

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES ELASTOMÉRICAS DE POLIURETANO (EPU) UTILIZADO EN LA ELABORACIÓN DE CALZADO. I. ESTUDIO DE LA RELACION ESTRUCTURA-PROPIEDAD.

**José Vega-Baudrit<sup>1</sup>, María Sibaja-Ballesteró<sup>2</sup>, María Elena Hernández-Hernández<sup>3</sup>, Patricia Alvarado-Aguilar<sup>2</sup>**

- 1) Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, España.
- 2) Laboratorio de Polímeros-POLIUNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, apartado 86-3000 Heredia. Correo electrónico: [jvbaudrit@yahoo.es](mailto:jvbaudrit@yahoo.es), Heredia, Costa Rica.
- 3) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería-CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México

### RESUMEN

Redes elastoméricas de poliuretano (EPU) utilizadas comercialmente en la confección de suelas de calzado, fueron sintetizadas a partir de polioles de funcionalidad 2 y 3, y de un prepolímero del diisocianato de difenilmetilo (MDI), utilizando como catalítico al dibutil laurato de estaño (DBTL). Se emplearon distintas proporciones del polirol difuncional para variar el grado de entrecruzamiento en las muestras sintetizadas. De los resultados obtenidos se concluyó que un aumento de la presencia del agente entrecruzante durante la preparación de las muestras, incidió directamente en un aumento general de las propiedades térmicas, reológicas, así como en la densidad y en los análisis de hinchamiento, como reflejo de la formación de una red polimérica con el material empleado.

**Palabras claves:** Poliuretano, diisocianato de difenilmetilo, propiedades térmicas, propiedades reológicas, hinchamiento.

### INTRODUCCIÓN

La selección de materiales para la fabricación de suelas y plantillas ortopédicas, ha sido más un arte que una ciencia. La diferencia para obtener nuevos materiales así como evaluar su calidad para la fabricación de suelas y plantillas puede tener consecuencias tan simples como una pequeña molestia en el talón hasta ser tan crítica como para ser la causa

de la amputación de un pie diabético. No obstante, es poca la investigación dedicada al estudio de materiales poliméricos para éste tipo de aplicaciones [1, 11,12].

Las redes poliméricas de uretano o poliuretanos elastoméricos son ampliamente utilizados en la industria del calzado. Los poliuretanos se obtienen por reacción de policondensación entre isocianatos y polioles, en presencia de catalizadores y surfactantes. Químicamente son poliésteres del ácido carbámico. Según las propiedades requeridas y el uso al que va a destinarse, se han desarrollado varios tipos de poliuretanos que incluyen espumas flexibles y rígidas, láminas, recubrimientos, fibras, adhesivos y elastómeros [2,3].

Para la obtención de poliuretanos elastoméricos (EPU) se pueden utilizar compuestos de baja masa molar, con una funcionalidad mayor a 2 denominados agentes entrecruzadores de la matriz polimérica. Asimismo, se usan compuestos con difuncionalidad a los que se les consideran extendedores de cadena. Así, entre más densa es la reticulación, más duro será el poliuretano y provendrá de substratos con mayor número de grupos funcionales. Y por el contrario, entre más blando y elástico sea el material, así será su funcionalidad [4]. Los poliéteres alifáticos y aromáticos proveen suavidad y flexibilidad, el grupo uretano confiere polaridad y enlaces de hidrógeno, y un entrecruzamiento suave produce enlaces intermoleculares fuertes lo que da alta fortaleza, elasticidad y resistencia a la abrasión. Por otro lado, la polaridad del uretano junto con los enlaces de hidrógeno y el entrecruzamiento produce resistencia química. Se utiliza principalmente en pisos, llantas para autos industriales y aeronaves, patines y suelas, correas, amortiguadores, cobertores de alambres y cables, entre otros. Todas estas propiedades dependen en gran parte de su peso molecular y su estructura molecular.

Numerosas propiedades como la elongación, los módulos, la dureza, las temperaturas de fusión y transición vítrea y la viscosidad deben ser tomadas en cuenta para el buen desempeño de un material. Para evaluarlas usualmente se recurre al estudio de las relaciones estructura-propiedad. Estas relaciones se resumen principalmente en el estudio de la variación de la masa molar de los reactivos utilizados, las fuerzas intermoleculares presentes, la rigidez de cadenas, la rotación de segmentos de las cadenas, la cristalización y el grado entrecruzamiento de estos materiales [3].

El grado de entrecruzamiento se define como la concentración de puntos de unión efectivos en la red polimérica. Un aumento del grado de entrecruzamiento en una muestra, podría ser causa de que el material sea amorfo, más rígido, con mayores módulos,

reduciendo su elongación y el hinchamiento por disolventes, así como incrementar la temperatura de transición vítrea.

