo de tesis. Por esta razón se decidió emplear datos experimentales propios tanto para determinar las constantes cinéticas como para validar el modelo desarrollado.

En el Capítulo 2, Tabla 2.2, se presentaron las reacciones factibles para el sistema estudiado, cuyas constantes cinéticas serán estimadas en esta sección. Las constantes correspondientes a la reacción del isocianato con el poliol (K_{AB}) y del isocianato con el diol con grupo polar (K_{AC}) se consideraron independientes entre sí, mientras que las correspondientes a las reacciones secundarias de formación de alofanato (K_{AE1} , K_{AE2} , K_{AE3}) se asumieron idénticas entre sí.

Para la primera etapa de polimerización (prepolimerización), se estimaron las constantes K_{AB} y K_{AC} así como un factor R que permite calcular K_{AE1} , K_{AE2} y K_{AE3} como múltiplos de K_{AB} (esto es, $R \times K_{AB}$).

Como se mencionó en el Capítulo 3, los reactivos utilizados en la etapa de prepolimerización fueron: diisocianato de isoforona (IPDI o A), poli(propileno)glicol (PPG o B) y ácido dimetilol propiónico (DMPA o C).

Las variables a ajustar se expresaron en términos de parámetros de orden de magnitud similar ($X(1)$, $X(2)$ y $X(3)$), lo que facilitó el proceso de estimación. Las expresiones empleadas fueron:

$$\begin{aligned}K_{AB} &= 10^{X(1)} \\K_{AC} &= 10^{X(2)} \\R &= X(3) \times 10^{-3}\end{aligned}\tag{4.1}$$

La estimación de parámetros se realizó utilizando la rutina DBCLSF implementada en FORTRAN en el paquete IMSL, que permite resolver problemas de cuadrados mínimos no lineales mediante un método modificado de Levenberg-Marquardt y un Jacobiano calculado por diferencias finitas. Se emplearon los criterios de convergencia implementados por defecto en la mencionada rutina.

Para hallar los parámetros óptimos se utilizaron cinco criterios de búsqueda. Estos criterios surgieron como alternativas de selección de los datos experimentales involucrados en cada búsqueda y la forma de compararlos con los calculados. En cada uno se varió la función objetivo incluyendo información sobre la conversión y/o el peso molecular promedio en peso (MW). En algunos de los criterios ensayados se utilizó una sola de dichas variables, preservando la otra para verificar la capacidad predictiva del modelo. Otros criterios surgieron a partir de conclusiones obtenidas de los resultados de uno o más criterios previamente empleados. En base a un análisis global de los resultados, se propuso el conjunto más apropiado de constantes cinéticas y factor R que permitiera describir los datos experimentales.

Los criterios empleados para la optimización fueron:

- a. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de conversión vs. tiempo y los datos calculados.

- b. Maximizar el coeficiente de determinación, R^2 , empleando los datos de conversión vs. tiempo.
- c. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de conversión y MW vs. tiempo y los datos calculados.
- d. Maximizar R^2 empleando los datos experimentales de conversión y MW vs. tiempo.
- e. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de MW vs. conversión y los datos calculados.

Se estimaron dos conjuntos de constantes, uno para cada temperatura de síntesis (50°C y 60°C).

4.2. Ajuste de las constantes cinéticas a 60°C

Para el ajuste de las constantes a 60°C se emplearon los datos experimentales de tres de las reacciones realizadas, las cuales comprenden un rango de condiciones iniciales amplio que incluye prácticamente al de todas las reacciones realizadas a esta temperatura. Las formulaciones empleadas en todos los criterios se indican en la Tabla 4.1. Todas las condiciones de síntesis, los datos experimentales de conversión y MW obtenidos con cada una de ellas se detallaron oportunamente en el Capítulo 3.

Tabla 4.1. Formulaciones empleadas para el ajuste a 60°C.

Formulación	[NCO]	R_{PPG}	R_{DMPA}	[NCO]/[OH]
7	1,476	0,570	0,350	1,10
13	1,475	0,296	0,261	1,80
19	1,590	0,306	0,501	1,24

donde

[X] = concentración de X en mol/l

$$R_{PPG} = [\text{PPG}]/[\text{IPDI}]$$

$$R_{DMPA} = [\text{DMPA}]/[\text{IPDI}]$$

En las siguientes secciones se describen los resultados obtenidos con cada uno de los criterios de optimización.

4.2.1. Criterio a. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de conversión vs. tiempo y los datos calculados

En este caso se emplearon los datos experimentales de conversión vs. tiempo. La función objetivo fue

$$F_{obj}^a = \min_{X \in R^3} \sum_{f=1}^N \sum_{t=0}^{t_i} \left| \alpha_{f,t}^{exp} - \alpha_{f,t}^{cal}(X(1), X(2), X(3)) \right|$$

s.t.

$$\begin{aligned} -8 &\leq X(1) \leq 3 \\ -8 &\leq X(2) \leq 3 \\ 0,001 &\leq X(3) \leq 100 \end{aligned} \tag{4.2}$$

donde $\alpha_{f,t}^{exp}$ es la conversión de isocianato determinada experimentalmente para la formulación f y en el tiempo t , $\alpha_{f,t}^{cal}(X(1), X(2), X(3))$ es la conversión de isocianato calculada mediante el modelo para la formulación f y en el tiempo t , N es el número de formulaciones incluido en el ajuste y t_i es el tiempo final para cada reacción.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos para distintas condiciones iniciales de las variables ajustadas. Los valores de R^2_{conv} , R^2_{MW} y los errores porcentuales para conversión ($\text{Err}\%_{Conv}$) y para MW ($\text{Err}\%_{MW}$) se calcularon empleando las Ecuaciones 4.3a a 4.4b. En ellas M_j es el número de mediciones experimentales logradas con la formulación j .

$$R^2_{MW} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} (MW_{i,j}^{exp} - \overline{MW}^{exp})^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} (MW_{i,j}^{exp} - MW_{i,j}^{cal})^2}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} (MW_{i,j}^{exp} - \overline{MW}^{exp})^2} \quad (4.3a)$$

$$\text{donde } \overline{MW}^{exp} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} MW_{i,j}^{exp}}{\sum_{j=1}^N M_j}$$

$$R^2_{Conv} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} (\alpha_{i,j}^{exp} - \overline{\alpha}^{exp})^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} (\alpha_{i,j}^{exp} - \alpha_{i,j}^{cal})^2}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} (\alpha_{i,j}^{exp} - \overline{\alpha}^{exp})^2} \quad (4.3b)$$

$$\text{donde } \overline{\alpha}^{exp} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \alpha_{i,j}^{exp}}{\sum_{j=1}^N M_j}$$

$$Err\%_{MW} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \frac{|MW_{i,j}^{exp} - MW_{i,j}^{cal}|}{MW_{i,j}^{exp}}}{\sum_{j=1}^N M_j} \quad (4.4a)$$

$$Err\%_{Conv} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \frac{|\alpha_{i,j}^{exp} - \alpha_{i,j}^{cal}|}{\alpha_{i,j}^{exp}}}{\sum_{j=1}^N M_j} \quad (4.4b)$$

En las primeras nueve optimizaciones, el valor de $X(3)$ obtenido coincidió con el límite superior impuesto. Cuando se aumentó dicho límite superior, en las optimizaciones 8 a 12, mejoró la función objetivo (F_{obj}^a). En la Ecuación 4.2 se cambió el límite superior de $X(3)$ primero a 1000 (optimizaciones 8 y 9) y luego a 5000 (optimizaciones de 10 a 12) para garantizar la obtención de la mejor función objetivo posible.

Tabla 4.2. Criterio a. Resultados obtenidos para optimizaciones bajo distintas condiciones iniciales.

Condiciones Iniciales				Resultados							
N°	X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	F_{obj}^a	R_{conv}^2	R_{MW}^2	Err% Conv	Err% MW
1	-2	-2	20	-2,8275	-2,5378	100	0,9666	0,9238	0,6653	14,02	15,90
2	-5	-5	20	-2,8275	-2,5378	100	"	"	"	"	"
3	-10	-10	20	-8,0000	-8,0000	100	8,7093	-4,2477	-1,1796	100	52,17
4	-2	-2	0,01	-2,8275	-2,5378	100	0,9666	0,9238	0,6653	14,02	15,90
5	-2	-2	0,001	-2,8275	-2,5378	100	"	"	"	"	"
6	-5	-5	0,001	-2,8275	-2,5378	100	"	"	"	"	"
7	-2	-5	0,001	-2,8275	-2,5378	100	"	"	"	"	"
8	-2	-2	0,01	-3,0087	-2,5726	1000	0,8653	0,9381	0,7131	13,51	15,11
9	-5	-5	0,001	-3,0087	-2,5726	1000	"	"	"	"	"
10	-5	-5	0,001	-3,0466	-2,5762	1299,69	0,8569	0,9384	0,1360	13,52	19,17
11	-2	-2	0,01	-3,0466	-2,5762	1299,69	"	"	"	"	"
12	-2	-2	20	-3,0466	-2,5762	1299,69	"	"	"	"	"

En la Tabla 4.2 se indican con comillas los valores que son idénticos a los de la fila anterior. Como puede observarse, partiendo de 12 conjuntos $\{X(1), X(2), X(3)\}$ diferentes, se llegó a 4 óptimos locales. De ellos, se eligió el que presentó el menor valor de la función objetivo, el que se indica con negritas en la tabla y que fue obtenido en la iteración 183 del optimizador. Con los valores $\{X(1), X(2), X(3)\}$ correspondientes a ese óptimo se calcularon las constantes cinéticas y el factor R indicados en la Tabla 4.3. Estos valores se emplearon para simular los pesos moleculares promedio en peso (MW) de las reacciones de síntesis 7, 13 y 19. Los resultados se grafican a continuación.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas y R obtenidos en el criterio a

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$8,98 \times 10^{-4}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$2,65 \times 10^{-3}$
R	1,299

En la Figura 4.1 se muestra que los datos de conversión calculados se corresponden muy bien con los datos experimentales ($y=x$). Esto se refleja además en el valor de $R^2_{conv}=0,938$ mostrado en la Tabla 4.2.

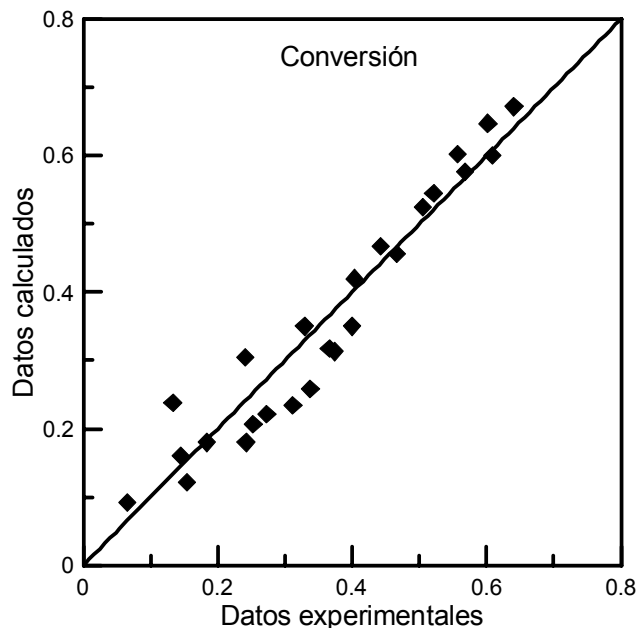


Figura 4.1. Criterio a. Datos de conversión calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

En las siguientes figuras se muestran los resultados calculados para cada una de las formulaciones empleadas en la optimización comparados con los datos experimentales en función del tiempo.

Los datos experimentales de conversión se representan con barras de error del 5%, que es la diferencia promedio encontrada entre la determinación de conversión mediante FT-IR y titulación. Puede observarse que las predicciones son muy buenas.

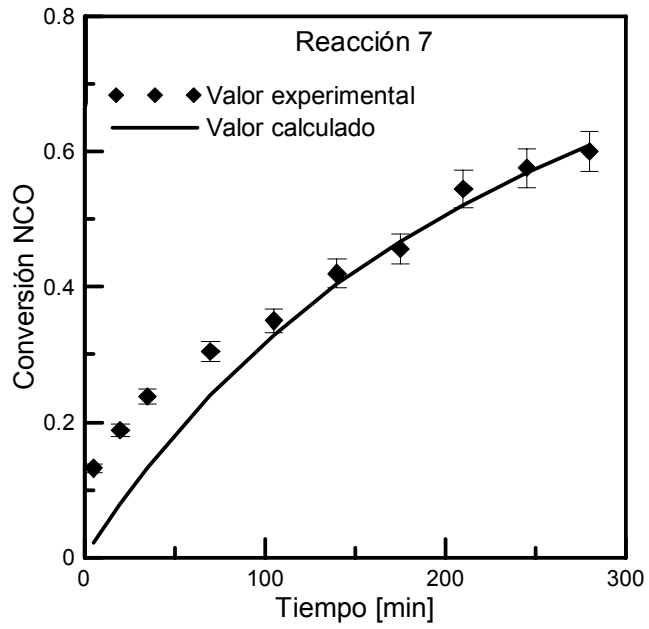


Figura 4.2. Criterio a. Conversión vs. tiempo, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

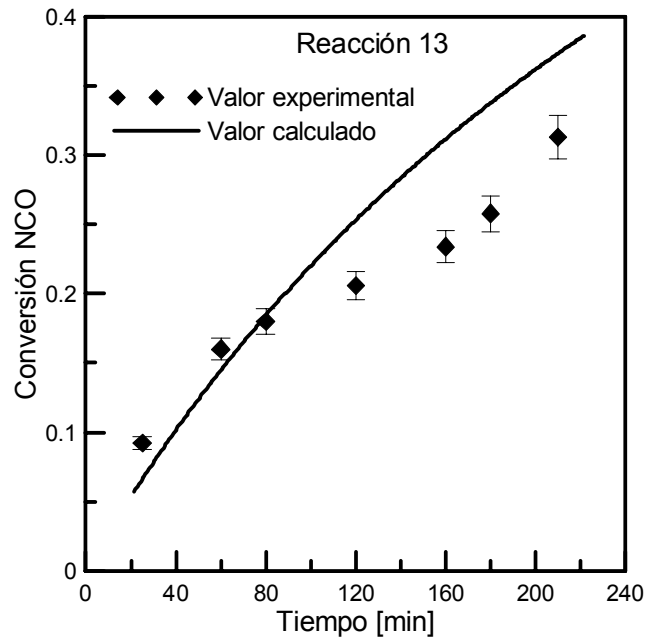


Figura 4.3. Criterio a. Conversión vs. tiempo, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

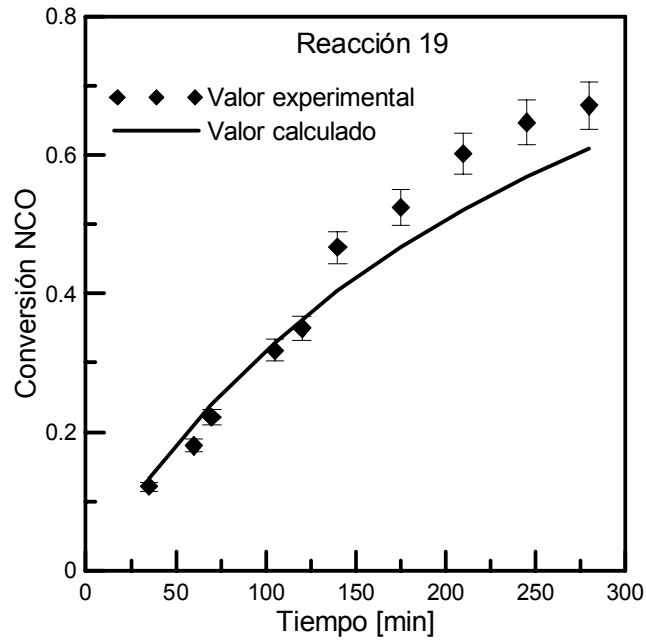


Figura 4.4. Criterio a. Conversión vs. tiempo, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

Usando valores de las constantes reportados en la Tabla 4.3 también se simularon los MW . Los resultados se presentan en las Figuras 4.5 a 4.8.

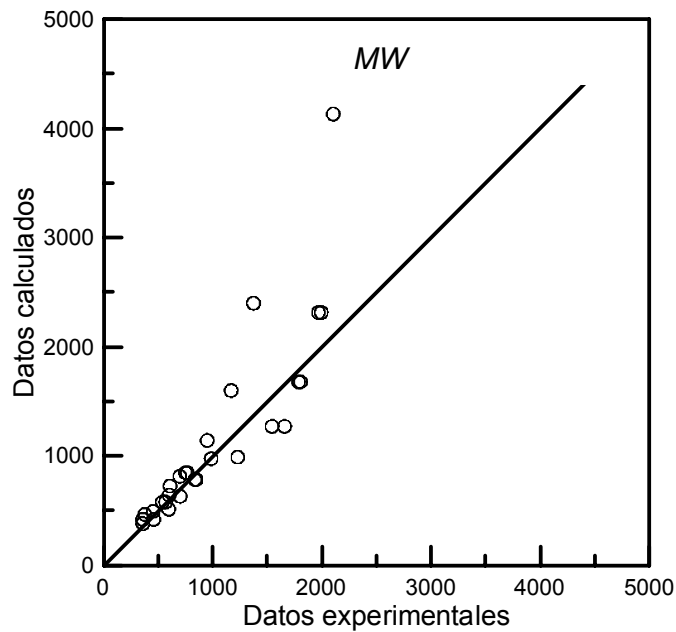


Figura 4.5. Criterio a. Datos de MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

Es evidente en la Figura 4.5 que las predicciones de MW no son tan buenas como las de conversión. Puede verse que a mayores pesos moleculares las desviaciones son mayores. Para este conjunto de datos el valor de R^2_{MW} es 0,136, un valor bajo acorde con la pobre calidad del ajuste global. Las Figuras 4.6 a 4.8 presentan los resultados de las predicciones de MW vs. tiempo para cada una de las reacciones simuladas.