Para evaluar el efecto de la variación del grado de entrecruzamiento de un sistema utilizado en la industria para la confección de calzado de poliuretano elastomérico (EPU), se utilizó un sistema conformado por un polioliol difuncional comercial para variar la proporción de entrecruzamiento del producto. Asimismo, se utilizó butanodiol (BDO) como agente extendedor de la cadena, y un agente entrecruzante trifuncional comercial. El sistema también contiene dibutil laurato de estaño (DBTL) como catalítico y un colorante denominado 1,4-diaza-2,2,2-biciclooctano (DABCO). El diisocianato utilizado es un prepolímero del diisocianato de difenilmetilo (MDI). Este sistema utilizado simula fielmente la formulación utilizada en la industria de la confección de suelas de calzado.

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de la variación del grado de entrecruzamiento de EPU's utilizados para la confección de suelas de zapato, utilizando distintas proporciones de agente entrecruzante en la formulación de los materiales evaluados mediante análisis de densidad, solubilidad, fracción soluble, dinámicas de hinchamiento, análisis térmicos y reometría.

## PARTE EXPERIMENTAL

**1. Materiales de partida:** los materiales utilizados para la síntesis de los poliuretanos elastoméricos son de calidad industrial y se usan para la producción de suelas de zapato. Se emplearon dos marcas comerciales de polialcoholes conocidas como P-852 (número de hidroxilo de 27,5 mg KOH/g, funcionalidad: 2, masa molar: 2040 g/eq) y P-505 (número de hidroxilo 30,3 mg KOH/g, funcionalidad: 3, masa molar: 1.851 g/eq) y butanodiol (funcionalidad: 2, masa molar: 90 g/mol). Los componentes P-852, P-505 y el butanodiol, forman parte de una mezcla denominada sistema A, en las siguientes proporciones: 82,3; 5,9 y 8,8% en peso respectivamente. El resto corresponde al catalizador dibutil laurato de estaño (DBTL) y al colorante 1,4-diaza-2,2,2-biciclooctano (DABCO).

Se utilizaron distintas proporciones de P-852 para variar el grado de entrecruzamiento en las muestras. El polioliol P-505, al poseer una funcionalidad de 3 actúa como agente entrecruzante.

El diisocianato utilizado es un prepolímero del diisocianato de difenilmetilo (MDI), compuesto por la mezcla de los isómeros y del MDI sin prepolimerizar. Se le denominó como sistema B, con una masa molar de 442 meq/g.

**2. Síntesis de los poliuretanos:** se partió de las cantidades recomendadas en la industria, con una relación cercana a 1.2 para la relación de grupos NCO y grupos OH, según la siguiente expresión:

$$NCO / OH = \frac{(m \times \frac{meq}{g})_{MDI}}{[ (m \times \frac{meq}{g})_{P-505} ] + [ (m \times \frac{meq}{g})_{P-852} ] + [ (m \times \frac{meq}{g})_{BDO} ]} \quad (1)$$

donde m implica la masa de cada componente en g y meq/g equivale a los miliequivalentes por gramo de componente.

Se colocaron los sistemas A y B, y el P-852 en un reactor de vidrio de una boca y se agitó la mezcla a una velocidad constante de 100 rpm hasta observar el inicio de la gelación. Se utilizó un agitador mecánico Fischer-Scientific con hélice de 4 aspas (diámetro = 44 mm). La mezcla se colocó en un molde circular con tapa (diámetro = 112,5 mm y altura = 2,1 mm), previamente tratado con desmoldante de silicona. Posteriormente, se colocó en una prensa hidráulica de platos paralelos a la máxima presión (0,8 MPa). Se dejó en reposo por 30 minutos. Finalmente, las muestras fueron desmoldadas y se dejaron en reposo por 24 horas dentro de una desecadora con sulfato de calcio anhídrido.

Se sintetizaron 5 muestras con distintas densidades de entrecruzamiento (Tabla 1). Se identificaron como PU-E1 a PU-E5, desde un mayor a un menor porcentaje de agente de entrecruzamiento.

Tabla 1. Cantidades utilizadas para la preparación de las muestras con distintas densidades de entrecruzamiento.

Muestra	Masa (g)			Agente Entrecruzante -P505 (%)
	Sistema A	Sistema B	P-805	
PU-E1	22,66	10,74	-	84,8
PU-E2	21,34	10,72	6,72	64,1
PU-E3	13,34	7,17	8,68	50,8
PU-E4	12,45	7,33	13,29	40,4
PU-E5	8,00	5,36	16,58	27,1

**3. Caracterización de las redes poliméricas:** se utilizaron análisis de espectroscopía IR, se realizaron pruebas de solubilidad e hinchamiento, y se determinaron las fracciones solubles. Asimismo se determinó la densidad aparente de los materiales y se estudiaron sus propiedades térmicas y reológicas.

**3.1 Espectroscopia de Infrarrojo:** se empleó un espectroscopio IR Nicolet 510. Se utilizó la técnica de pastillas de bromuro de potasio previamente desecado a 105 °C.