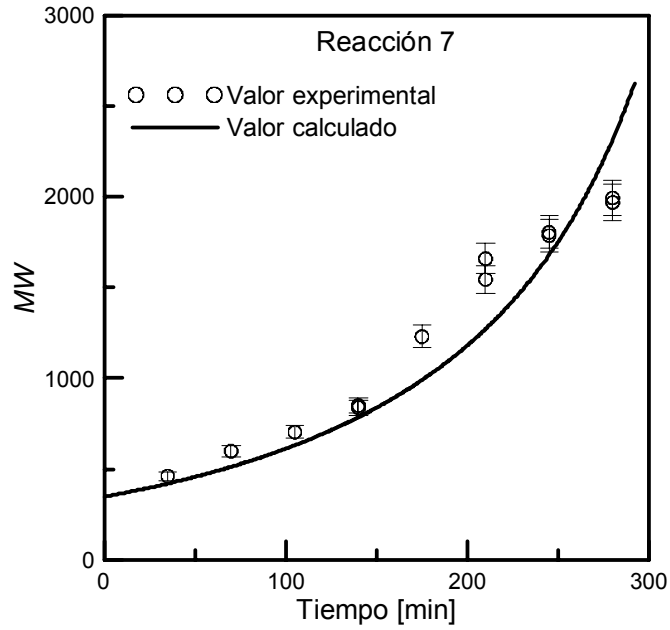


Figura 4.6. Criterio a. MW vs. tiempo, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

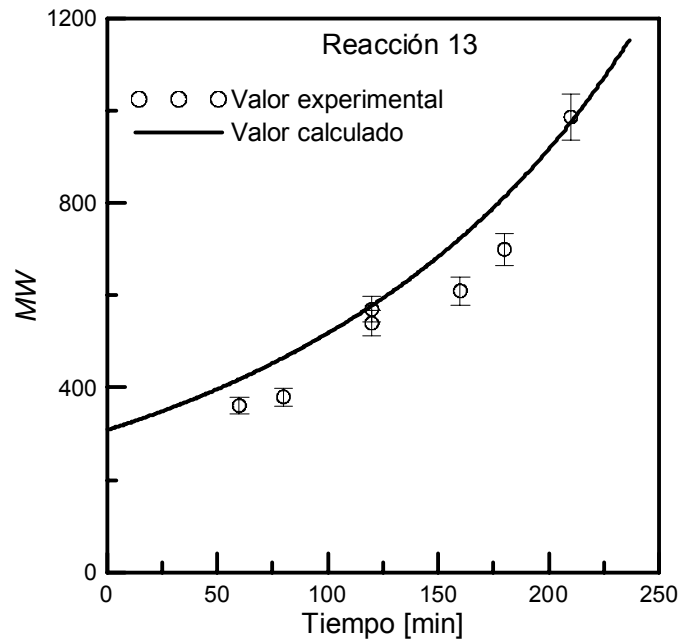


Figura 4.7. Criterio a. MW vs. tiempo, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

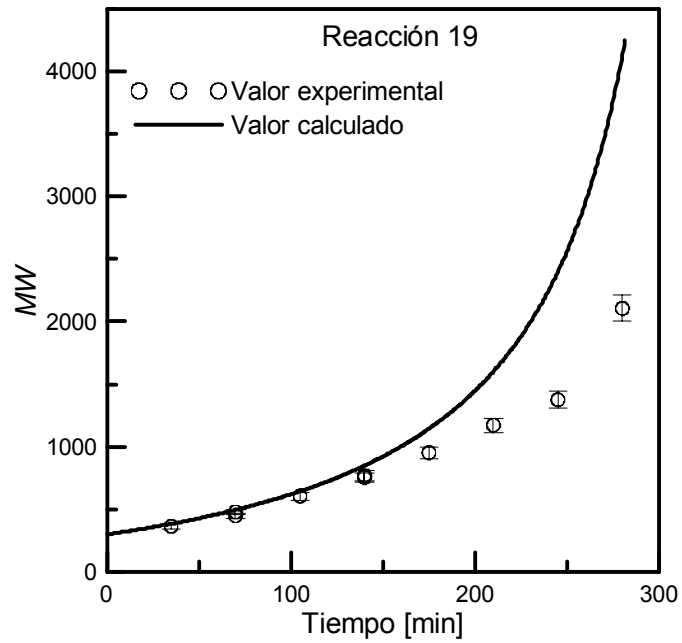


Figura 4.8. Criterio a. MW vs. tiempo, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.3).

Se observa que si bien el ajuste de los datos de conversión es muy bueno, las predicciones de los MW no lo son tanto, particularmente para la reacción 19. Si se vuelven a estudiar los óptimos locales de la Tabla 4.2, se encuentra que el óptimo del renglón 8 presenta el máximo valor de R^2_{MW} en valores de R^2_{conv} y $F_{objetivo}$, apenas diferentes de los que caracterizan al óptimo del renglón 10. Esto indica que es posible encontrar una mejor aproximación para MW , sin resignar significativamente el valor de la función objetivo ni el ajuste en conversión. Estos resultados indican que los datos de MW también deberían ser parte del ajuste, lo que derivó en el criterio c , que se describe más adelante.

Para desarrollar tanto una mejor comprensión de este problema de optimización como un mejor criterio de selección del conjunto de constantes cinéticas, se graficó la evolución de las $X(i)$, $i=1\dots3$ y de la diferencia cuadrática $SS = \sum (\alpha_t^{exp} - \alpha_t^{cal})^2$ en las sucesivas iteraciones correspondientes al renglón 11 de la Tabla 4.2.

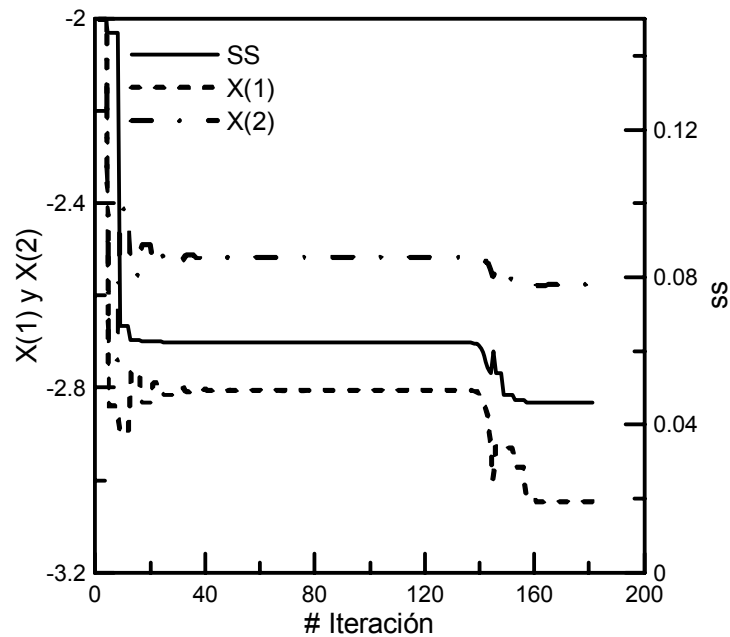


Figura 4.9. Criterio a . SS , $X(1)$ y $X(2)$ vs. número de iteración.

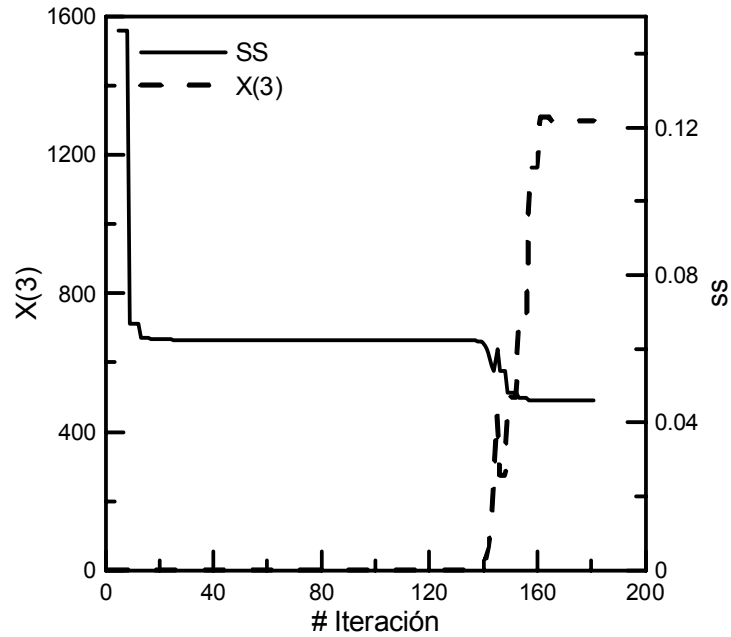


Figura 4.10. Criterio a. SS y X(3) vs. número de iteración.

Puede observarse en las Figuras 4.9 y 4.10 que a partir de la iteración 150 el valor de SS varía muy poco. Esta tendencia se ratifica en la Tabla 4.4, donde se explicitan los valores obtenidos en las iteraciones 153 y 160. A los efectos de la claridad del análisis se los identifica respectivamente como optimización 11a y 11b, aunque estrictamente corresponden a resultados intermedios de la optimización correspondiente al renglón 11 mostrada en la Tabla 4.2. En la Tabla 4.4 se observa que en la optimización 11b mejora R^2_{MW} sin resignar demasiado el valor de la función objetivo, basada sólo en datos de conversión.

Tabla 4.4. Resultados obtenidos para las iteraciones 153 (11a) y 160 (11b) de la optimización 11.

Condiciones Iniciales				Resultados							
Nº	X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	F_{obj}^a	R^2_{conv}	R^2_{MW}	Err% Conv	Err% MW
11a	-2	-2	0,01	-3,0406	-2,5789	1164,17	0,8700	0,9380	0,5896	13,45	16,06
11b	-5	-5	0,01	-2,9718	-2,5685	726,50	0,8797	0,9371	0,8931	13,48	12,36

En las Figuras 4.11 y 4.12 se grafican los resultados de MW y conversión para la optimización 11b. Se puede destacar la mejora en la aproximación de los valores de MW calculados mostrados en la Figura 4.11 respecto de los presentados en la Figura 4.5. La mejora es evidente si se considera el aumento del valor de R^2_{MW} , de 0,136 a 0,893. En la Figura 4.12 se muestra que los valores de conversión calculados siguen siendo muy cercanos a los experimentales, obteniéndose un $R^2_{conv} = 0,937$. Este valor es solamente un 0,14% menor que el mejor óptimo local encontrado anteriormente (renglón 10 de la Tabla 4.2).

El conjunto de constantes cinéticas y R obtenidos para la optimización 11b se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Constantes cinéticas y R obtenidos para la optimización 11b.

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,07 \times 10^{-3}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$2,70 \times 10^{-3}$
R	0,727

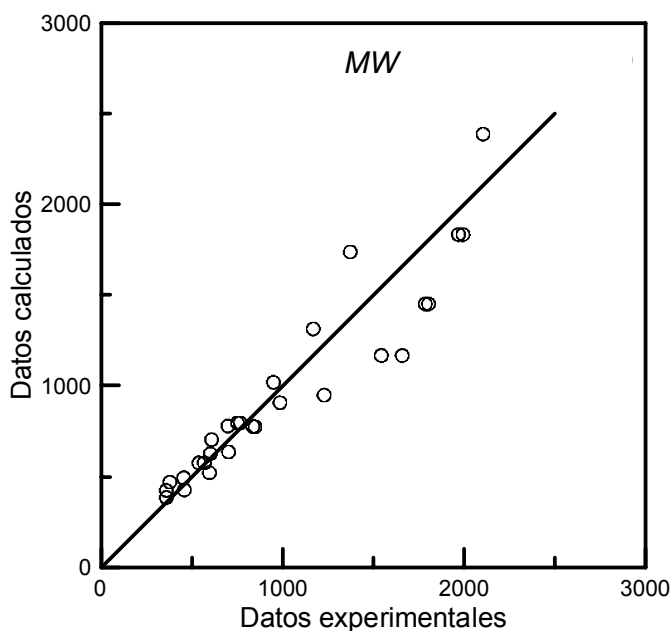


Figura 4.11. Criterio a, optimización 11b. Datos de MW calculados y experimentales, para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.5).

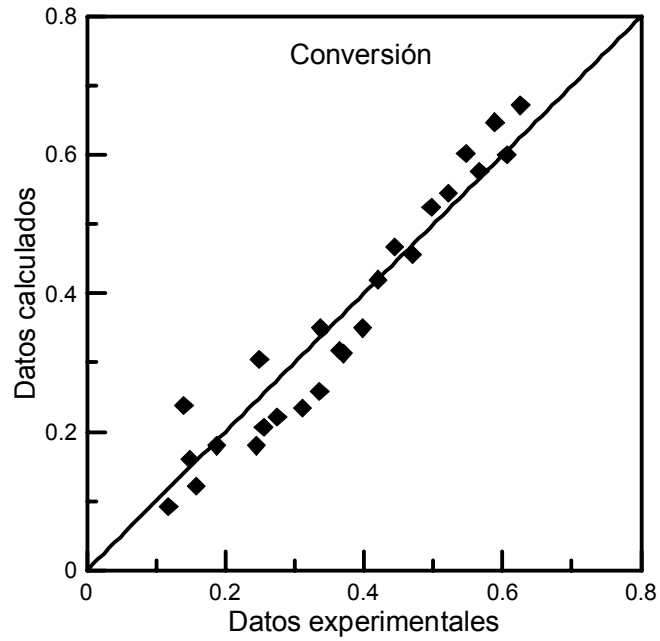


Figura 4.12. Criterio a, optimización 11b. Datos de conversión calculados y experimentales, para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.5).

Los resultados de conversión son prácticamente idénticos a los mostrados en las Figuras 4.2 a 4.4. Los cambios más significativos se presentan en las curvas de MW , que se muestran en las Figuras 4.13 a 4.15, fundamentalmente para la reacción 19 (Figura 4.15).

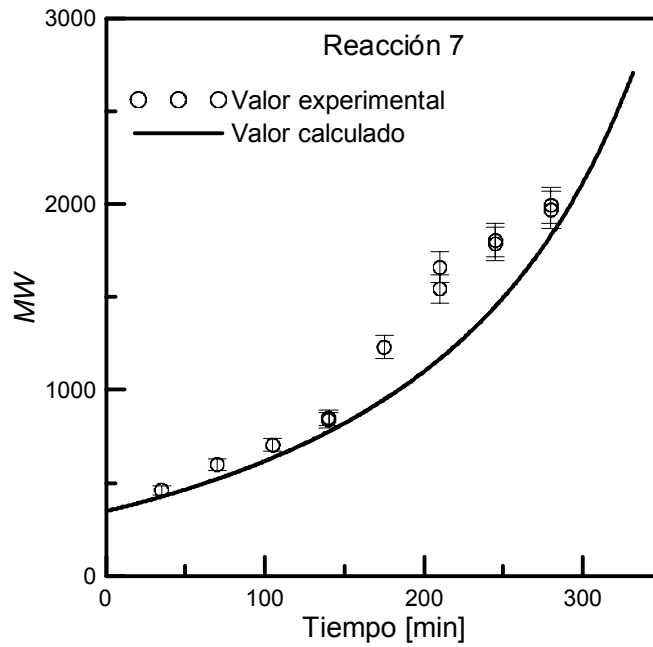


Figura 4.13. Criterio a, optimización 11b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.5).

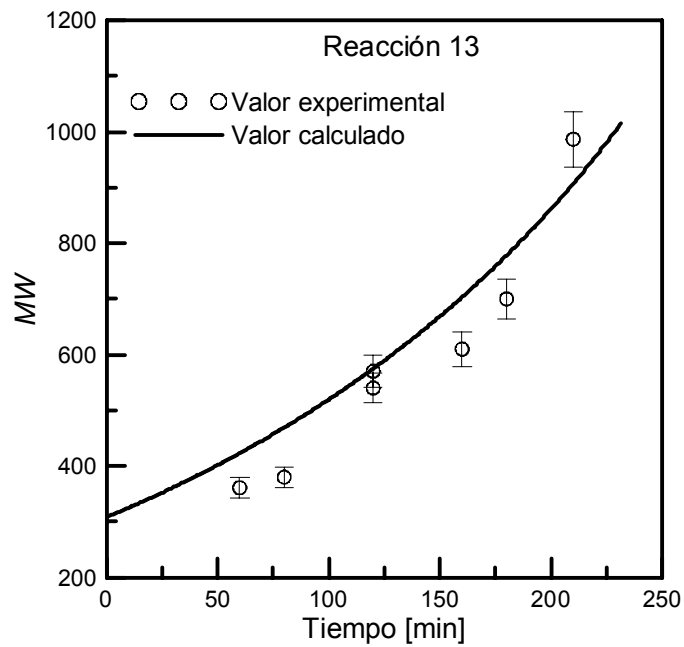


Figura 4.14. Criterio a, optimización 11b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.5).

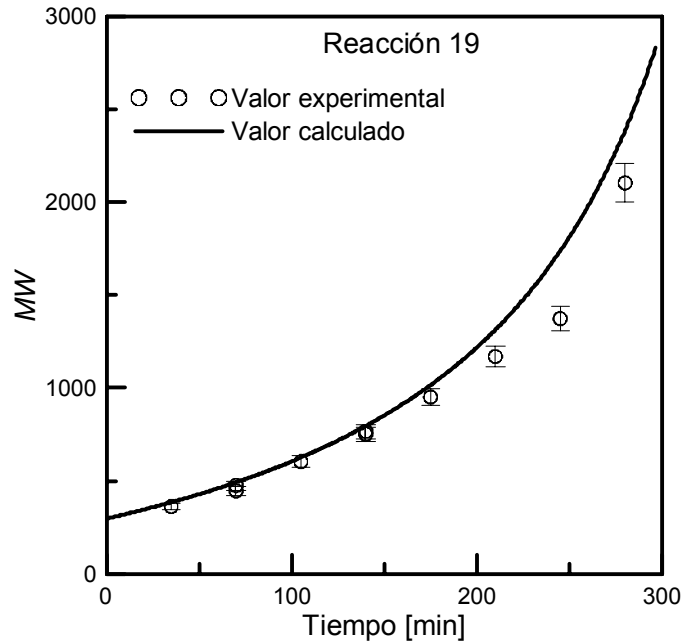


Figura 4.15. Criterio **a**, optimización 11b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.5).

Los resultados presentados muestran que el criterio **a** permite obtener un conjunto de constantes que predice aceptablemente la conversión, pero no necesariamente el peso molecular. La discusión posterior indica que es posible mejorar el ajuste de MW casi sin resignar calidad en el ajuste de conversión, lo que sugiere que la conversión es menos sensible a los valores de las constantes de velocidad de reacción que MW . En consecuencia, debería intentarse hacer un ajuste que considere simultáneamente los datos de conversión y de peso molecular. Esto se lleva a cabo en los criterios **c** y **d** descritos más adelante.