**3.2. Pruebas de solubilidad:** se colocó aproximadamente 0,1 g de cada muestra en tubo de ensayo y se le añadió cerca de 3 mL de cada disolvente. Se usó tetrahidrofurano, cloroformo, dimetilformamida, acetato de etilo, dicloroetano, clorobenceno, glicerina, tolueno, dicloroetileno, acetona y agua.

**3.3. Análisis de hinchamiento y fracción soluble:** las muestras fueron cortadas en forma cilíndrica (diámetro = 2,5 cm y altura = 0,25 cm). Se pesó y se midieron el diámetro y la altura iniciales. Se colocó en un recipiente con tapa y se agregó el disolvente, elegido según el punto 2,2, hasta cubrir la muestra. Se colocó en un baño de temperatura constante a 25 °C. Transcurrida una hora, la muestra fue retirada con pinzas y luego de eliminar el exceso de disolvente con el papel de filtro, se midió la altura y el diámetro. Se repite lo anterior hasta que las medidas observadas en el material sean constantes. Se calcula el volumen del material a partir del diámetro y la altura medidos. Se representa el volumen en función del tiempo.

La fracción soluble fue determinada a partir de los análisis de hinchamiento, por diferencia entre de la masa final e inicial pesada del material polimérico evaluado.

**3.4. Análisis de Densidad aparente:** se obtuvieron a partir de la pesada de las muestras cilíndricas que se utilizaron en el punto anterior. Se obtiene a partir de la relación de la masa pesada y el volumen inicial del polímero.

**3.5. Calorimetría diferencial de barrido –DSC:** se utilizó un equipo Perkin-Elmer DSC-7. Se realizaron 2 barridos de temperatura de 40 a 250 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y atmósfera de nitrógeno.

**3.6. Análisis Termogravimétricos:** el equipo utilizado fue Shimadzu modelo TGA-40. Las muestras de poliuretano se pesaron exactamente y se colocaron en el portamuestras de platino. Los análisis se realizaron con un flujo de nitrógeno seco a 30 mL/min, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura de 700 °C.

**3.7. Estudio de propiedades reológicas:** se empleó un espectrómetro mecánico dinámico (Reómetro), marca Rheometrics INC., modelo RDS-II, con geometría

rectangular de barra-torsión. Se corrieron las muestras a 25 °C, 1% de deformación a tres frecuencias; 1, 10 y 100 rad/s.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la caracterización estructural de los poliuretanos se utilizó la técnica de espectroscopía IR. No se observó la banda característica a 1725  $\text{cm}^{-1}$  debida al grupo isocianato. Asimismo, no se encontraron diferencias significativas entre los espectros IR de los poliuretanos sintetizados. En la Tabla 2 se presentan la asignación de las principales bandas observadas en los infrarrojos de los materiales sintetizados, así como el tipo de vibración al que corresponden.

Tabla 2. Principales bandas características de los poliuretanos sintetizados.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Tipo de vibración
3480 - 3300	N-H	Estiramiento del grupo uretano; el primer pico es debido al estiramiento asimétrico debido al N-H libre, el segundo se debe a N-H unidos por enlace de hidrógeno.
2868, 2950	C-H	Tensión y estiramiento, aromático y alifático
1731	C=O	Tensión y estiramiento del grupo uretano.
1600	C=C	Estiramiento en el plano del anillo aromático.
1537	C-N N-H	Estiramiento Flexión, interacciones de torcimiento entre el H y los orbitales p del anillo aromático.
1520	C=N	Estiramiento, variable.
1465, 1375	C-H	Flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ .
950, 1300	C-O-C	Tensión.
1600, 750, 550	Aromático	Tensión y Flexión.

Con respecto a los análisis de solubilidad de los EPU (Tabla 3), se utilizaron disolventes con distinta polaridad. Los resultados obtenidos en esta prueba sugieren una naturaleza entrecruzada para estos materiales, pues no se disolvieron en los disolventes polares ni en los no polares. Por lo tanto, ni las consideraciones termodinámicas ni las interacciones soluto-disolvente son lo suficientemente fuertes para solvatar las cadenas de los poliuretanos sintetizados y provocar la disolución del material. Lo anterior se debe a que las interacciones entre las cadenas de la red son enlaces químicos y no atracciones físicas, y a la mínima penetración de las moléculas del disolvente en la red, lo cual está determinado por el tamaño de la misma.

Tabla 3. Pruebas de solubilidad e hinchamiento para las muestras de EPU, a T = 25 °C.