4.2.2. Criterio b. Aproximar R^2 , coeficiente de determinación, al valor uno empleando los datos de conversión vs. tiempo

Este criterio se originó como una forma alternativa de función objetivo respecto de la utilizada en el criterio **a**, conservando a la conversión como única variable ajustada. El hecho de todavía no incluir MW en la estimación de los parámetros hace

que los datos de MW puedan usarse para evaluar la capacidad predictiva del modelo y no ser simplemente datos ajustados. En este caso se decidió definir la función objetivo a través del coeficiente de determinación R^2 , el cual mide la proporción de la variación de los datos captada por el modelo.

$$\begin{aligned}
 F_{obj}^b &= \min_{X \in \mathbb{R}^3} 1 - R_{conv}^2(X(1), X(2), X(3)) \\
 s.t. & \\
 & -8 \leq X(1) \leq 3 \\
 & -8 \leq X(2) \leq 3 \\
 & 0,001 \leq X(3) \leq 5000
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Al igual que en la sección anterior se realizaron diferentes optimizaciones considerando distintas condiciones iniciales, obteniendo para cada una de ellas una solución diferente que corresponde a un mínimo local. La selección del conjunto de constantes cinéticas y factor R a utilizar en la simulación se realizó teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Tabla 4.6. Se observa que la optimización 6 llevó a la menor función objetivo. Sin embargo, el bajo valor de R_{MW}^2 para dicha condición indica que la predicción de MW será pobre. En cambio, la optimización 7 lleva a un valor de función objetivo idéntico en las primeras dos cifras decimales al de la condición anterior y a un mayor valor de R_{MW}^2 . Lo mismo ocurre con la optimización 4. Consecuentemente los errores porcentuales de la predicción de los pesos moleculares son más bajos. Dada la sensibilidad de estos resultados, se concluye, como en el criterio **a**, que es aconsejable incluir los datos de pesos moleculares en el ajuste.

A los efectos ilustrativos, se muestran en las Figuras 4.16 a 4.23 los resultados obtenidos con las constantes cinéticas y R resultantes de la optimización 7, la cual presenta el menor error en los pesos moleculares. Los valores mencionados se muestran en la Tabla 4.7. Se debe aclarar que con el mejor mínimo local encontrado (optimización 6) los perfiles de conversión obtenidos son idénticos a los que se

muestran en las Figuras 4.16 a 4.19 y los de los pesos moleculares presentan mayor error que los mostrados en las Figuras 4.20 a 4.23.

Tabla 4.6. Criterio **b**. Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales.

Condiciones Iniciales				Resultados								
N°	X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	F_{obj}^b	R^2_{conv}	R^2_{MW}	Err% Conv	Err% MW	
1	-2	-2	0,001	-2,8072	-2,5189	10,325	0,0829	0,9171	0,5569	14,57	17,59	
2	-5	-5	0,001	-2,7831	-2,4424	0,001	0,0985	0,9015	0,6270	17,30	1910	
3	-2	-2	10	-2,8123	-2,5262	0,001	0,0843	0,9157	0,5244	14,27	18,07	
4	-2.9718	-2.5685	726,5	-2,9679	-2,5684	734,050	0,0628	0,9372	0,8884	13,51	12,61	
5	-3	-3	100	-2,8123	-2,5262	0,001	0,0843	0,9157	0,5244	14,27	18,07	
6	-3	-3	1000	-3,0234	-2,5737	1108,378	0,0617	0,9383	0,5655	13,52	16,48	
7	-3	-2	1000	-2,9203	-2,5630	482,594	0,0650	0,9350	0,8939	13,51	11,50	
8	-3	-2	500	-2,8217	-2,5336	75,756	0,0777	0,9223	0,6404	14,16	16,31	

Tabla 4.7. Constantes cinéticas y R obtenidos con la optimización 7.

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,20 \times 10^{-3}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$2,74 \times 10^{-3}$
R	0,483

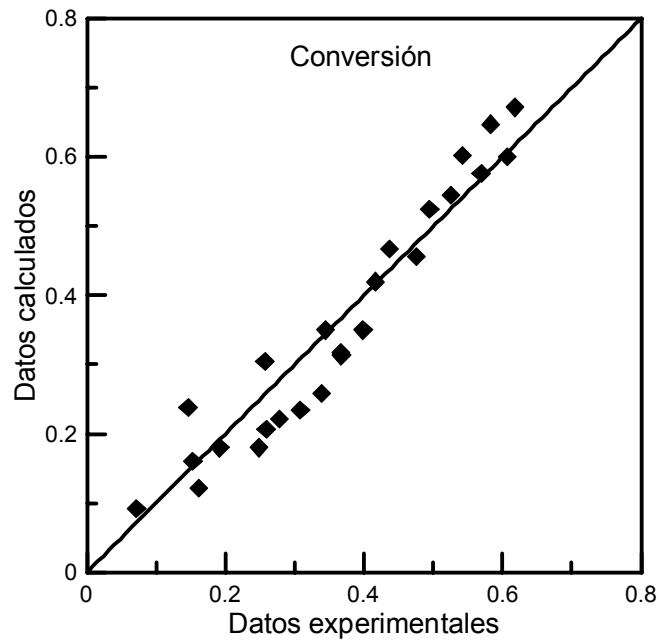


Figura 4.16. Criterio b. Datos de conversión calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

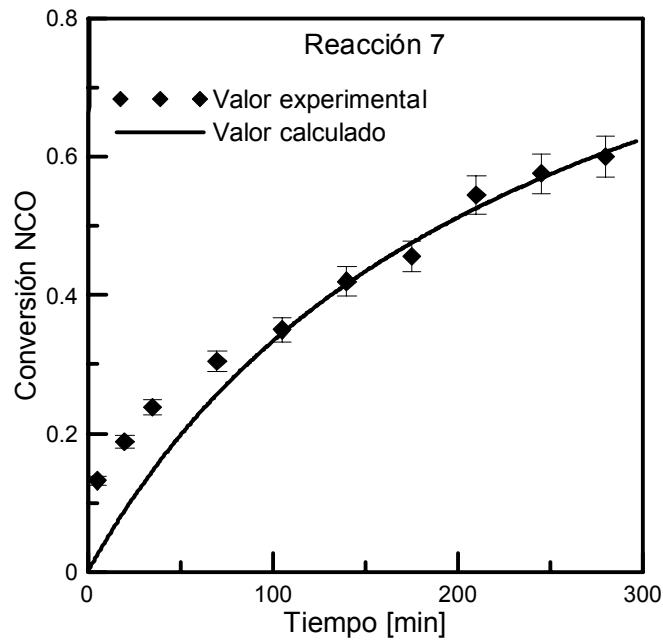


Figura 4.17. Criterio b. Datos de conversión vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

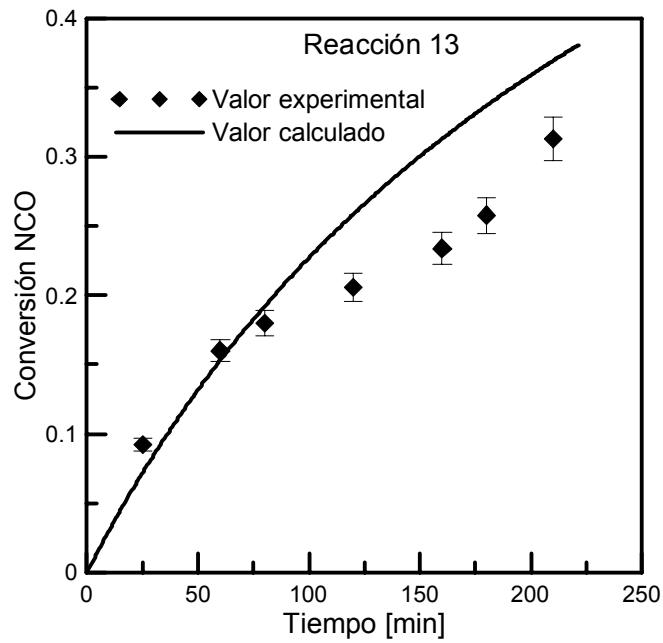


Figura 4.18. Criterio b. Datos de conversión vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

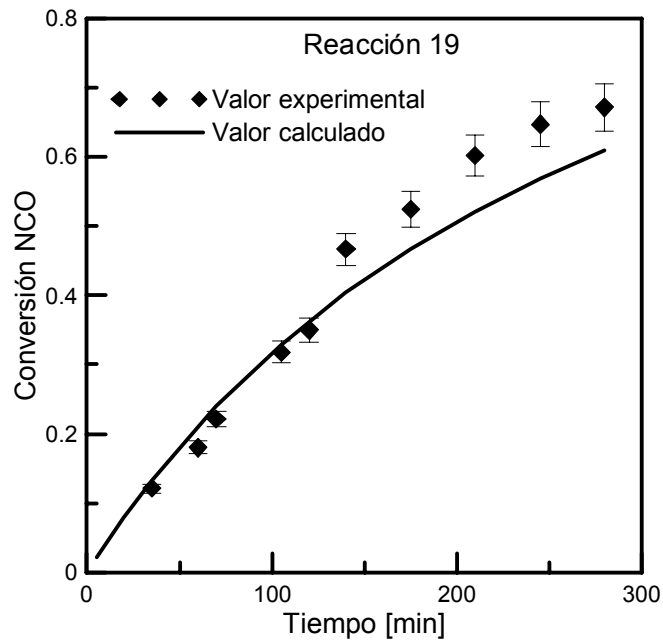


Figura 4.19. Criterio b. Datos de conversión vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

En las Figuras 4.20 a 4.23 se puede observar la notable mejora en la predicción de MW respecto de los valores obtenidos en el criterio **a**. Esto se corrobora al calcular el error promedio, que resulta de 11,50% (Tabla 4.6).

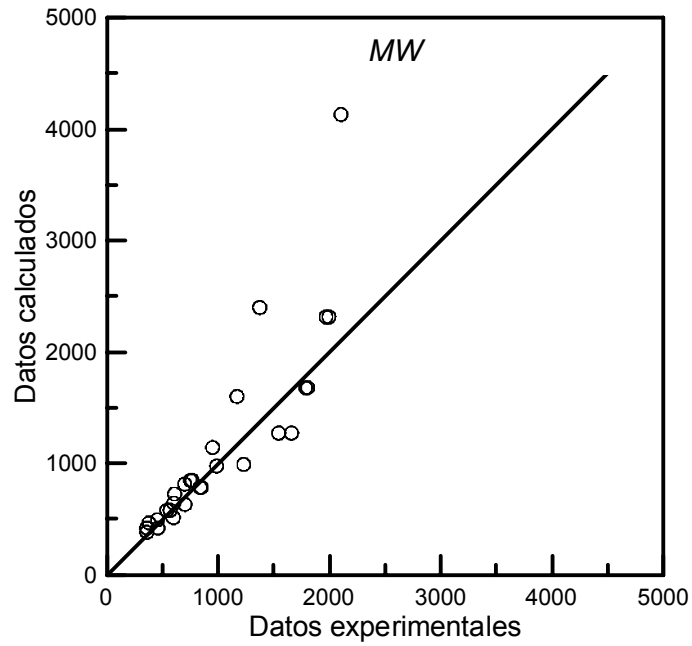


Figura 4.20. Criterio **b**. Datos de MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

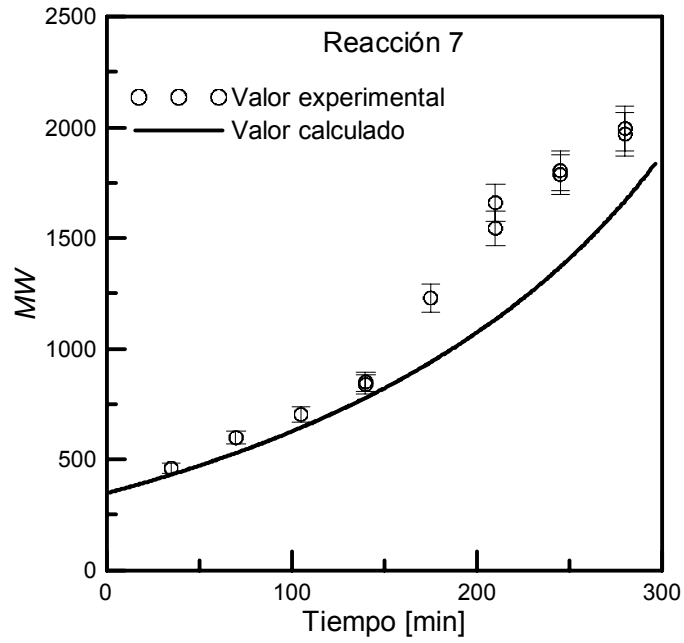


Figura 4.21. Criterio b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

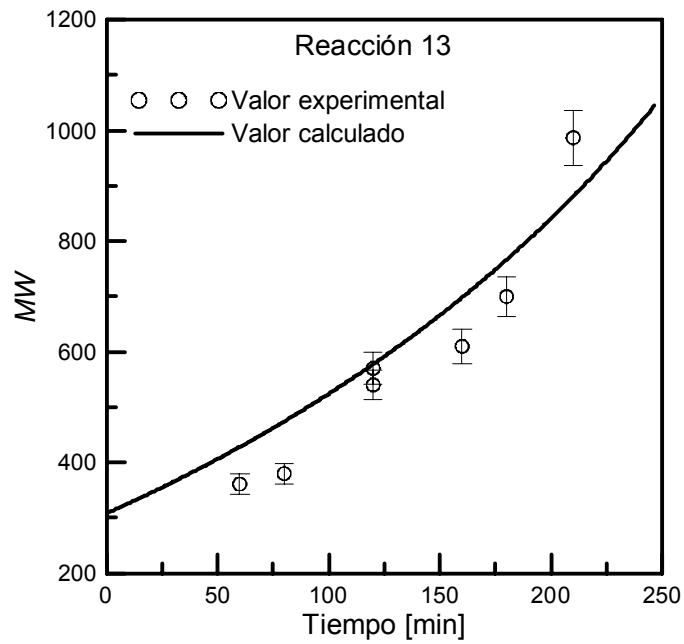


Figura 4.22. Criterio b. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

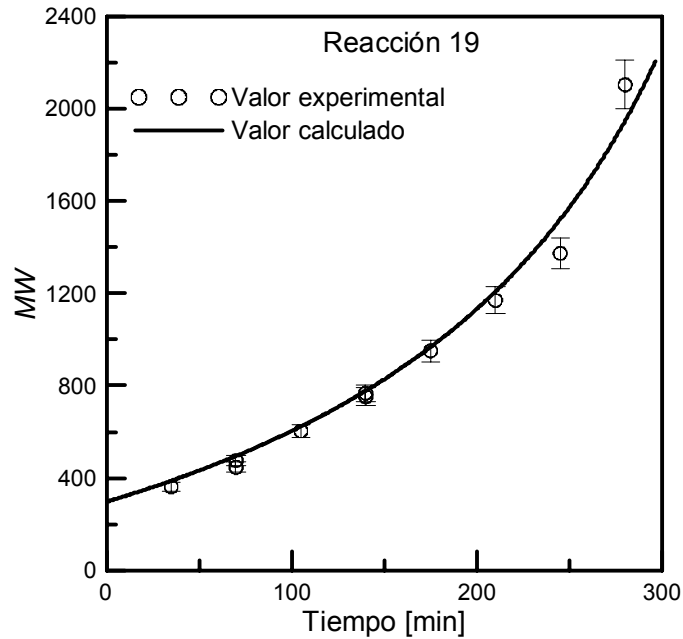


Figura 4.23. Criterio **b**. Simulación de MW vs. tiempo y datos experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.7).

4.2.3. Criterio **c**. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de conversión y peso molecular promedio en peso vs. tiempo y los datos calculados

En las secciones anteriores se logró ajustar apropiadamente los datos de conversión. La bondad de la predicción de los pesos moleculares, en algunos casos razonable, resultó muy dependiente del criterio de convergencia así como de la función objetivo elegida. Del análisis de dichos resultados, se infiere que los parámetros cinéticos tienen una gran influencia sobre la bondad de la predicción de MW , ya que determinan las velocidades de polimerización. Esto llevó a continuar con la búsqueda del conjunto de constantes cinéticas y R óptimos, a través de la realización de un ajuste conjunto de conversión y MW .

La función objetivo se describe en la Ecuación 4.6.

$$F_{obj}^c = \min_{X \in R^3} \sum_{f=1}^N \sum_{t=0}^{t_i} \left(\left| \alpha_{f,t}^{exp} - \alpha_{f,t}^{cal}(X(1), X(2), X(3)) \right| + \left| \frac{MW_{f,t}^{exp} - MW_{f,t}^{cal}(X(1), X(2), X(3))}{MW_{f,t}^{exp}} \right| \right)$$

s.t.

$$-8 \leq X(1) \leq 3 \tag{4.6}$$

$$-8 \leq X(2) \leq 3$$

$$0,001 \leq X(3) \leq 5000$$

Teniendo en cuenta que la conversión y los pesos moleculares tienen valores que difieren en varios órdenes de magnitud, para proponer una función objetivo donde ambas variables contribuyan de forma equivalente se considera la diferencia entre el dato experimental y el calculado para la conversión, y la diferencia relativa de los datos de MW respecto del valor experimental. De esta manera ambos sumandos en la Ecuación 4.6 son de orden uno.

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos para diferentes optimizaciones en las que se varió el conjunto de condiciones iniciales. Luego de un análisis similar al realizado en las secciones anteriores, se eligieron las constantes cinéticas y R resultantes de la optimización 5 (idénticos a los obtenidos en las optimizaciones 2 y 3). Las constantes cinéticas resultantes se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.8. Criterio **c**. Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales.

Condiciones Iniciales				Resultados							
N°	X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	F_{obj}^c	R_{conv}^2	R_{MW}^2	Err% Conv	Err% MW
1	-3	-1	1000	No converge							
2	-3	-2	100	-2,8396	-2,8088	646,49	1790,0	0,9054	0,9597	13,58	8,83
3	-3	-2	0,01	-2,8396	-2,8088	646,49	1790,0	0,9054	0,9597	13,58	8,83
4	-2	-2	100	No converge							
5	-2,972	-2,568	0	-2,8396	-2,8088	646,49	1790,0	0,9054	0,9597	13,58	8,83
6	-1	-2	765	3,0000	-0,1983	2671,65	42229	-13,092	-11,307	270,67	230,64

En la Figura 4.24 se muestran los ajustes logrados de los datos de conversión y MW con el conjunto de constantes cinéticas presentadas en la Tabla 4.9.