Disolvente	Grado de hinchamiento
Tetrahidrofurano, cloroformo, acetato de etilo, tolueno y acetona	Alto
Dimetilformamida, diclorometano, Clorobenceno y dicloroetileno	Medio
Glicerina y agua	Bajo

Además de confirmar la insolubilidad de los materiales como consecuencia de su estructura entrecruzada, se determinaron cuales eran los disolventes más adecuados para realizar los análisis de hinchamiento. Este fenómeno es ocasionado por la solvatación de las cadenas del polímero. Las técnicas utilizadas para los experimentos de hinchamiento dependen del tipo de medición realizada. Se conocen dos: volumétricas y gravimétricas. En la literatura consultada, se recomienda la volumétrica [5-7]. El hinchamiento máximo del material se da cuando los parámetros de solubilidad del soluto y el disolvente son iguales [8]. Conforme aumenta el entrecruzamiento de un polímero, la capacidad de hinchamiento disminuye, ya que la red se hace más compacta y disminuye la capacidad de penetración del disolvente a la matriz del polímero [9].

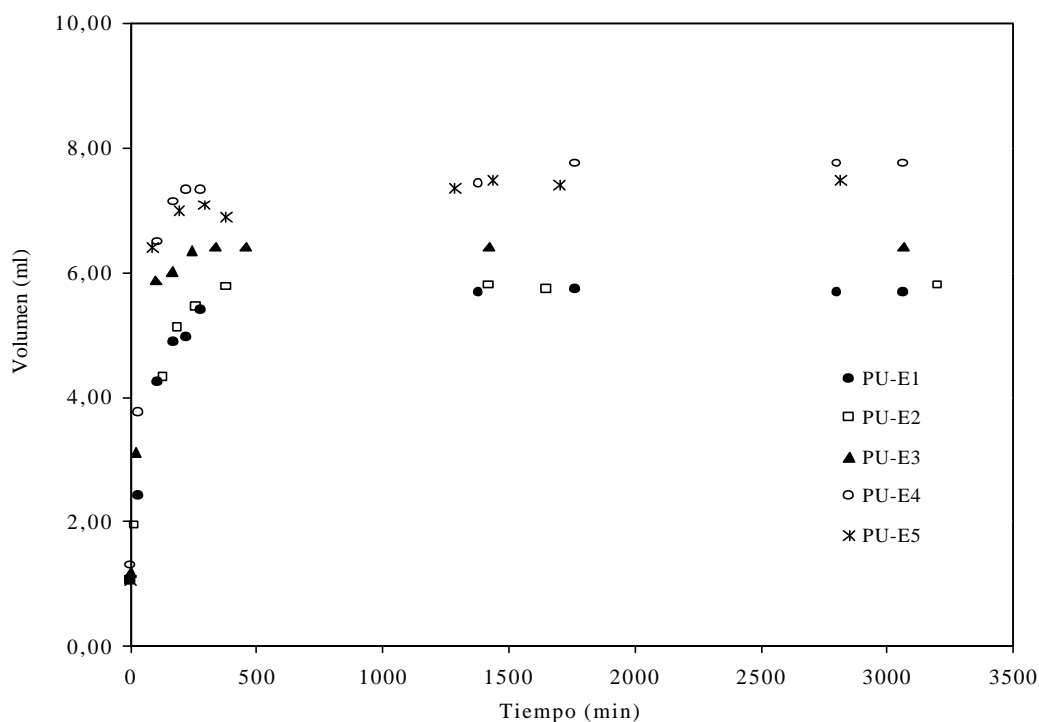


Figura 1. Análisis de hinchamiento para las muestras de EPU, a T = 25 °C.

Finalmente, de los resultados observados en la Tabla 3 se concluye que el cloroformo, el tolueno, el THF y el acetato de etilo, al presentar parámetros de solubilidad muy cercanos entre sí, hace suponer que el parámetro de solubilidad del material sintetizado está cercano a 9,0 Hildebrands, ya que con esos disolventes es que se observa el mayor grado de hinchamiento. El disolvente escogido para las pruebas de hinchamiento fue el cloroformo. Los resultados obtenidos para cada una de los materiales entrecruzados se muestran en la Figura 1.

Los valores que se obtienen cuando la cinética de hinchamiento finaliza, es decir cuando el material alcanza el equilibrio dinámico se muestran en la Tabla 4. Como es de esperarse, la tendencia general es que al aumentar el porcentaje de agente entrecruzante, el volumen de hinchamiento disminuye por efecto de la presencia de un mayor número de entrecruzamientos efectivos en el EPU.

Tabla 4. Resultados obtenidos en la cinética de hinchamiento para las muestras de EPU.

Muestra	Agente entrecruzante (%)	Volumen (mL)
PU-E1	84,84	5,85
PU-E2	64,05	5,90
PU-E3	50,78	6,43
PU-E4	40,39	7,85
PU-E5	27,05	7,33

El hinchamiento está acompañado por un aumento en el volumen del polímero y una disminución de la cantidad del disolvente en que está inmerso el material, sin un cambio en el volumen total del sistema. Como resultado de esto, se obtiene una expresión para el volumen del polímero hinchado que relaciona el peso original del polímero con el peso del polímero hinchado y los valores correspondientes a las densidades del polímero y del disolvente [10]. En la práctica, usualmente se presentan los resultados de las cinéticas de hinchamiento de manera gráfica, y se utiliza el inverso de la fracción en volumen del gel hinchado ( $1/V_2$ ) según la expresión 2:

$$\frac{1}{V_2} = 1 + \frac{(V_s - V_o)}{V_o} \quad (2)$$



En la Figura 2 se observa la relación existente entre el porcentaje de entrecruzante y el volumen final ( $1/V_2$ ) alcanzado en el equilibrio dinámico durante el hinchamiento. La tendencia mostrada indica que al aumentar la presencia del agente entrecruzante en la formulación del material, el volumen de hinchamiento alcanzado en el equilibrio dinámico disminuye como efecto del aumento de entrecruzamiento de la muestra, es decir se reduce la capacidad de penetración del disolvente a la matriz polimérica.

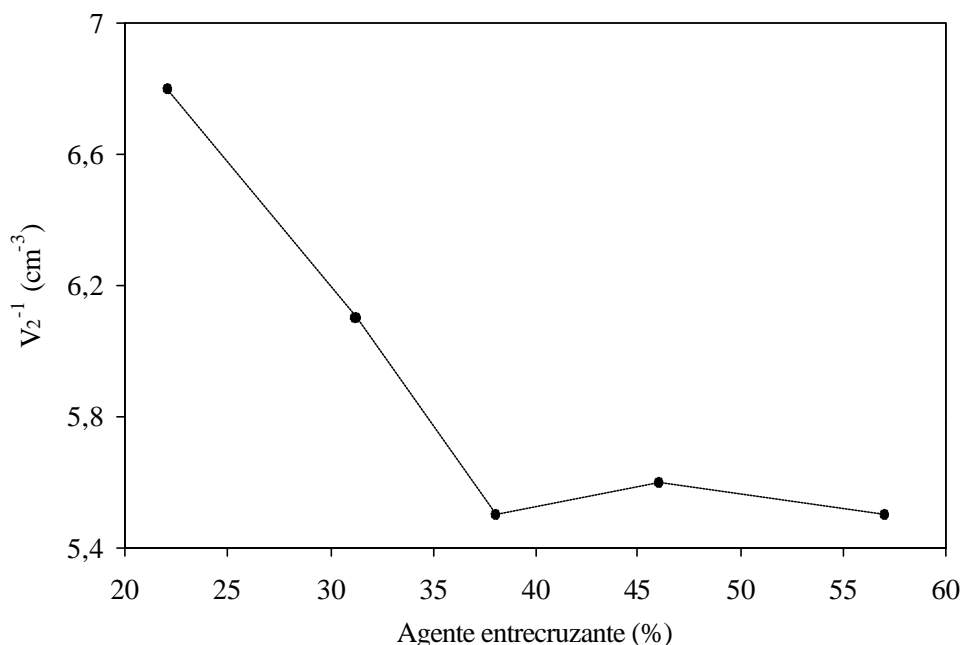


Figura 2. Relación entre en el agente entrecruzante P-505 y el volumen final alcanzado durante las cinéticas de hinchamiento de las muestras de poliuretano entrecruzado.

En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos en los análisis de la densidad aparente. Como es de esperarse, conforme aumenta la cantidad de agente entrecruzante en las muestras, se observa un aumento en la densidad aparente del material. Lo anterior se debe a que, al producirse más puntos de unión efectiva, el material se hace más compacto, la densidad de entrecruzamiento es mayor, por lo que hay menos espacios vacíos dentro de la red polimérica.

Con respecto a la fracción del soluble, y como reflejo de los resultados de las dinámicas de hinchamiento y de la densidad, es de esperarse que la muestra con mayor grado de hinchamiento, es decir la menos entrecruzada presente la mayor fracción soluble (Figura 4). Lo anterior es el resultado de la menor compactación del material denominado PU-E5, lo que facilita que los componentes de la fracción soluble, compuesta de polímeros de bajo peso molecular principalmente, sean más fácilmente solvatados por las moléculas

del disolvente y finalmente ser extraídos. Así, el caso opuesto lo presenta la muestra PU-E1.