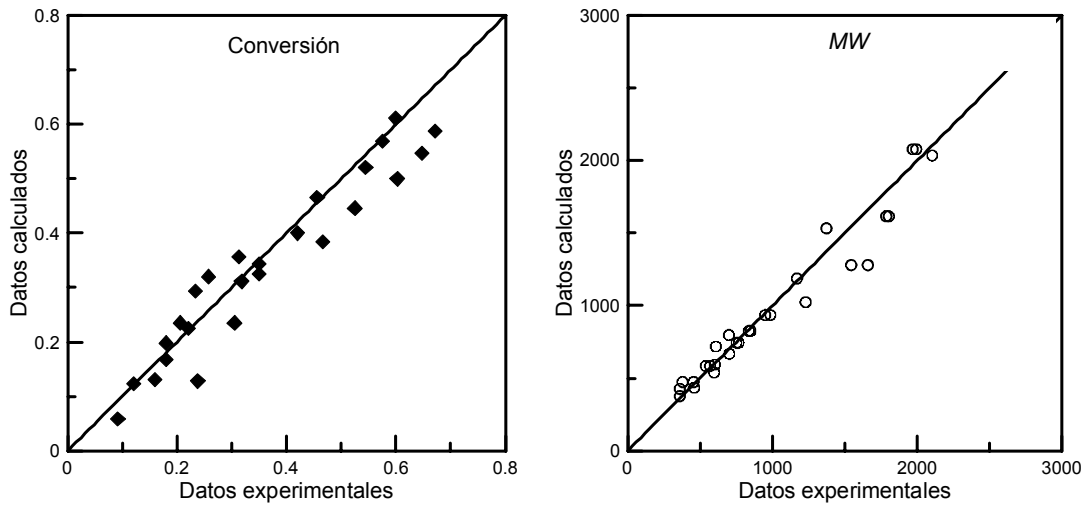


Figura 4.24. Criterio c. Datos de conversión y MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Criterio c. Constantes cinéticas obtenidas.

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,45 \times 10^{-3}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,55 \times 10^{-3}$
R	0,646

Las Figuras 4.25 a 4.27 permiten observar que se logró un muy buen ajuste, tal como lo indican los valores de R^2_{conv} , R^2_{MW} , $Err\%_{conv}$ y $Err\%_{MW}$ presentados en la Tabla 4.8.

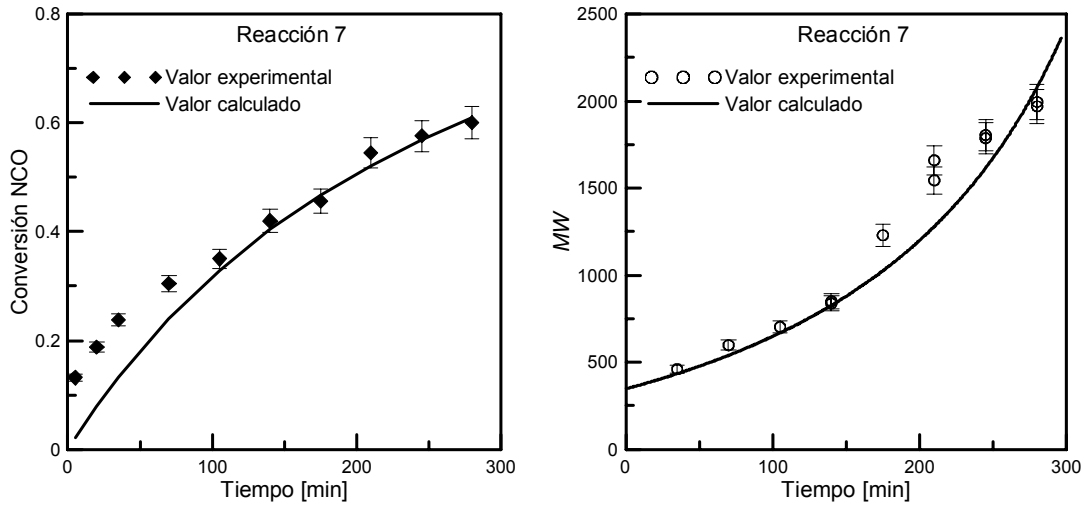


Figura 4.25. Criterio c. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9).

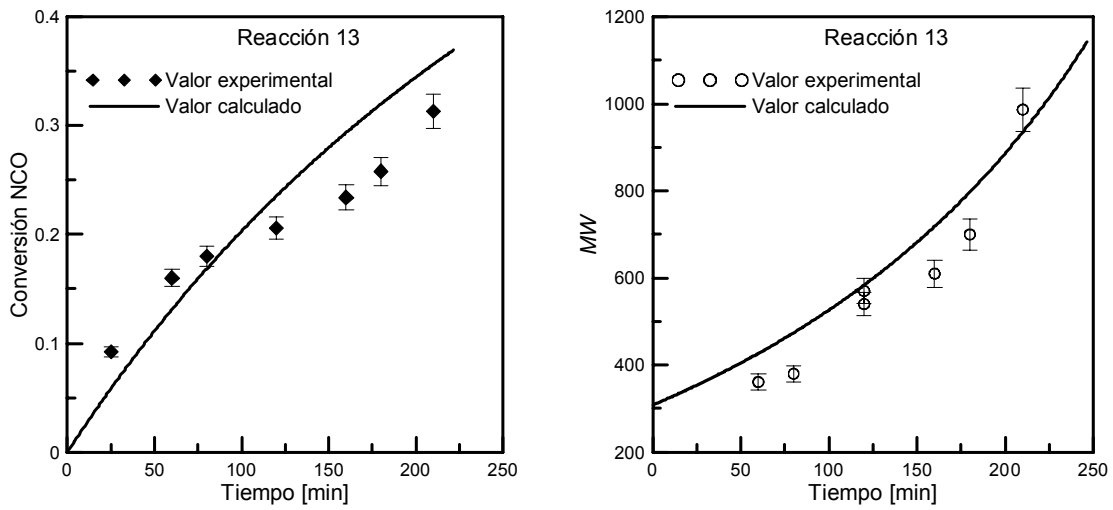


Figura 4.26. Criterio c. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9).

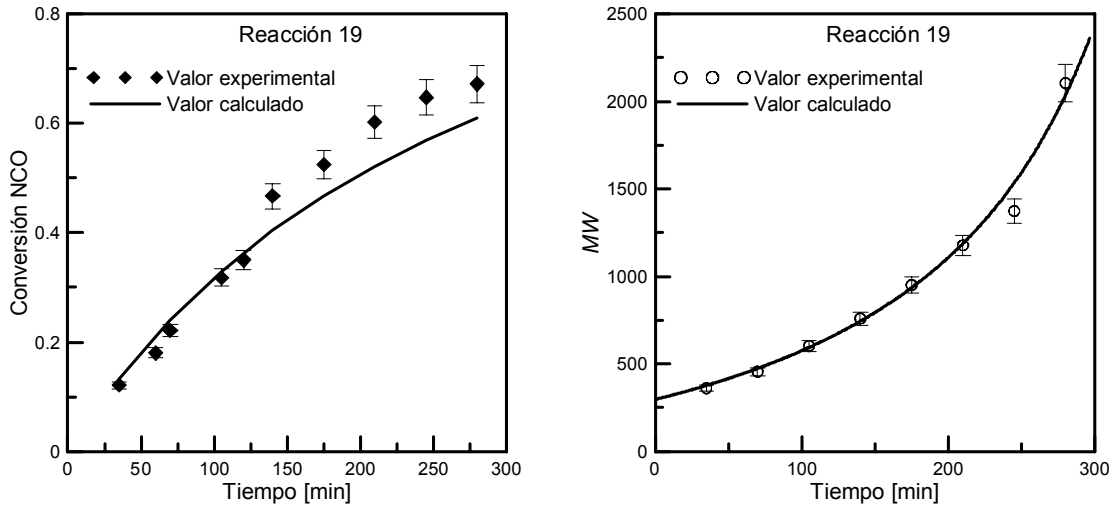


Figura 4.27. Criterio c. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.9).

4.2.4. Criterio d. Aproximar R^2 al valor uno empleando los datos experimentales de conversión y MW vs. tiempo

En este caso el objetivo es que los valores de R^2_{conv} y R^2_{MW} sean ambos próximos a uno, como una alternativa a la función objetivo utilizada en el criterio c. En forma equivalente se podría decir que el criterio d pretende maximizar ambos valores. Por lo tanto, la función objetivo es vectorial. Sus dos elementos se definen en las Ecuaciones 4.7.

$$\begin{aligned}
 F_{obj}^{d_1} &= \min_{X \in R^3} 1 - R^2_{conv}(X(1), X(2), X(3)) \\
 F_{obj}^{d_2} &= \min_{X \in R^3} 1 - R^2_{MW}(X(1), X(2), X(3)) \\
 s.t. & \\
 & -8 \leq X(1) \leq 3 \\
 & -8 \leq X(2) \leq 3 \\
 & 0,001 \leq X(3) \leq 5000
 \end{aligned}
 \tag{4.7}$$

Se procedió del mismo modo que en los criterios anteriores. Partiendo de distintas condiciones iniciales se obtuvieron distintos óptimos locales. El conjunto de constantes cinéticas y R seleccionados son los correspondientes a la optimización 2 que se muestra

en la Tabla 4.10. Como se observa, en este caso se obtienen valores de R^2_{conv} y R^2_{MW} muy próximos a uno (0,929 y 0,957, respectivamente).

Tabla 4.10. Criterio **d**. Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales.

Condiciones Iniciales				Resultados								
Nº	X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	$F_{obj}^{d_1}$	$F_{obj}^{d_2}$	R^2_{conv}	R^2_{MW}	Err% conv	Err% MW
1	-2	-2	10	No converge								
2	-2,9	-2,7	485	-2,8176	-2,7027	495,602	0,071	0,043	0,929	0,957	13,02	9,85
3	-5	-5	-20	-2,5108	-2,6770	19,772	0,145	0,151	0,855	0,849	20,61	19,06
4	-5	-5	100	-2,5829	-2,7180	100,501	0,112	0,082	0,888	0,918	17,17	15,06
5	-3	-3	0,1	-2,8956	-2,7388	777,640	0,079	0,058	0,921	0,942	13,09	9,707

Los valores de las constantes cinéticas y R para la condición 2 de la Tabla 4.10 se presentan en la Tabla 4.11. Los resultados obtenidos con estas constantes se presentan graficados en las Figuras 4.28 a 4.31.

Tabla 4.11. Criterio **d**. Constantes cinéticas obtenidas.

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,52 \times 10^{-3}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,98 \times 10^{-3}$
R	0,496

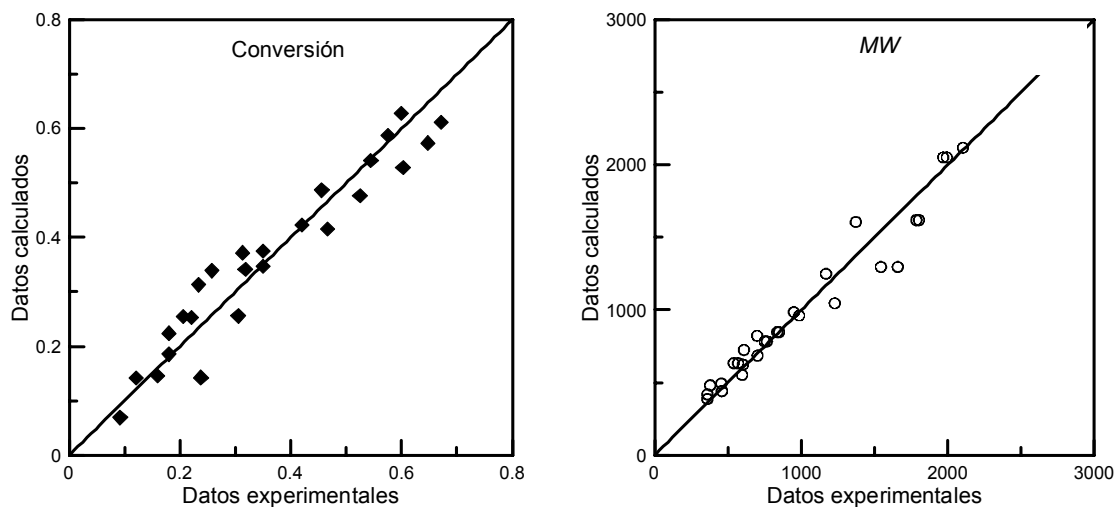


Figura 4.28. Criterio **d**. Datos de conversión y MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11).

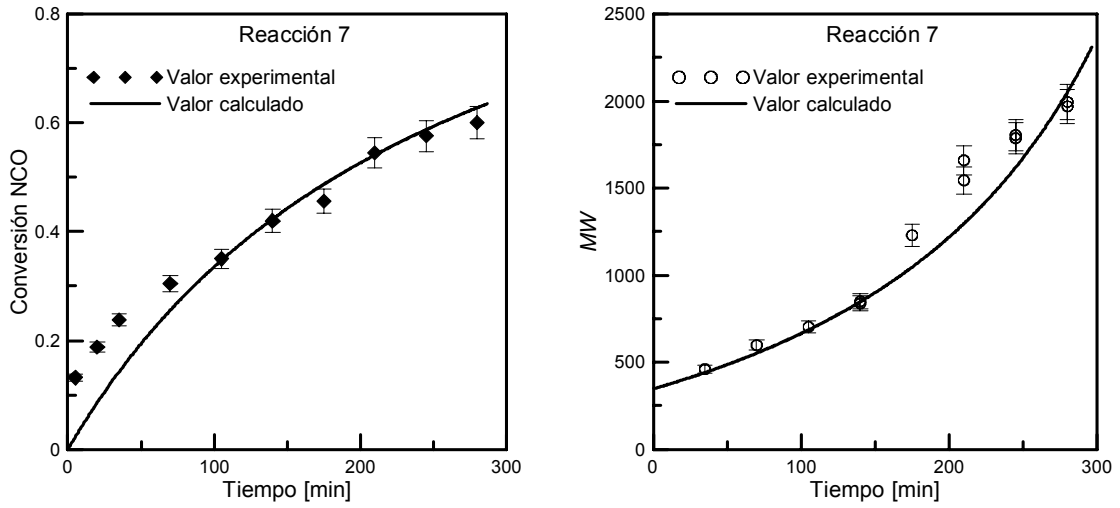


Figura 4.29. Criterio d. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11).

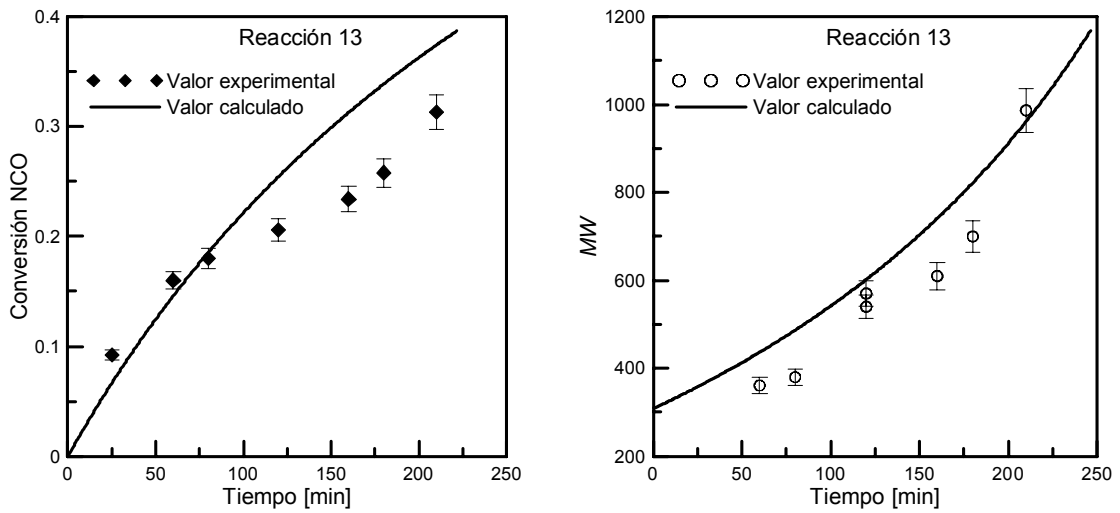


Figura 4.30. Criterio d. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11).

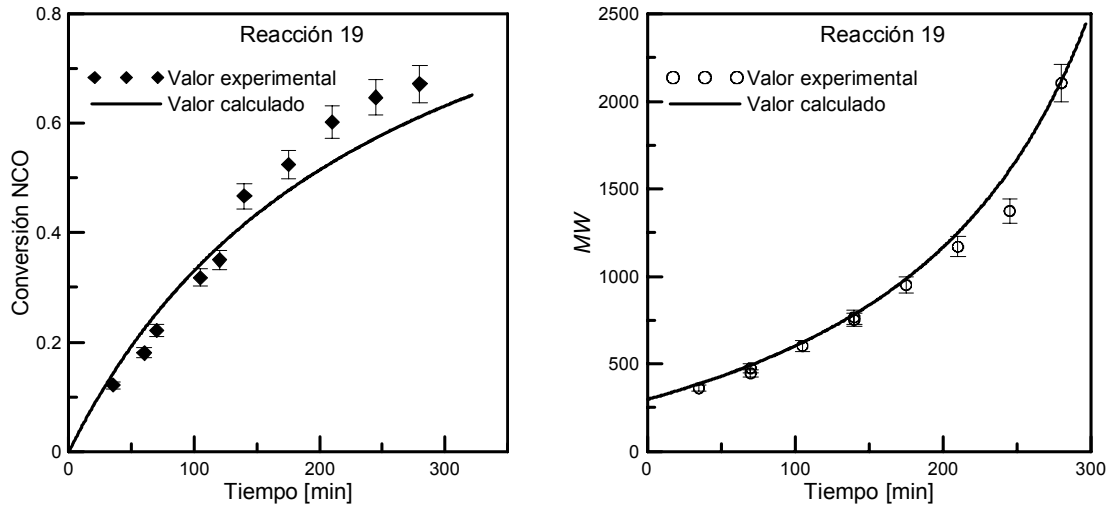


Figura 4.31. Criterio **d**. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11).

Analizando las figuras anteriores y la Tabla 4.10 se concluye que el criterio **d** es el que permite obtener los mejores resultados hasta el momento.