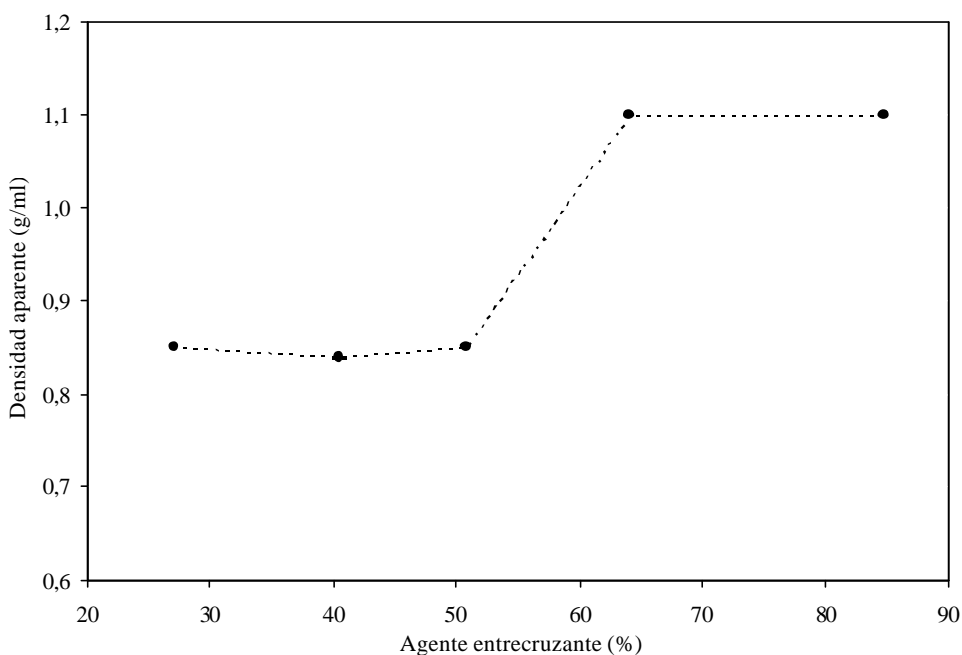


Figura 3. Resultados obtenidos en la determinación de la densidad de los poliuretanos sintetizados.

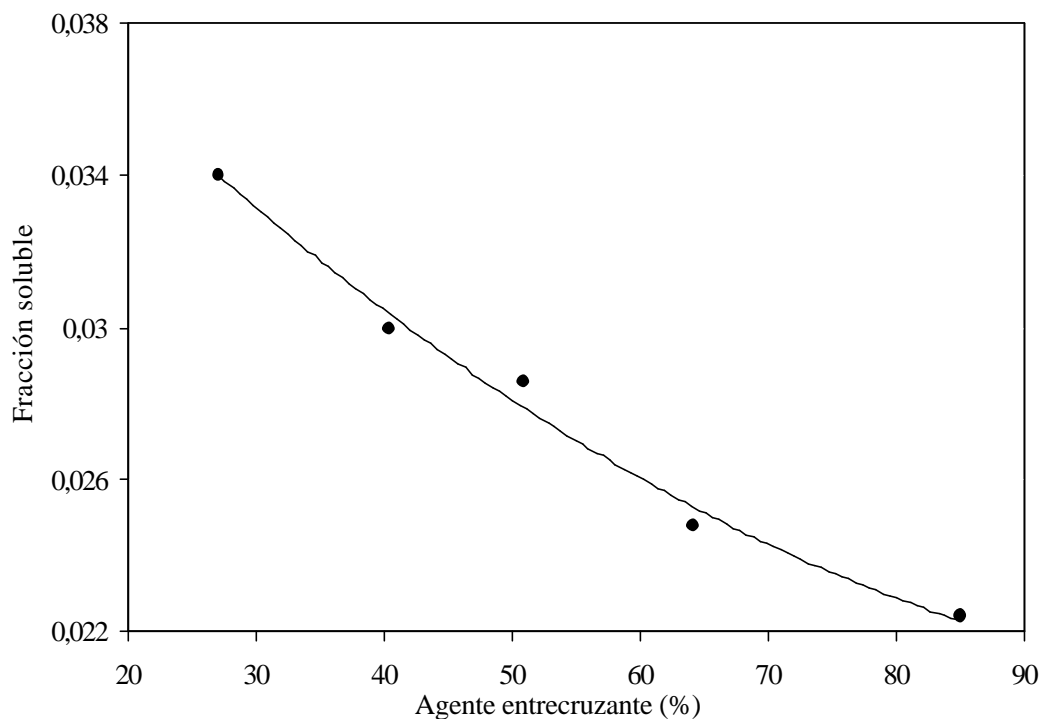


Figura 4. Relación entre el porcentaje de agente entrecruzante P-505 y la fracción soluble obtenida para las muestras de poliuretano.

Por lo tanto, se establece que al disminuir la distancia entre los puntos de unión efectiva o reticulación, los componentes de la fracción soluble no son solubles en el disolvente pues este no puede penetrar la red compacta o matriz polimérica.

En los análisis térmicos se evaluaron los cambios en las propiedades térmicas del material en función de la variación del porcentaje de entrecruzamiento del polímero. En la calorimetría de barrido diferencial (DSC), se demostró que el material, al no presentar picos asociados a la entalpía de fusión o cristalización, es un material entrecruzado. Asimismo, no se observaron transiciones vítreas en el intervalo de temperatura de trabajo evaluado. En los análisis termogravimétricos se observó que todas las muestras comienzan a degradarse a temperaturas cercanas a los 300 °C, se infiere que un aumento en el entrecruzamiento de este material no afecta significativamente la temperatura a la cual el material inicia su degradación ( $T_d$ ). Con respecto a la temperatura de máxima velocidad de descomposición ( $T_{dmax}$ ) se observó que algunas muestras con mayor densidad de entrecruzamiento descomponen a  $T_{dmax}$  mayor que algunas con una densidad menor, lo anterior está relacionado directamente con la movilidad de las cadenas según se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos de las muestras de poliuretano sintetizadas.

Muestra	$T_d$ (°C)	$T_{dmax}$ (°C)
PU-E1	300	440
PU-E2	300	446
PU-E3	305	435
PU-E4	303	439
PU-E5	300	439

En el estudio de las propiedades reológicas, para la obtención del módulo de elasticidad ( $G'$ ) experimental se usó el reómetro con la geometría de barra-torsión. Dichas propiedades pueden ser utilizadas para dar referencias importantes acerca de los posibles usos y propiedades del material. En la Figura 5 se observan los resultados obtenidos en la determinación del módulo de elasticidad ( $G'$ ) a una deformación de 1%, con una frecuencia de 1 rad/s y a una temperatura de 25 °C. Al incrementar el porcentaje de agente entrecruzante en la matriz polimérica, aumenta la cantidad de uniones efectivas en el polímero. Por lo tanto, el módulo de elasticidad aumenta como respuesta al esfuerzo

aplicado por el sistema, es decir el material es más rígido a una frecuencia y temperatura constantes.

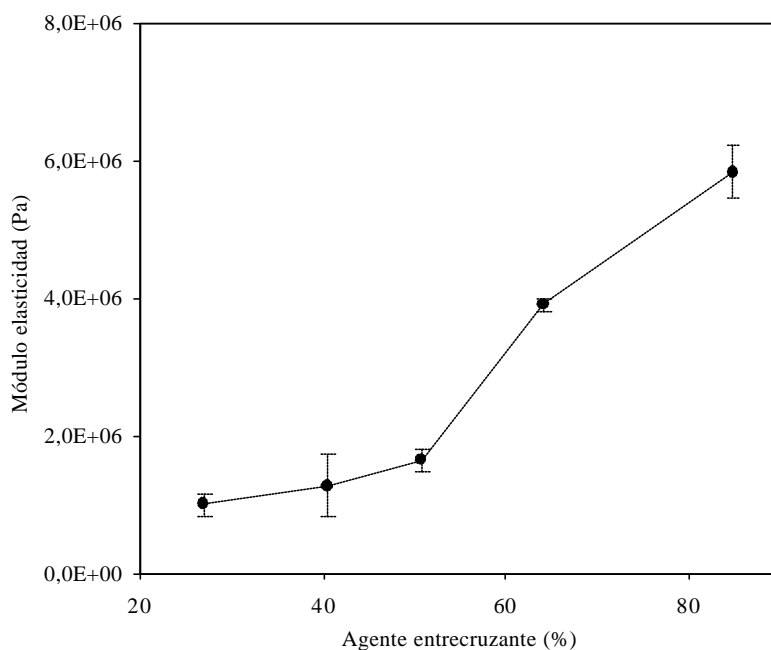


Figura 5. Resultados obtenidos en la determinación del módulo de elasticidad (G') a una deformación de 1%, una frecuencia de 1 rad/s y a una temperatura de 25 °C para las muestras de poliuretano sintetizadas.

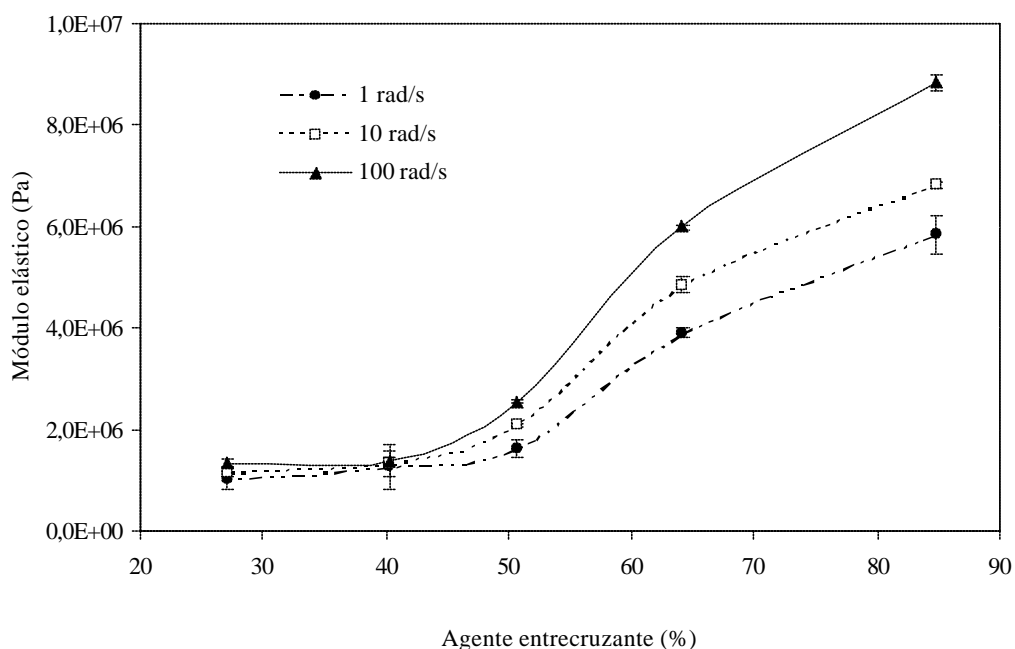


Figura 6. Resultados obtenidos en la determinación del módulo de elasticidad en función del porcentaje de entrecruzante a tres frecuencias distintas, a 1% de deformación, a T = 25 °C.