4.2.5. Criterio e. Minimizar la diferencia entre los datos experimentales de MW vs. conversión y los datos calculados

En este criterio se ajusta el valor de peso molecular promedio en peso como función de la conversión. La Ecuación 4.8 muestra la función objetivo.

$$F_{obj}^e = \min_{X \in R^3} \sum_{f=1}^N \sum_{\alpha=0}^{\alpha_f} |MW_{f,\alpha}^{exp} - MW_{f,\alpha}^{cal}(X(1), X(2), X(3))|$$

s.t.

$$\begin{aligned} -8 &\leq X(1) \leq 3 \\ -8 &\leq X(2) \leq 3 \\ 0,001 &\leq X(3) \leq 5000 \end{aligned} \tag{4.8}$$

donde N es el número de formulaciones, α es la conversión a distintos tiempos de una misma formulación y α_f es la conversión final de cada formulación f .

Como la conversión es la variable independiente, no corresponde calcular los valores de R_{conv}^2 y $Err\%_{Conv}$. Sólo se ajusta MW .

Tabla 4.12. Criterio e. Resultados obtenidos para las distintas condiciones iniciales.

Condiciones Iniciales				Resultados					
Nº	X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	F_{obj}^e	R^2_{MW}	Err% MW
1	-3	-2	500	-2,8880	-2,1996	143,2	6624	-0,096	23,07
2	-2	-2	100	-1,9570	-2,0956	77,98	4065	0,778	16,18
3	-2	-2	400	-2,0047	-2,0112	392,5	4143	0,771	16,56
4	-2	-2	20	-2,9718	-2,5378	100,0	4608	0,712	18,77

El conjunto de constantes cinéticas y R seleccionados correspondiente a la optimización 2 de la Tabla 4.12 y se presentan en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Criterio e. Constantes cinéticas obtenidas.

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,10 \times 10^{-2}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$8,02 \times 10^{-3}$
R	0,078

El coeficiente de determinación es 0,778, un valor notablemente inferior al obtenido con los criterios **c** y **d**. Esto indica que el ajuste logrado con el criterio **e** es peor. Esto puede corroborarse con los resultados mostrados en las Figuras 4.32 a 4.35.

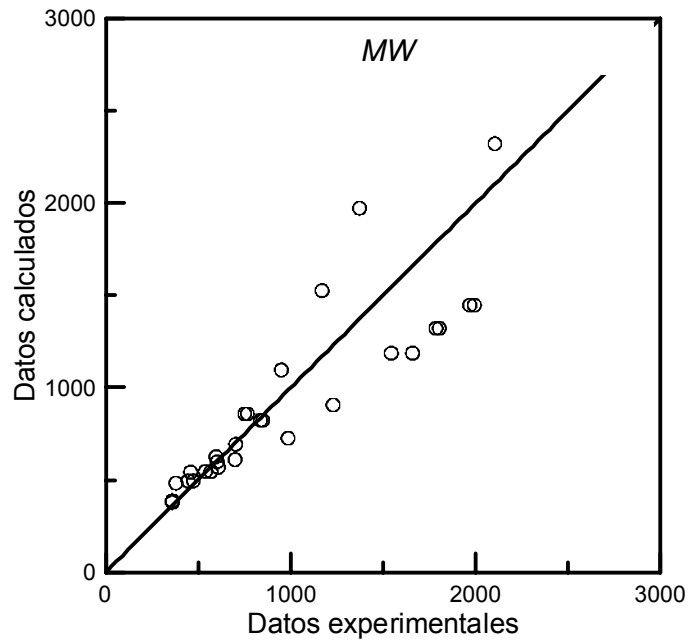


Figura 4.32. Criterio e. Datos de MW calculados y experimentales para las reacciones 7, 13 y 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.13).

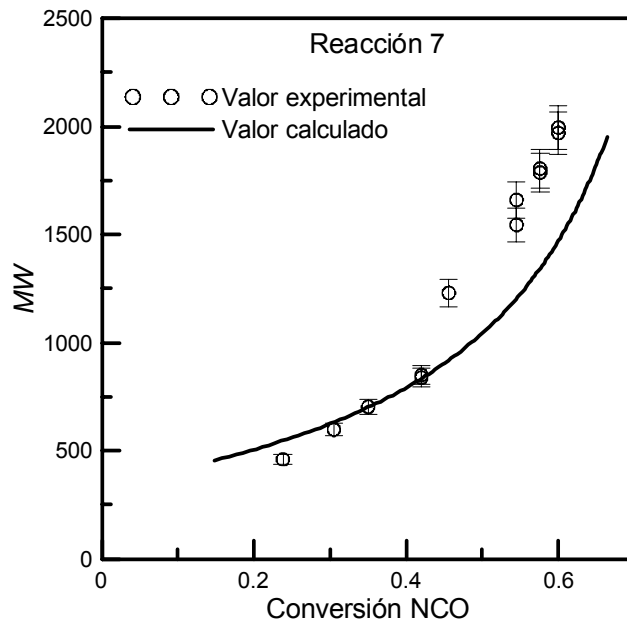


Figura 4.33. Criterio e. Datos de MW vs. conversión calculados y experimentales, reacción 7 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.13).

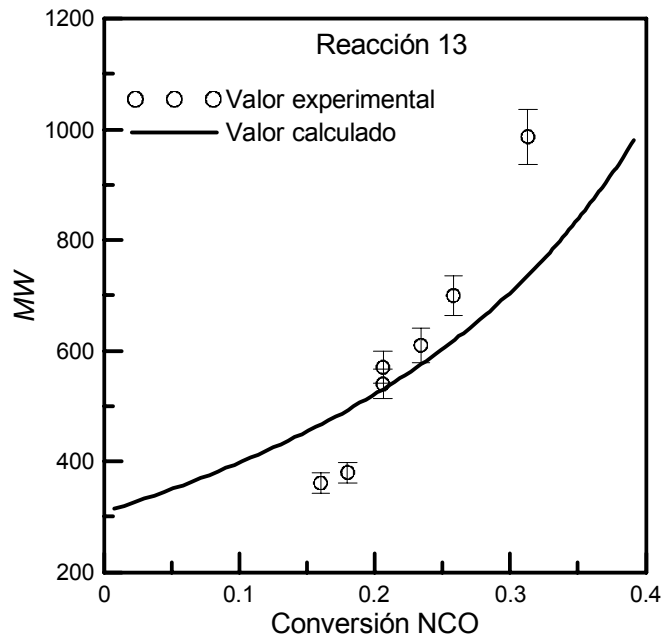


Figura 4.34. Criterio e. Datos de MW vs. conversión calculados y experimentales, reacción 13 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.13).

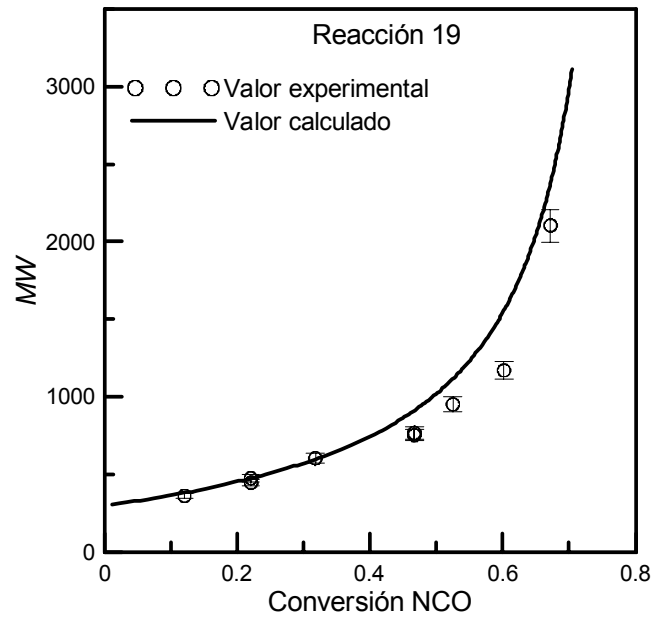


Figura 4.35. Criterio e. Datos de MW vs. conversión calculados y experimentales, reacción 19 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.13).

4.2.6. Resumen de los resultados de los diferentes criterios de optimización a 60°C

En esta sección se analizan comparativamente los resultados obtenidos con los diferentes criterios de optimización. Las constantes obtenidas con cada criterio, correspondientes a los mejores óptimos locales, se presentan en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Resultados óptimos obtenidos para los distintos criterios empleados.

Criterio	Resultados						
	K_{AB}	K_{AC}	R	R^2_{conv}	R^2_{MW}	Err% Conv	Err% MW
a	$8,98 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-3}$	1,299	0,938	0,136	13,52	19,17
b	$9,48 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-3}$	1,108	0,938	0,566	13,52	16,48
c	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-3}$	0,646	0,905	0,960	13,58	8,826
d	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	0,496	0,929	0,957	13,02	9,85
e	$1,10 \times 10^{-2}$	$8,02 \times 10^{-3}$	0,078	-	0,778	-	16,18

Como se observa en la Tabla 4.14, todos los criterios permitieron ajustar correctamente la conversión. Con respecto al ajuste de MW , los criterios **a**, **b** y **e** producen valores relativamente bajos en R^2_{MW} , indicando que dicho ajuste es malo. En el caso de los criterios **a** y **b** esto es esperable porque MW no fue parte del ajuste, como se discutió en las secciones correspondientes. Los criterios **c** y **d** llevan a constantes cinéticas con las que se puede ajustar correctamente tanto la conversión como MW . Se consideró como mejor el ajuste logrado con el criterio **d**, ya que la suma $R^2_{conv} + R^2_{MW}$ es la máxima. Aunque otros criterios lograron mejores ajustes para la conversión o para MW , este criterio es el que logra el mejor ajuste simultáneo para ambas variables.

Empleando las constantes cinéticas y R obtenidas con el criterio **d** se realizaron las simulaciones de reacciones llevadas a cabo con formulaciones diferentes a las empleadas en el ajuste. Las mismas se presentan en la sección 4.4.

4.3. Ajuste de las constantes cinéticas a 50°C

Las constantes cinéticas y el valor de R para las reacciones realizadas a 50 °C se ajustaron empleando los mismos criterios de ajuste ya discutidos para las reacciones realizadas a 60 °C.

Para el ajuste se seleccionaron los datos de tres de las cinco reacciones disponibles (11, 12 y 15). Estas son las reacciones que tienen el rango más amplio para las condiciones iniciales.

En la Tabla 4.15 se presentan las condiciones iniciales de las reacciones realizadas a 50°C y que se mencionaron anteriormente.

Tabla 4.15. Formulaciones empleadas para el ajuste a 50°C.

Formulación	[NCO]	R_{PPG}	R_{DMPA}	[NCO]/[OH]
11	1,821	0,302	0,401	1,40
12	1,664	0,3878	0,396	1,30
15	1,729	0,3670	0,308	1,50

Los valores de las constantes cinéticas y R obtenidos con los distintos criterios se presentan en la Tabla 4.16. Los resultados indican que los ajustes obtenidos en este caso no son tan buenos como los que se obtuvieron para 60°C. Es probable que se deba a un deficiente control en la temperatura de reacción ya que durante cortos periodos de tiempo la temperatura alcanza límites de 46 y 57°C. Otra diferencia que se observa entre las reacciones llevadas a cabo a 50°C respecto a las de 60°C es que en general se emplearon cantidades de catalizador mayores (Tabla 3.8). Esto podría justificar la dispersión de los datos, pero la hipótesis no puede corroborarse con los datos obtenidos en esta tesis, ya que no se estudió la incidencia de la cantidad de catalizador sobre las reacciones.

Tabla 4.16. Resultados óptimos obtenidos para los distintos criterios empleados.

Resultados							
Criterio	K_{AB}	K_{AC}	R	R^2_{conv}	R^2_{MW}	Err% conv	Err% MW
a	$6,95 \times 10^{-04}$	$4,91 \times 10^{-03}$	$1,00 \times 10^{-07}$	0,768	0,454	25,94	18,84
b	$4,29 \times 10^{-04}$	$5,15 \times 10^{-03}$	0,610	0,781	0,668	25,60	18,37
c	$1,66 \times 10^{-05}$	$7,18 \times 10^{-03}$	24,872	0,738	0,798	28,29	14,29
d	$4,91 \times 10^{-04}$	$6,39 \times 10^{-03}$	0,472	0,757	0,699	29,45	18,64
e	$1,52 \times 10^{-03}$	$1,29 \times 10^{-02}$	0,169		0,947		9,19

Los mejores ajustes se lograron con el criterio c. Sin embargo los resultados para las constantes cinéticas y valor de R obtenidos no se consideraron aceptables. El valor de R indicaría que las reacciones del diisocianato con los uretanos son dos órdenes de magnitud más rápidas que entre diisocianato y diol, algo que no está de acuerdo con datos publicados en la literatura (Vivaldo Lima, 2002) ni con los resultados obtenidos en este trabajo para 60°C, una temperatura apenas 10°C mayor. Por estas razones, el criterio seleccionado es el **d**, esto es, aproximar R^2_{conv} y R^2_{MW} al valor uno empleando los datos experimentales de conversión y MW versus tiempo.

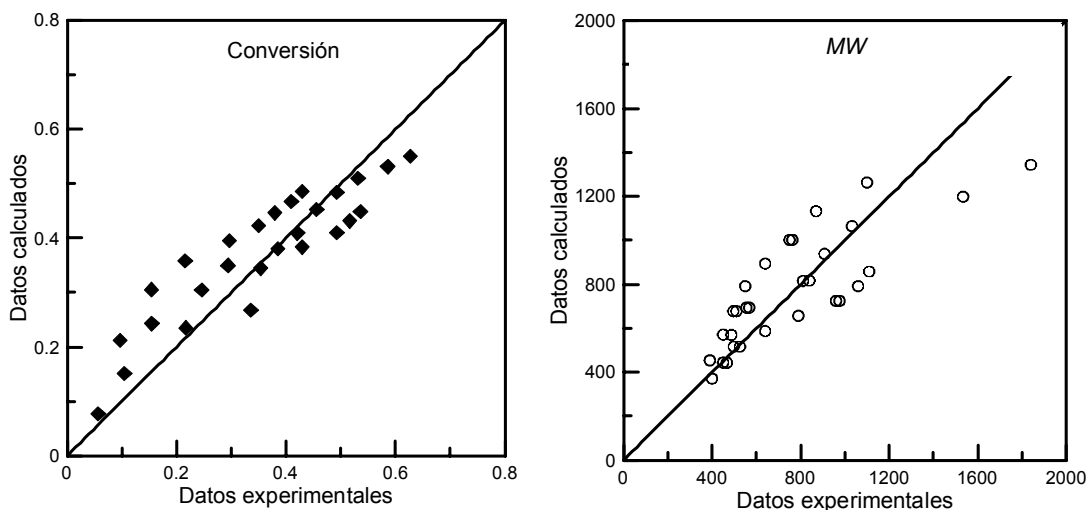


Figura 4.36. Datos de conversión y MW calculados y experimentales para las reacciones 11, 12 y 15 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d).

En la Figura 4.36 se presenta el ajuste logrado para los datos de conversión y MW . Como se indicó en la Tabla 4.16 los valores de R^2 fueron 0,757 y 0,699 para conversión y MW respectivamente.

En las siguientes figuras (de la Figura 4.37 a la 4.39) se comparan los datos experimentales y los valores obtenidos del ajuste para cada reacción.

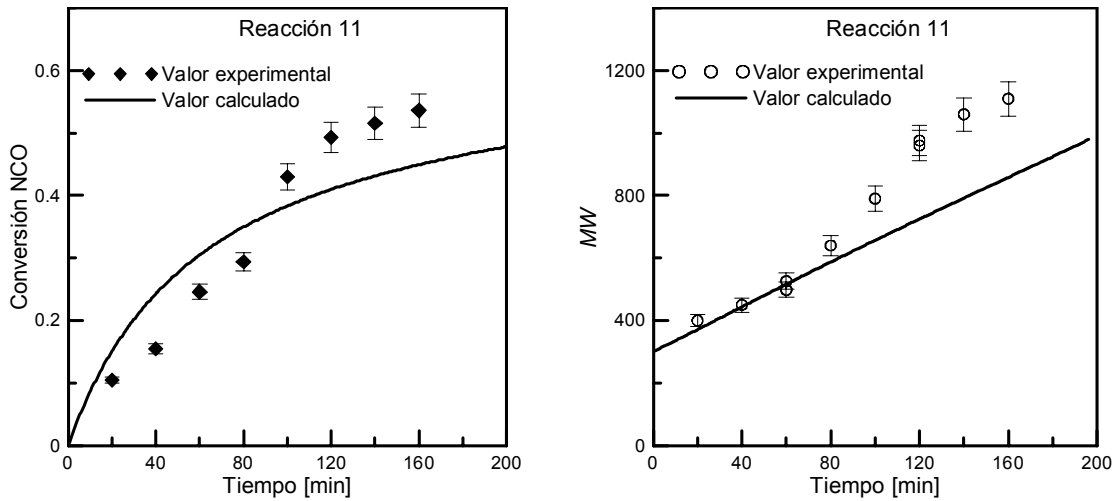


Figura 4.37. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 11 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d).

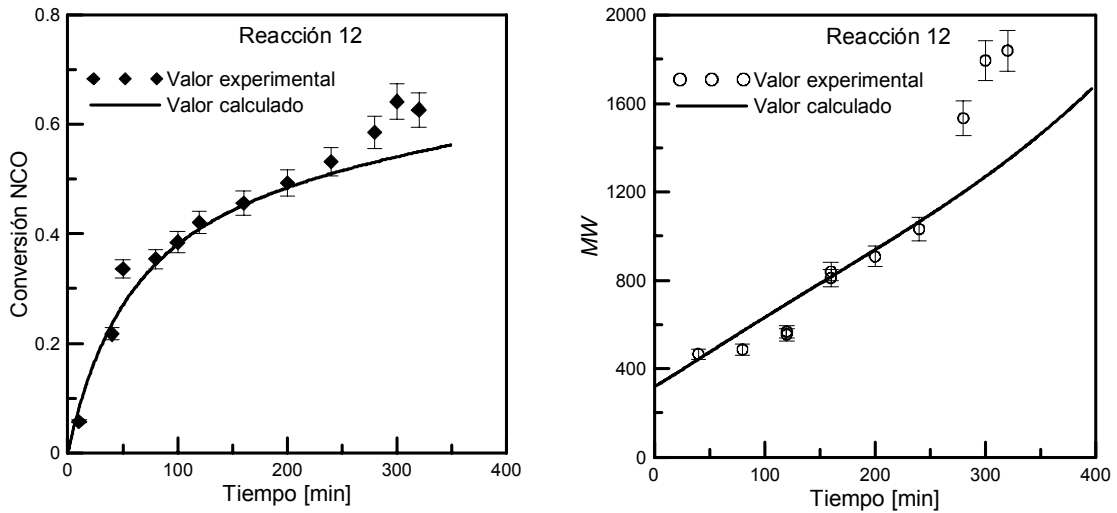


Figura 4.38. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 12 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d).

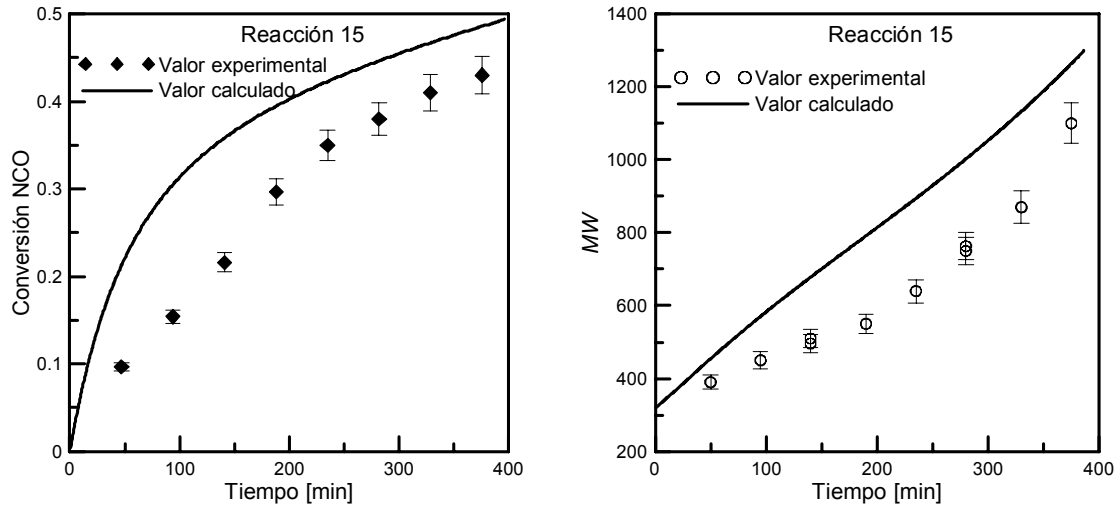


Figura 4.39. Datos de conversión y MW vs. tiempo calculados y experimentales, reacción 15 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d).

4.4. Simulación

Como una forma de validar el modelo, en esta sección se comparan valores experimentales obtenidos para varias reacciones no empleadas en el ajuste de constantes con los resultados de simulaciones. Para estas últimas, realizadas a 60°C , se usaron las constantes cinéticas que dieron el mejor ajuste, criterio **d**, Tabla 4.11 y para las realizadas a 50°C se usaron las constantes cinéticas obtenidas con el criterio **d** presentadas en la Tabla 4.16.

Para cada reacción se realizaron tres gráficos:

- Conversión en función del tiempo [min].
- MW en función del tiempo [min].
- MW en función de la conversión.

4.4.1. Simulación de reacciones a 60°C

Para la simulación se usaron las formulaciones de la Tabla 4.17 y las constantes cinéticas mostradas en la Tabla 4.11. A fines comparativos, se incluyen en los gráficos los valores de conversiones y MW medidos experimentalmente. Estas comparaciones se presentan de la Figura 4.40 a Figura 4.44.

Tabla 4.17. Formulaciones empleadas a 60°C.

Formulación	[NCO]	R_{PPG}	R_{DMPA}	[NCO]/[OH]
3	1,835	0,414	0,221	1,58
5	1,393	0,513	0,408	1,09
16	1,534	0,555	0,297	1,17
18	1,638	0,505	0,307	1,23
20	1,796	0,503	0,207	1,41

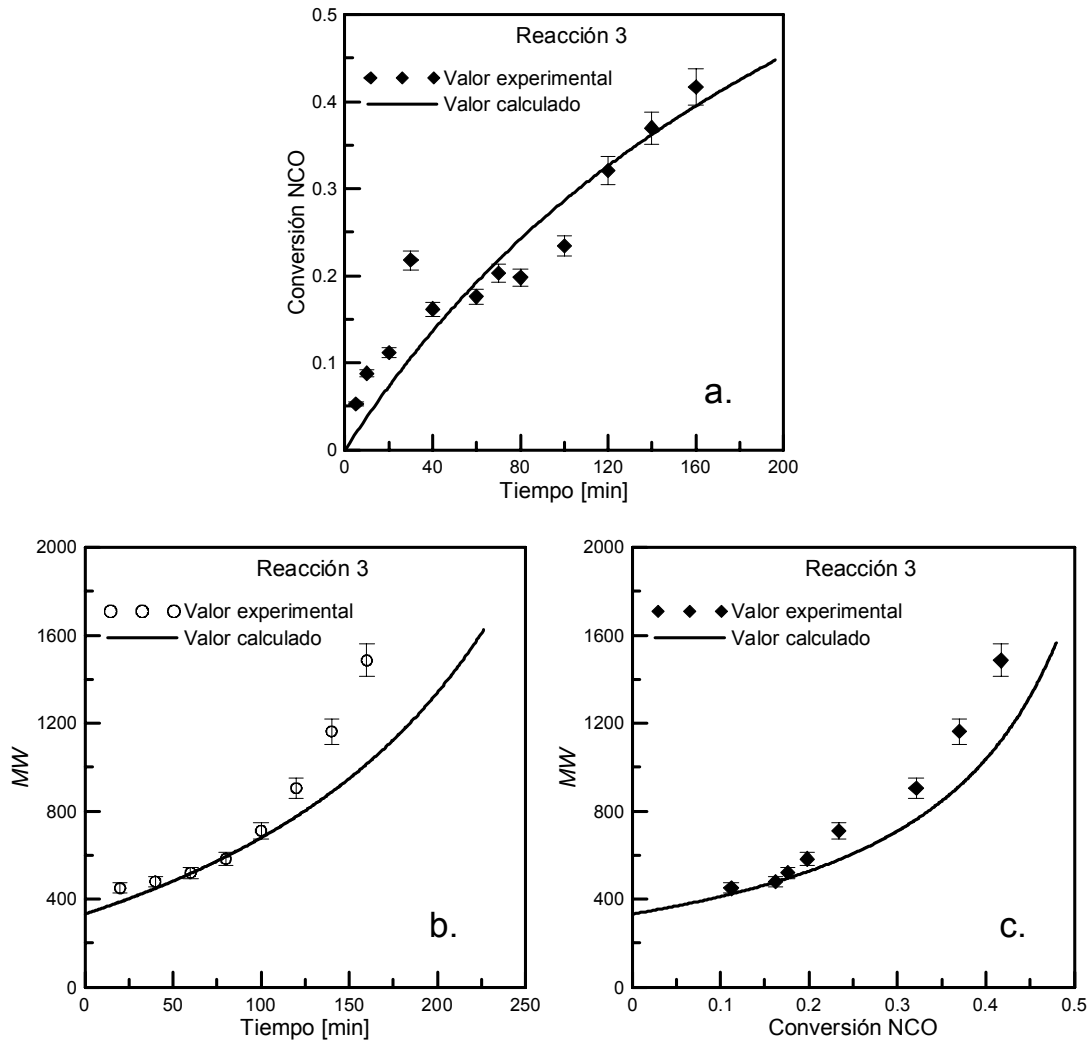


Figura 4.40. Simulación y datos experimentales, reacción 3 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11, criterio d).

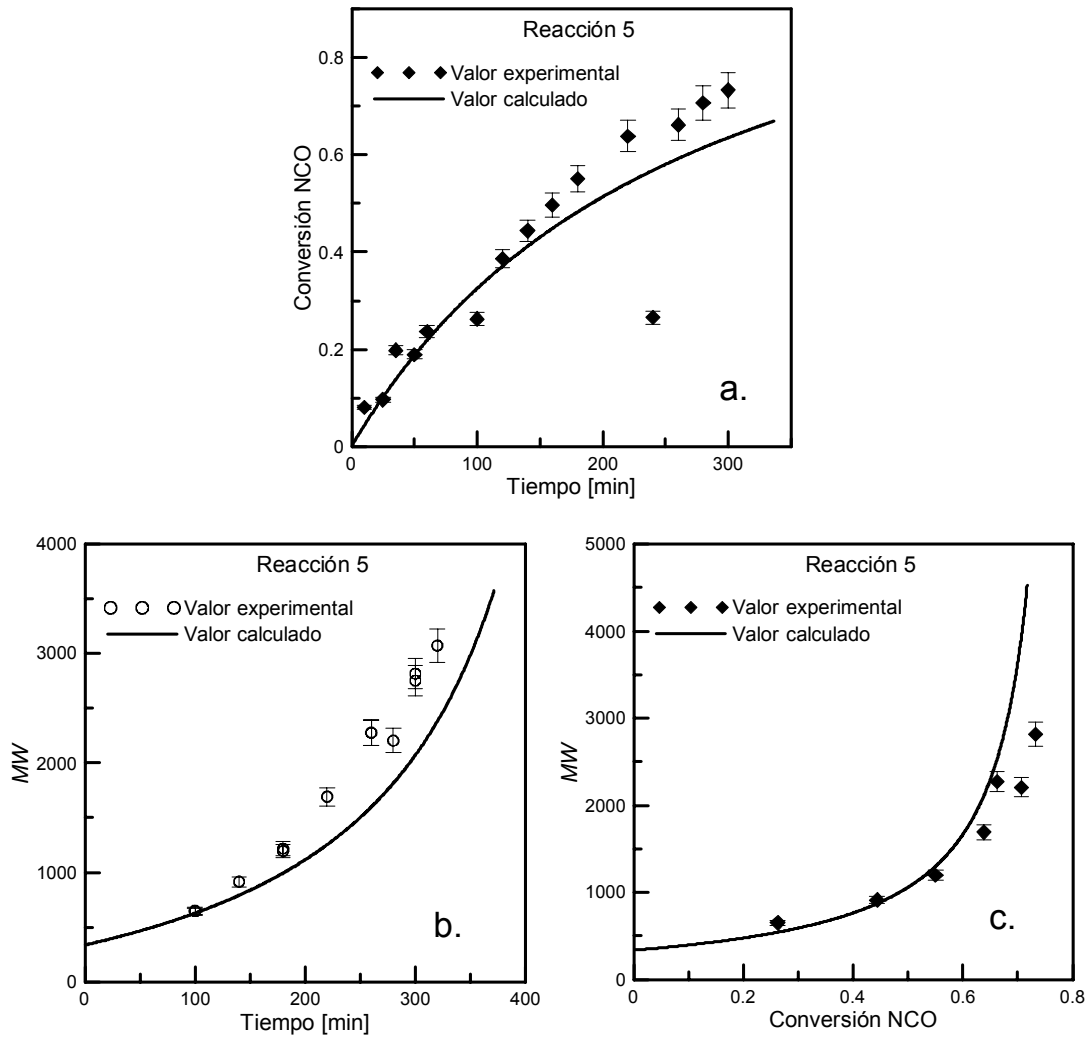


Figura 4.41. Simulación y datos experimentales, reacción 5 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11, criterio d).

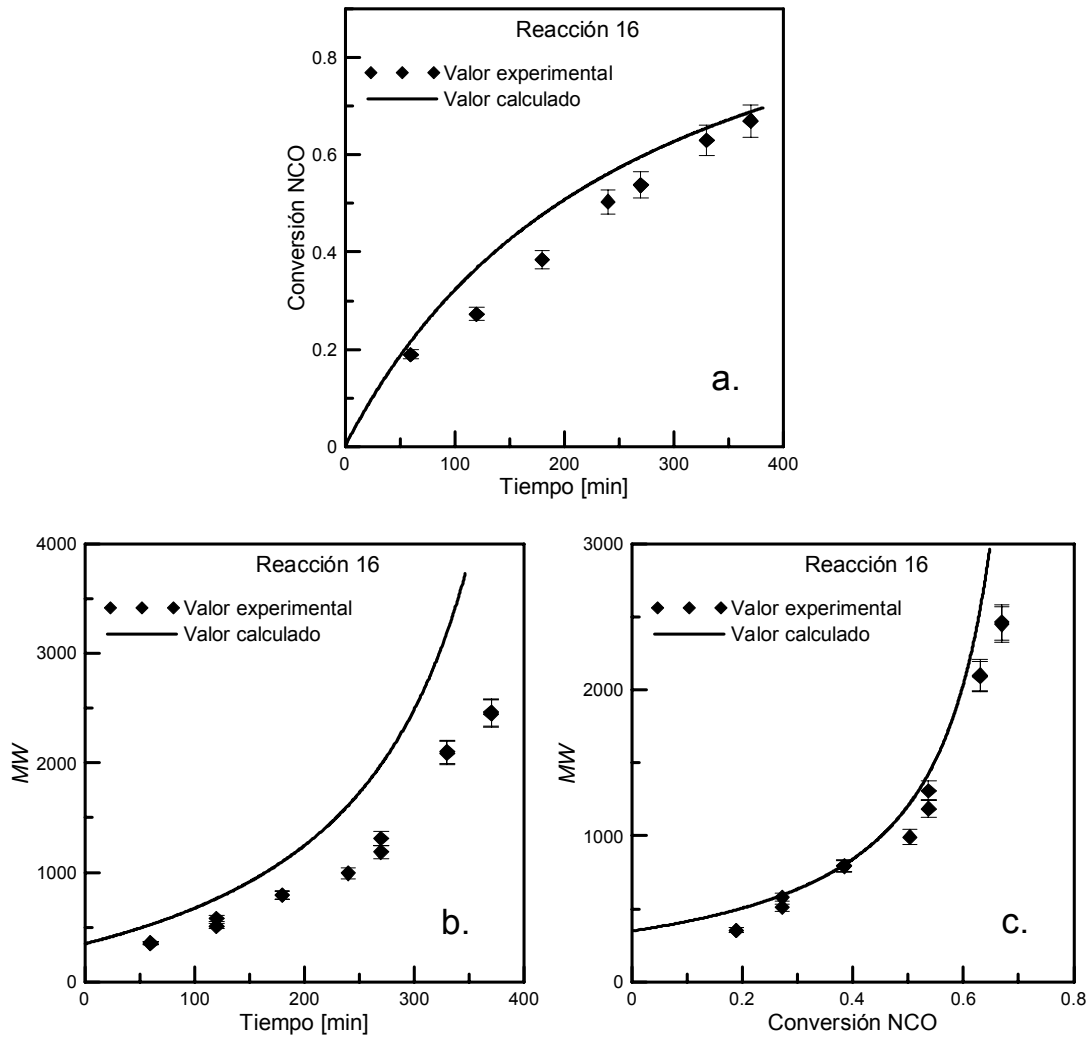


Figura 4.42. Simulación y datos experimentales, reacción 16 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11, criterio d).

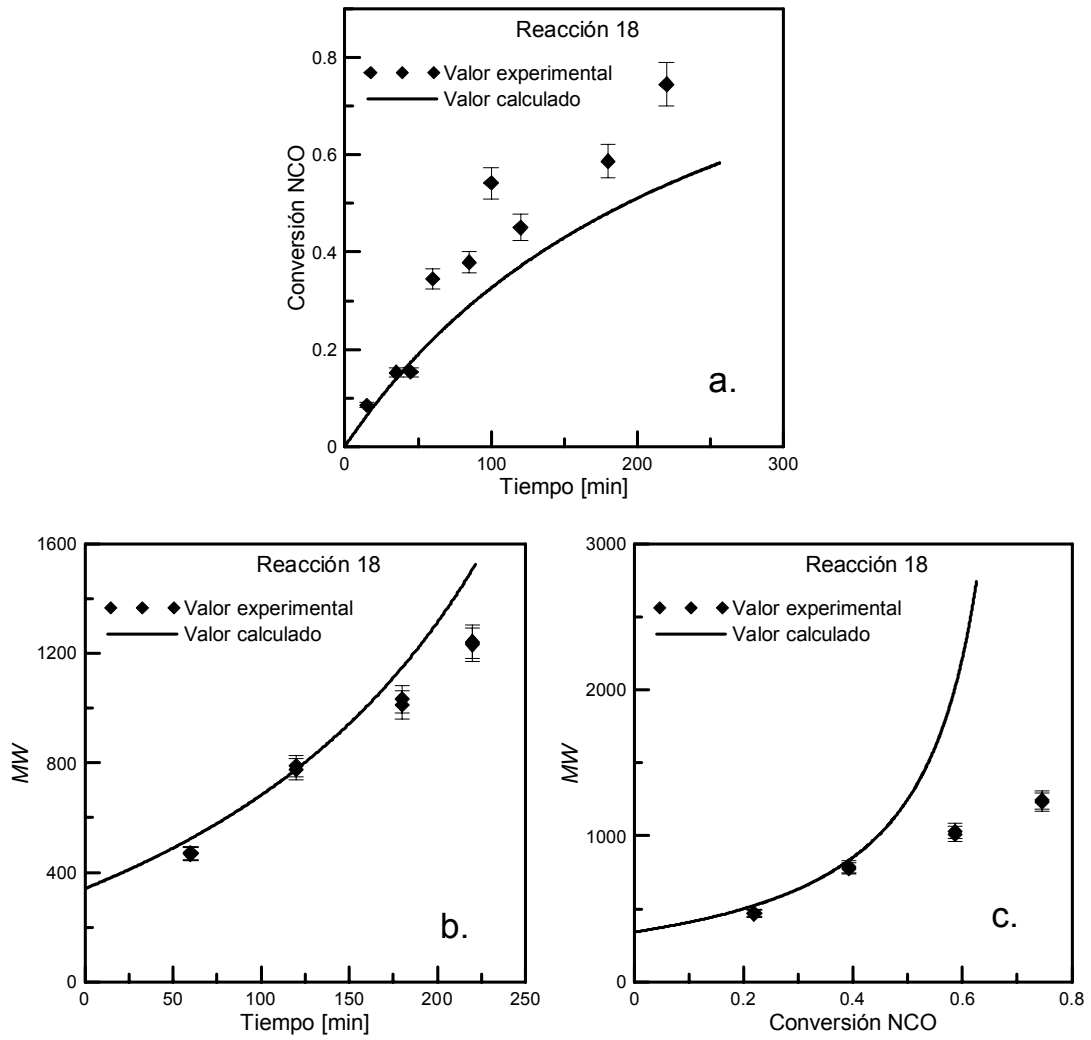


Figura 4.43. Simulación y datos experimentales, reacción 18 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11, criterio d).