Sin embargo, al aumentar la frecuencia de deformación desde 1 rad/s a 10 y 100 rad/s, se observa, como puede verse en la Figura 6, que a bajos porcentajes de agente entrecruzante, el material no es afectado, sin embargo al traspasar el 40% de agente entrecruzante, se observa que al aumentar la frecuencia a la que el material es sometido durante la deformación, se produce un aumento en el módulo de elasticidad del polímero como respuesta al aumento del entrecruzamiento de la matriz polimérica.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un estudio acerca de la síntesis y la posterior caracterización de redes elastoméricas de poliuretano. De los análisis de solubilidad se concluyó que, aunque los disolventes utilizados estaban dentro de una amplia gama de polaridad, resultaron ser malos disolventes para los materiales pues los EPU sintetizados son de naturaleza entrecruzada.

En las dinámicas de hinchamiento se observó que al aumentar la concentración del agente entrecruzante, el volumen final alcanzado en el equilibrio dinámico disminuye. De este comportamiento se concluye que dicho material incorporado a la matriz polimérica dificulta la acción del disolvente para producir el hinchamiento. Esto está directamente relacionado con la fracción soluble del poliuretano; la muestra con mayor hinchamiento presentó la mayor fracción soluble. Esto nos permite concluir que la red macromolecular es menos compacta, facilitando que los componentes de la fracción soluble que están dentro de la red sean solvatados por las moléculas del disolvente y finalmente extraídos.

En la termogravimetría (TGA), para un polímero entrecruzado, un incremento de la temperatura causa que el movimiento molecular sea cada vez mayor hasta que las moléculas del polímero se degradan. En este caso, como todas las muestras tendieron a degradarse a temperaturas similares, se concluyó que el aumento en la densidad de entrecruzamiento no afectó la temperatura a la cual el material se degrada. Con respecto a las temperaturas de máxima velocidad de descomposición, se observaron ciertas tendencias. Algunas de las muestras con un mayor grado de entrecruzamiento se descomponían a  $T_{dmax}$  mayor, lo anterior se concluyó, podría estar relacionado con la movilidad de las cadenas.

En los análisis de reometría se concluyó que al aumentar la cantidad de uniones efectivas en el polímero, el módulo de elasticidad aumenta como respuesta al esfuerzo aplicado por el sistema. Asimismo, al aumentar la frecuencia de deformación se concluyó que a bajos porcentajes de entrecruzante el módulo de elasticidad del material no se ve afectado, sin embargo, al sobrepasar el 40% de agente entrecruzante, y aumentar la frecuencia a la que se somete el material durante la deformación, se produce un aumento en el módulo de elasticidad del polímero como respuesta al aumento del entrecruzamiento de la matriz polimérica.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Mata, A., Vega-Baudrit, J., Montero, M., Pereira, R., Sáenz, A., Tecnología, Ciencia y Educación (IMIQ), México, **18(2)**, 2001
2. Deanin, R.D. "Polymer Structure, Properties and Applications", Cahners Publishing Co., Boston, 454-474 (1972)
3. Saunders, J.H., Frisch, K.C. "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Part I, Robert E. Krieger Pub. Florida, 1-13 (1987)
4. Oertel, G. "Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties", Hanser: Munich, 2<sup>a</sup> ed., 7-116 (1993)
5. Errede, L. A., Newmark, R. y Hill, J, Macromol., **19**, 651 (1986)
6. Errede, L. A., Macromol., **19**, 1525 (1986)
7. Errede, L. A., J. Appl. Polym. Sci., **31**, 1749 (1986)
8. Rodríguez, F. "Principios de Sistemas de Polímeros", El Manual Moderno, México D.F., 1984
9. González, R. "Tesis de Maestría de la Universidad de Guadalajara: Estudio de la Solubilidad de Redes Poliméricas", Guadalajara 1988
10. Collins, E., Bares, J. y Billmeyer, F. "Experiments in Polymer Science", Wiley Interscience, New York, 1973
11. Mansour, D., Smith, J., Kaufman, K., Bernhardt, K., Miles, K., Schaeffer, M., Medicine & Science in Sports & Exercise, **36**, 5 (2004)
12. Sathiyalekshmi, K., Gopalakrishnan, S., Advances in Polymer Technology, **23**, 2 (2004)