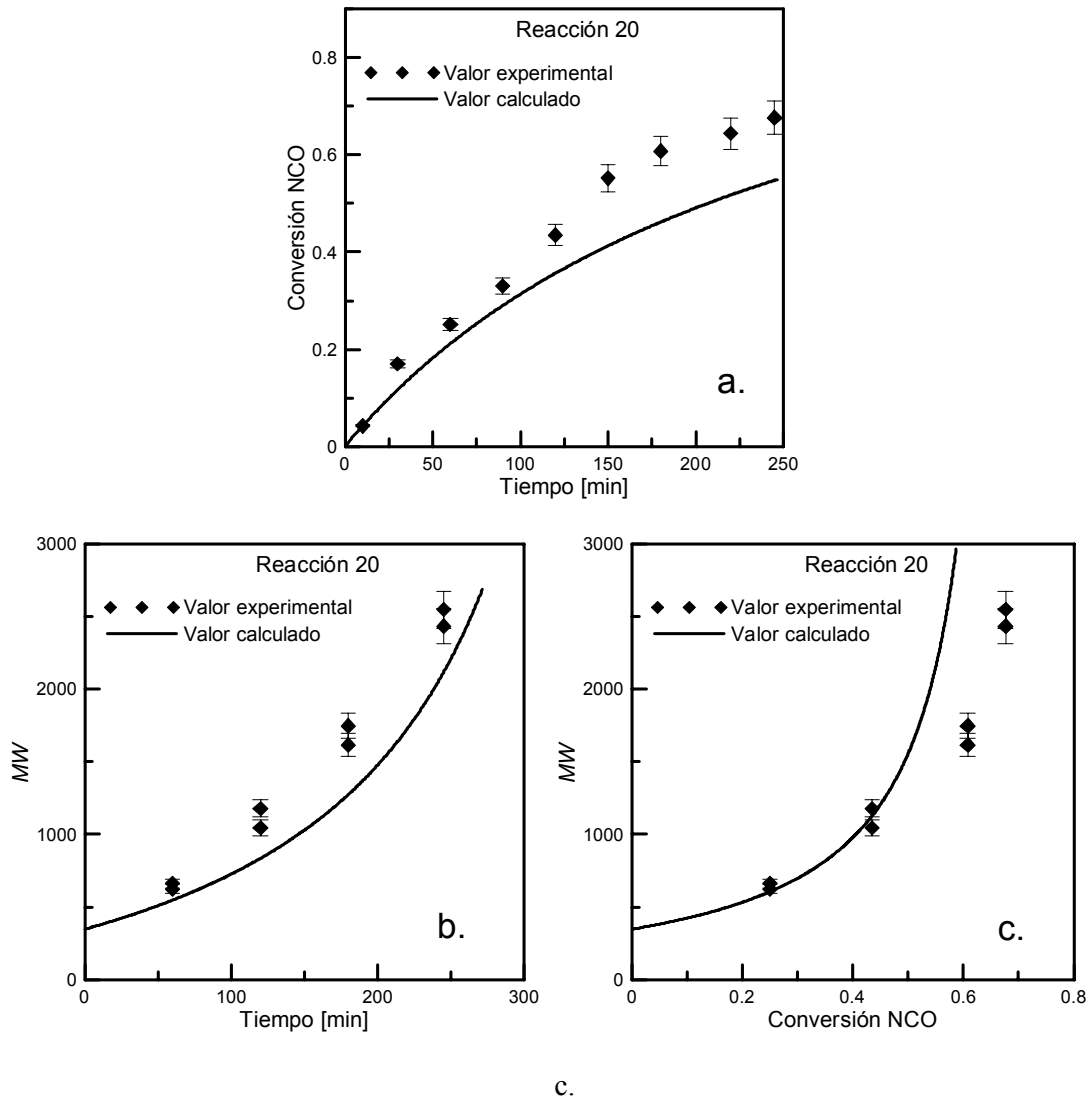


Figura 4.44. Simulación y datos experimentales, reacción 20 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.11, criterio d).

El conjunto de constantes cinéticas ajustado permitió obtener predicciones razonables para la mayoría de las reacciones. La peor performance se encontró para la reacción 18, donde solamente fue posible predecir con poco error MW en función del tiempo. Para esta reacción, la predicción de conversión fue sistemáticamente menor que la medición experimental. Puesto que en las demás reacciones los errores fueron de 20% en promedio, un valor levemente superior al esperable experimentalmente, y las

condiciones iniciales de la reacción 18 son intermedias entre las usadas para las demás reacciones, cabe pensar en que hubo algún error operativo durante el desarrollo de la reacción, ya sea en la carga de reactivos y catalizador o en el control de temperatura.

4.4.2. Simulación de reacciones a 50°C

En la Tabla 4.18 se presentan las condiciones iniciales de las reacciones de síntesis llevadas a cabo a 50°C que no se utilizaron en el ajuste. Para las simulaciones se emplearon las constantes cinéticas y valor de R del criterio **d** presentados en la Tabla 4.16.

Tabla 4.18. Formulaciones a 50°C.

Formulación	[NCO]	R_{PPG}	R_{DMPA}	[NCO]/[OH]
6	1,751	0,398	0,354	1,30
14	1,724	0,299	0,402	1,40

Como en el caso de las reacciones a 60°C, se presentan tres gráficos por cada reacción, mostrando: a. conversión versus tiempo, b. MW versus tiempo y c. MW versus conversión. Las figuras son las 4.45 y 4.46.

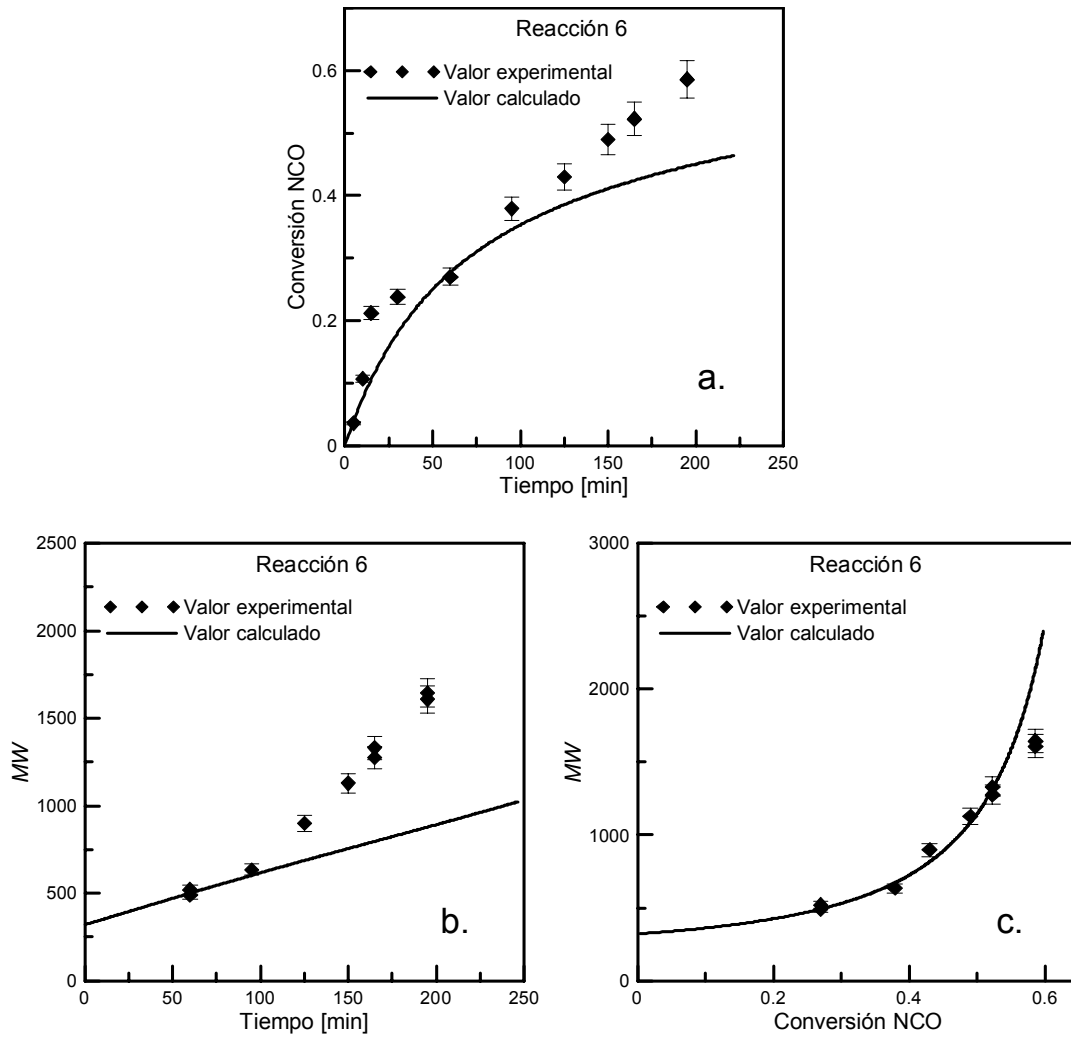


Figura 4.45. Simulación y datos experimentales, reacción 6 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d).

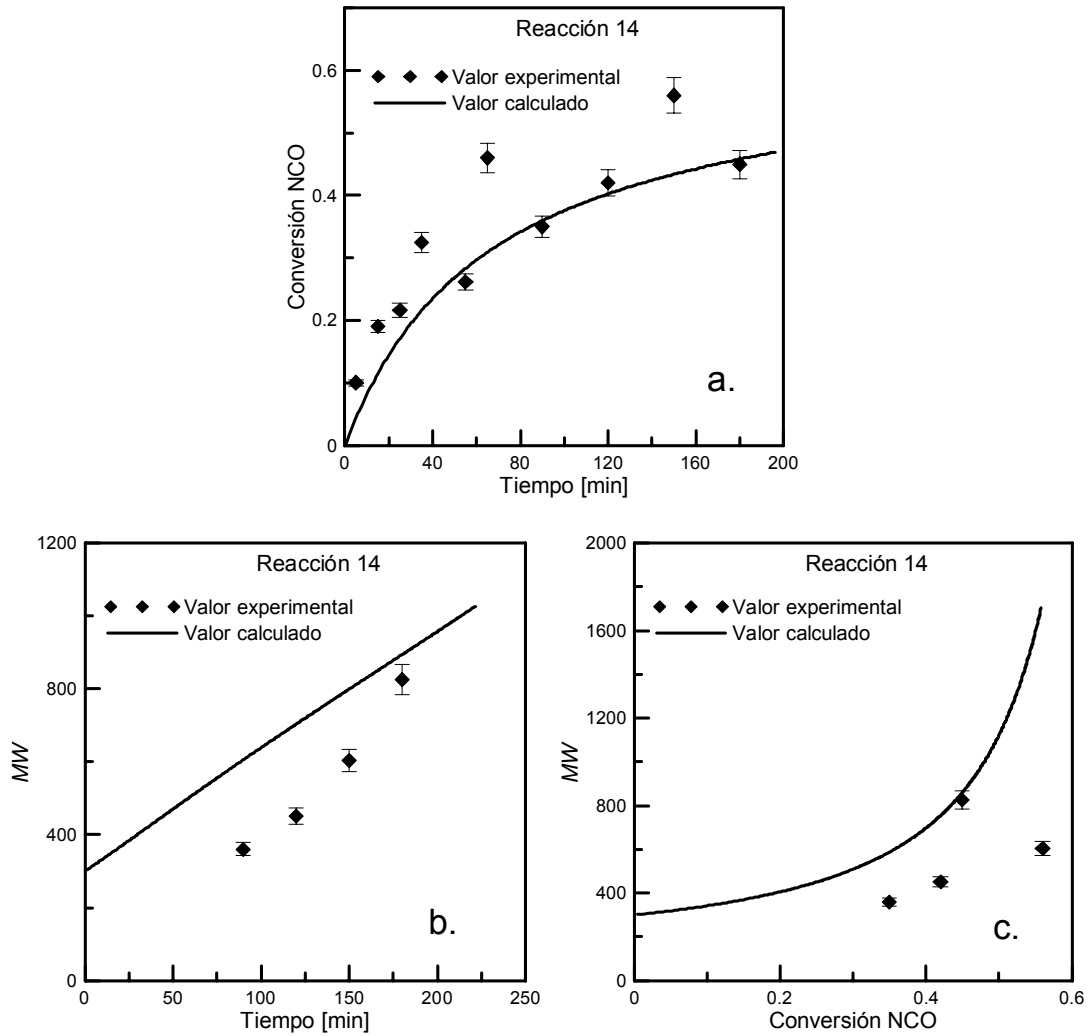


Figura 4.46. Simulación y datos experimentales, reacción 14 (constantes cinéticas y R de Tabla 4.16, criterio d).

La validación no resultó satisfactoria para los datos a 50°C. En la reacción 6 las predicciones de conversión y MW fueron sistemáticamente menores que los datos experimentales. Sorprendentemente, la predicción de MW versus conversión resultó muy buena. En cuanto a la reacción 14, los datos experimentales de conversión muestran una gran dispersión, que podría ser consecuencia del deficiente control de temperatura mencionado anteriormente.

4.5. Validación del modelo con datos de bibliografía

Por otra parte, también se validó el modelo con datos publicados por Šebenik y Krajnc (2007). En ese trabajo se sintetizó el prepolímero de poliuretano a 70°C, empleando diisocianato de difenilmetano (MDI) y dos polioles (PPG) de pesos moleculares 400 y 2000 respectivamente. La metodología empleada para la síntesis fue similar a la descrita en el Capítulo 3 de este trabajo de tesis.

Los datos presentados por Šebenik y Krajnc (2007) consisten en el peso molecular promedio en peso y en el porcentaje de isocianato ($\% \text{NCO}_{\text{FINAL}}$) medidos al final de cada síntesis de prepolímero. Los datos de síntesis en cada formulación utilizada en el ajuste de parámetros y los valores medidos se presentan en la Tabla 4.19. Los autores trabajaron en masa, por lo que sus concentraciones de isocianato fueron mayores que las empleadas en la parte experimental de esta tesis. Sus imbalances estequiométricos $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ cubrieron el rango 2 a 8, mientras que en los experimentos realizados en esta tesis tales imbalances cubrieron el rango 1 a 2. Aun cuando el rango de condiciones de reacción no coincide con el de los experimentos de la tesis, interesa saber si el modelo podría ser validado con este conjunto de datos. Para ello se hizo un ajuste de parámetros empleando aquellas formulaciones de la tabla 4.19 correspondientes a imbalances en el rango de 2 a 4 solamente, esto es, todas menos la número 7.

A partir de esos valores se calcularon los datos de entrada del modelo desarrollado, esto es, concentración de diisocianato y relación molar de los polioles respecto del diisocianato. Además, el valor de $\% \text{NCO}_{\text{FINAL}}$ se usó para calcular la conversión final de diisocianato, ya que este es el dato que se reporta en la simulación. Tales valores se presentan en la Tabla 4.20.

Tabla 4.19. Formulaciones sintetizadas por Šebenik y Krajnc (2007).

N°	MDI (g)	PPG 2000 (g)	PPG 400 (g)	% NCO _{FINAL} (w/w)
1	190	0	164	8
2	230	0	132	13,7
3	250	0	108	17
4	70	280	0	3,4
5	95	253	0	6
6	115	230	0	8,1
7	175	175	0	14,8
8	145	103	103	6,8
9	205	37	110	12,8
10	180	85	85	11,0
11	150	157	52	9,1
12	210	74	74	14,5

Tabla 4.20. Datos de entrada al modelo.

N°	[NCO]	R ₂₀₀₀	R ₄₀₀	Conv.FINAL
1	2,3481	0	0,5009	0,540
2	2,8284	0	0,3331	0,360
3	3,1438	0	0,2507	0,285
4	0,8264	0,5060	0	0,500
5	1,1417	0,3369	0	0,355
6	1,4083	0,2530	0	0,285
8	1,7691	0,0899	0,4123	0,520
9	2,5684	0,0228	0,3114	0,360
10	2,2412	0,0597	0,2741	0,375
11	1,7908	0,1324	0,2012	0,365
12	2,5888	0,0446	0,2045	0,275

Teniendo en cuenta los datos que se disponen, conversión y *MW* al final de la prepolimerización, la función que se buscó minimizar es la que se presenta en la Ecuación 4.9.

$$F_{obj} = \min_{X \in R^3} \sum_{f=1}^M \left(\frac{MW_f^{exp} - MW_f^{cal}(X(1), X(2), X(3))}{MW_f^{exp}} \right)^2$$

s.t.

$$\begin{aligned} -8 &\leq X(1) \leq 3 \\ -8 &\leq X(2) \leq 3 \\ 0,001 &\leq X(3) \leq 1000 \end{aligned} \tag{4.9}$$

donde MW_f^{exp} es el peso molecular promedio en peso reportado al final de la prepolimerización en la formulación f , y MW_f^{cal} es el peso molecular promedio en peso calculado mediante el modelo cuando se alcanza la conversión reportada en el trabajo para la formulación f .

El ajuste de parámetros resultó en un coeficiente de determinación aceptable de $R^2 = 0,88$. Los valores de las constantes cinéticas obtenidos mediante el ajuste se presentan en la Tabla 4.21. Cabe aclarar que en pruebas preliminares también se incluyó la reacción correspondiente a un imbalance estequiométrico $[NCO]/[OH] = 8$ (formulación número 7), no resultando posible obtener un valor aceptable para el coeficiente de determinación. Dado que este valor de imbalance es muy elevado, podría esperarse la ocurrencia de reacciones secundarias no contempladas en el modelo desarrollado en esta tesis, por lo que se decidió no incluirla en el ajuste.

Tabla 4.21. Constantes cinéticas obtenidas (70°C).

K_{AB} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,39 \times 10^{-2}$
K_{AC} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$1,22 \times 10^{-2}$
R	0,112

En la Figura 4.47, se presentan los pesos moleculares promedios en peso calculados por el modelo y los reportados en el trabajo de Šebenik *y col.* (2007) para las distintas formulaciones.

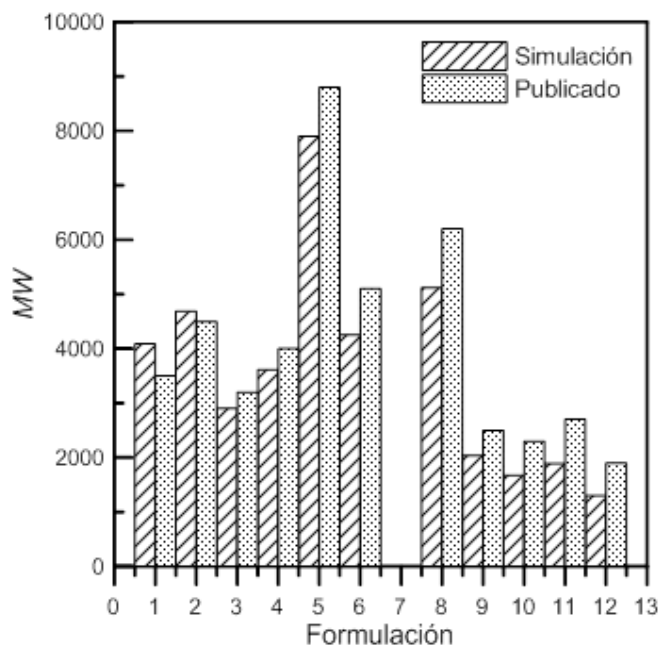


Figura 4.47. Comparación de los resultados publicados con los resultados obtenidos mediante el modelo.

Puede verse que los resultados obtenidos con el modelo son comparables con los reportados por Šebenik, y Krajnc (2007). Se demuestra así que el modelo desarrollado es capaz de ajustarse a datos de reacciones de síntesis de prepolímeros de poliuretanos que usen reactivos de la familia de los empleados en esta tesis, en un amplio rango de condiciones.

4.6. Bibliografía

Eceiza A., K. de la Caba, V. Gascón, M. A. Corcuera y I. Mondragon, *The influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics with tolyl isocyanate*. *European Polymer Journal*: 37, 1685–1993 (2001).

Šebenik U. y M. Krajnc, *Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*: 27, 527–535 (2007).

Verhoeven V., A. D. Padsalgikar, K. J. Ganzeveld y L. P. B. M. Janssen, *A kinetic investigation of polyurethane polymerization for reactive extrusion purposes*, Journal of Applied Polymer Science: 101, 370–382 (2006).

Vivaldo-Lima E., G. Luna-Bárceñas, A. Flores-Tlacuahuac, M. Cruz y O. Manero, *Modeling of nonlinear polyurethane production in batch reactors using a kinetic-probabilistic approach*, Industrial & Engineering Chemistry Research: 41, 5207–5219 (2002).

CAPÍTULO 5

Conclusiones y trabajo futuro

CAPÍTULO 5: Conclusiones y trabajo futuro

5.1 Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se desarrolló un modelo cinético-recursivo que describe la síntesis de poliuretanos en base acuosa y se realizó trabajo experimental para validarlo.

Es destacable que el modelo desarrollado considera las características no lineales del sistema, ya que si bien los reactivos que intervienen en formulaciones de este tipo son por lo general bifuncionales, el material resultante no es lineal dado que existen reacciones secundarias que generan ramificaciones. Esta característica fue tomada en cuenta con éxito. El modelo incluye el cálculo de las propiedades moleculares en la región de postgel, lo que es útil por dos motivos: permite asegurar condiciones de reacción que eviten alcanzar el punto de gel en el reactor o en el envase de pintura, y constituye una herramienta para seguir teóricamente el comportamiento de la pintura una vez aplicada.

Empleando el modelo desarrollado se estudió la influencia de diversas condiciones sobre el MW del material sintetizado. Las conclusiones más importantes fueron:

- ✓ Despreciar las reacciones secundarias que dan lugar a ramificaciones resulta en diferencias en la predicción de MW que aumentan con el avance de reacción. La producción de ramificaciones es poco notable mientras hay dioles en el reactor, pero una vez que estos se consumen la reacción entre el diisocianato alimentado en exceso y los grupos uretanos se ve más favorecida.
- ✓ En la etapa de extensión, para un tiempo de reacción fijo se alcanzan valores de MW mucho mayores cuando el extensor es diamina que cuando es diol. Este

resultado confirma lo esperado teóricamente a partir de los valores de las constantes cinéticas de las reacciones diisocianato+diamina y diisocianato+diol.

✓ La variación de MW con el imbalance estequiométrico es la esperada en la etapa de prepolimerización. Aunque solamente se emplearon relaciones $[NCO]/[OH]>1$, aumentarlas condujo a una reducción de MW , como cabe esperar aún en presencia de reacciones secundarias que consumen grupos NCO, pues la conversión de NCO tiende a ser menor.

Con el propósito de validar el modelo desarrollado, se sintetizaron en nuestro laboratorio distintas formulaciones, y se caracterizaron muestras obtenidas a diferentes tiempos de reacción, determinando la conversión de diisocianato y el MW del polímero. En el transcurso de esos trabajos se desarrolló una técnica rápida para determinar la concentración de diisocianato durante la síntesis del poliuretano, empleando un espectrofotómetro FTIR. Se verificó que los resultados de esta técnica son comparables con los obtenidos mediante el método tradicional de titulación. En promedio se observaron diferencias menores al 6% entre ambas técnicas. La técnica propuesta tiene como ventajas que se requiere baja cantidad de muestra (apenas una gota), no son necesarios reactivos adicionales, y los tiempos requeridos para las determinaciones son muy breves. Técnicas similares fueron reportadas por otros autores (Kaminski y Urban, 1997; Urban, 2000; Wicks *y col.*, 2002; Burel *y col.*, 2005; Echeverría *y col.*, 2006; Sebenik y Krajn, 2007; Cateto *y col.*, 2008).

Empleando los datos experimentales obtenidos en nuestro laboratorio y el modelo desarrollado, se determinaron constantes cinéticas a dos temperaturas de síntesis distintas. Además se emplearon datos de bibliografía para determinar las constantes cinéticas a otra temperatura síntesis, mostrando la flexibilidad y robustez del modelo.

Por último, se puede destacar que el modelo desarrollado permite calcular, para distintas formulaciones iniciales, el MW , la concentración de ramificaciones, la fracción de dioles incorporados a la cadena y el punto de gel. El modelo puede utilizarse para decidir qué formulaciones sintetizar dependiendo de las características mencionadas que se deseen en el producto final.

5.2 Trabajo futuro

Para que el modelo desarrollado en este trabajo de tesis pueda evolucionar a una herramienta útil para los químicos sintetizando recubrimientos en base acuosa, sería necesario realizar algunos trabajos que permitan extenderlo para hacerlo aplicable a más casos de interés práctico. En primer lugar, sería conveniente extender el estudio de la cinética de la síntesis de poliuretano a diferentes temperaturas. Si bien en este trabajo de tesis se realizaron síntesis a dos temperaturas distintas, los datos obtenidos a 50°C presentaron un nivel de dispersión tal que no permitieron lograr un ajuste satisfactorio de las constantes cinéticas. Se deberían repetir las síntesis a 50°C y además realizar otras a una temperatura superior, por ejemplo 70°C. Con ello se contaría con datos a tres temperaturas distintas (50, 60 y 70°C), lo que permitiría profundizar los análisis cinéticos, así como lograr un modelo aplicable a cualquier temperatura de interés.

El modelo desarrollado considera que la reacción es ideal en el sentido de Flory-Stockmayer, esto es, que no hay reacciones intramoleculares, ni efecto de sustitución, ni diferencia intrínseca de reactividad entre los extremos de los reactivos bifuncionales. Esta última suposición no es exacta para algunos reactivos como el IPDI. Si bien se ha mostrado que es posible reducir la diferencia de reactividad entre los grupos isocianatos del IPDI con el uso de ciertos catalizadores como dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) (Zang y col., 2004), tener en cuenta explícitamente esa diferencia haría al modelo más

general. Esto puede lograrse con una extensión del modelo presentado en esta tesis, donde se incluyan más especies conceptuales que capturen los sitios con diferente reactividad.

Por otro lado, hay bibliografía con datos experimentales de propiedades mecánicas en función de las condiciones de reacción de diversos sistemas que incluyen poliuretanos (Kim *y col.*, 1996; Jang *y col.* 2002; Kwak *y col.*, 2003; Pérez-Limiñana *y col.* 2005; Orgilés-Calpena *y col.*, 2009; Liu *y col.*, 2011; Garrison *y col.*, 2014; Cakić *y col.*, 2015; Yitao *y col.*, 2015). Con el modelo actual, o con una extensión del mismo, sería posible correlacionar algunas propiedades mecánicas con las condiciones de reacción. Estas correlaciones resultarían de gran utilidad para quienes sintetizan estos materiales para aplicaciones tecnológicas.

Finalmente, sería muy útil validar la etapa de extensión de cadena del modelo con datos experimentales. Si bien en este trabajo de tesis se presentaron modelos matemáticos para las etapas de prepolimerización y extensión, se validó sólo la etapa de prepolimerización.

5.3 Bibliografía

Burel F., A. Feldman y C. Bunel, *Hydrogenated hydroxy-functionalized polyisoprene (H-HTPI) and isocyanurate of isophorone (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy*, *Polymer*: 46, 15–25 (2005).

Cakić S. M., I. S. Ristić, M. M. Cincović, D. T. Stojiljković, C. J. János, C. J. Miroslav, y J. V. Stamenković, *Glycolyzed poly(ethylene terephthalate) waste and castor oil-based polyols for waterborne polyurethane adhesives containing hexamethoxymethyl melamine*, *Progress in Organic Coatings*: 78, 357–368 (2015).

- Cateto C. A., M. F. Barreiro y A. E. Rodrigues, *Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR*, *Industrial Crops and Products*: 27, 168–174 (2008).
- Echeverría M., P. Peruzzo, O. Pardini, J. Amalvy, *Determinación de isocianato mediante ATR-FTIR y su aplicación en la síntesis de poliuretano*, XXVI Congreso Argentino de Química (2006).
- Garrison T. F., M. R. Kessler, y R. C. Larock, *Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings*, *Polymer*: 55, 1004–1011 (2014).
- Jang J., Y. Jhon, I. Cheong y J. Kim, *Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion*, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*: 196, 135–143 (2002).
- Kaminski A. M y M. W. Urban, *Interfacial studies of crosslinked urethanes: Part II. The effect of humidity on waterborne polyurethanes; a spectroscopic study*, *Journal of Coatings Technology*: 69, 113–121 (1997).
- Kim B. K. y J. C. Lee, *Waterborne polyurethanes and their properties*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*: 34, 1095–1104 (1996).
- Kwak Y.-S., S.-W. Park, Y.-H. Lee y H.-D. Kim, *Preparation and properties of waterborne polyurethanes for water-vapor-permeable coating materials*, *Journal of Applied Polymer Science*: 89, 123–129 (2003).
- Liu X., K. Xu, H. Liu, H. Cai, J. Su, Z. Fu, Y. Guo, y M. Chen, *Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment*, *Progress in Organic Coatings*: 72, 612–620 (2011).

- Orgilés-Calpena E., F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, C. Orgilés-Barceló y J. M. Martín-Martínez, *Influence of the chemical structure of urethane-based thickeners on the properties of waterborne polyurethane adhesives*, Journal of Adhesion: 85, 665–689 (2009).
- Pérez-Limiñana M. A., F. Arán-Aís, A. M. Torró-Palau, A. C. Orgilés-Barceló y J. M. Martín-Martínez, *Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups*, International Journal of Adhesion & Adhesives: 25, 507–517 (2005).
- Šebenik U. y M. Krajnc, *Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers*, International Journal of Adhesion & Adhesives: 27, 527–535 (2007).
- Urban M. W., *Three-dimensional compositional gradients in water-borne urethanes and latexes: Spectroscopic approaches*, Progress in Organic Coatings: 40, 195–202 (2000).
- Wicks Jr. Z. W., D. A. Wicks, y J. W. Rosthauser, *Two package waterborne urethane systems*, Progress in Organic Coatings: 44, 161–183 (2002).
- Yitao Y., W. Jing, y Z. Jianping, *Synthesis of α,ω -hydroxyalkyl telechelic polydimethylsiloxane soft segments and preparation of waterborne polyurethane-polydimethylsiloxane block copolymers*, Journal of Adhesion Science and Technology: 29, 861–874 (2015).
- Zhang S., W. Miao y Y. Zhou, *Reaction study of water-borne polyurethanes based on isophorone diisocyanate, dimethylol propionic acid, and poly(hexane neopentyl adipate glycol)*, Journal of Applied Polymer Science: 92, 161–164 (2004).

APÉNDICE

Datos experimentales obtenidos

Tabla A.1. Formulación N° 3

Tiempo	Conversión	<i>MW</i>
5	0,053	
10	0,088	
20	0,112	450
30	0,218	
40	0,162	480
60	0,176	520
70	0,203	
80	0,198	583
100	0,234	711
120	0,321	905
140	0,37	1163
160	0,417	1486

Tabla A.2. Formulación N° 4

Tiempo	Conversión	<i>MW</i>
10	0,05	
30	0,15	
50	0,22	
60	0,22	985
70	0,26	
90	0,31	
110	0,36	
120	0,41	1468
120		1458
130	0,43	
180	0,47	1505
195		2121
195		2022
225		2029
225		2050
260		2179
260		2160

Tabla A.3. Formulación N° 5

Tiempo	Conversión	<i>MW</i>
10	0,080	
25	0,096	
35	0,198	
50	0,189	
60	0,236	
100	0,262	650
100		644
120	0,386	
140	0,444	915
160	0,496	
180	0,550	1196
180		1218
220	0,639	1692
220		1692
260	0,662	2276
260		2277
280	0,706	2205
300	0,733	2816
300		2753
320		3073

Tabla A.4. Formulación N° 6

Tiempo	Conversión	<i>MW</i>
5	0,036	
10	0,107	
15	0,212	
30	0,238	
60	0,270	491
60		521
95	0,379	635
125	0,430	899
150	0,490	1129
165	0,523	1331
165		1277
195	0,586	1608
195		1644
205		1867
205		1820
225		2003
225		2091
245		2494
245		2471
270		3391

Tabla A.5. Formulación N°7

Tiempo	Conversión	MW
5	0,132	
20	0,188	
35	0,238	460
50	0,277	
70	0,305	598
80	0,320	
105	0,350	703
120	0,395	
140	0,420	838
140		850
175	0,456	1230
210	0,545	1545
210		1660
245	0,576	1787
245		1805
280	0,600	1995
280		1970

Tabla A.6. Formulación N°8

Tiempo	Conversión	MW
10	0,053	
20	0,159	
30	0,186	
60	0,254	
60		497
90	0,314	680
90		686
130	0,54	944
130		929
165	0,685	1130
165		1126
270	0,775	2261
270		2307
405		2333
405		2349

Tabla A.7. Formulación N°9

Tiempo	Conversión	MW
15	0,133	
25	0,161	
35	0,277	
45	0,348	
60	0,422	
100	0,477	650
100		644
140	0,580	915
160	0,626	
180		1196
180		1218
220		1692
260		2276
260		2277
280		2205
300		2816
300		2753

Tabla A.8. Formulación N°10

Tiempo	Conversión	MW
60		985
60		
120		1468
120		1458
180		1505
180		
195		2121
195		2022
225		2029
225		2050
235		2087
235		2048
260		2179
260		2175
300		2257

Tabla A.9. Formulación N°11

Tiempo	Conversión	MW
20	0,105	400
40	0,155	450
60	0,246	526
60		498
80	0,294	674
100	0,430	810
120	0,493	976
120		960
140	0,516	1060
160	0,536	1196

Tabla A.10. Formulación N°12

Tiempo	Conversión	MW
10	0,057	
40	0,217	467
50	0,336	
80	0,354	487
100	0,385	
120	0,421	568
120		555
160	0,456	811
160		840
200	0,493	908
240	0,532	1032
280	0,586	1534
300	0,642	1795
320	0,627	1840

Tabla A.11. Formulación N°13

Tiempo	Conversión	MW
25	0,092	
60	0,160	361
80	0,180	380
120	0,206	540
120		570
160	0,234	610
180	0,258	700
210	0,313	987

Tabla A.12. Formulación N°14

Tiempo	Conversión	MW
5	0,100	
15	0,190	
25	0,217	
35	0,325	
55	0,261	
65	0,460	
90	0,350	360
120	0,420	452
150	0,560	604
180	0,450	826

Tabla A.13. Formulación N°15

Tiempo	Conversión	MW
50	0,097	390
95	0,154	450
140	0,216	510
140		496
190	0,297	550
235	0,350	640
280	0,380	750
280		763
330	0,410	870
375	0,430	1100

Tabla A.14. Formulación N°16

Tiempo	Conversión	MW
60	0,189	353
60		353
120	0,272	509
120		578
180	0,385	794
180		792
240	0,504	992
270	0,537	1187
270		1311
330	0,630	2102
330		2091
370	0,670	2464
370		2451
390		2276
390		2247
410		2834
410		2871
450		3167
450		3153

Tabla A.15. Formulación N°17

Tiempo	Conversión	MW
3	0,34	
60	0,356	583
60		587
120	0,674	905
180	0,845	1305
180		1288
217	0,912	1896
217		1921
240		1770
240		1789
270		1623
270		1645
300		1511
390		1897
390		1920
430		2312

Tabla A.16. Formulación N°18

Tiempo	Conversión	MW
15	0,085	
35	0,152	
45	0,153	
60	0,345	467
60		471
85	0,379	
100	0,542	
120	0,45	788
120		777
180	0,587	1032
180		1012
220	0,745	1232
220		1243
240		1383
240		1421
270		1623
270		1645
300		1510
390		1775
390		1715
430		1805

Tabla A.17. Formulación N°19

Tiempo	Conversión	MW
35	0,121	361
60	0,180	
70	0,221	446
70		475
105	0,318	603
120	0,350	
140	0,467	752
140		767
175	0,525	951
210	0,602	1170
245	0,648	1374
280	0,672	2105
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
335		2554
380		2452
380		2034
430		2587
430		2637

Tabla A.18. Formulación N°20

Tiempo	Conversión	MW
10	0.04	
30	0,169	
60	0,251	623
60		661
90	0,330	
120	0,435	1045
120		1177
150	0,552	
180	0,608	1617
180		1748
200	0,620	
245	0,676	2434
245		2549
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
280		3151
280		3177
320		3202
320		3333
360		3215
400		3465
440		3336

Tabla A.19. Formulación N°21

Tiempo	Conversión	MW
15	0,237	
35	0,364	
65	0,491	
100	0,539	650
100		644
140	0,636	915
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
180		1196
180		1218
220		1692
260		2276
280		2205
300		2816
300		2753