

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES ELASTOMÉRICAS DE POLIURETANO (EPU) UTILIZADO EN LA ELABORACIÓN DE CALZADO. II. UTILIZACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS

**José Vega-Baudrit<sup>1</sup>, María Sibaja-Ballester<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, Costa Rica. Correo electrónico: [jvbaudrit@yahoo.es](mailto:jvbaudrit@yahoo.es)

3) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería-CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México

### RESUMEN

Materiales poliméricos de uretano, obtenidos a partir de poliéteres y un prepolímero del diisocianato de difenilmetilo (MDI), fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante modelos matemáticos establecidos.

Se utilizaron varios modelos que permitieron describir el comportamiento de estos materiales. Se concluyó que tanto la teoría del hule ideal y como el Método recursivo representan adecuadamente la relación entre la densidad de entrecruzamiento en las muestras, en función de la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento ( $M_{wc}$ ).

Finalmente, de los resultados obtenidos en el estudio de la relación estructura-propiedad, a partir de la densidad de entrecruzamiento y el módulo elástico del material, se concluyó que el Método recursivo, describe adecuadamente la relación densidad de entrecruzamiento-módulo del sistema evaluado, especialmente a baja densidad de entrecruzamiento.

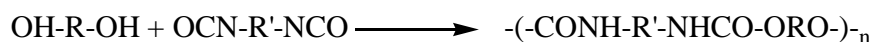
**Palabras claves:** poliuretano, densidad de entrecruzamiento, poliéteres, diisocianato de difenilmetilo, elastómeros

### INTRODUCCIÓN

Históricamente los primeros poliuretanos fueron sintetizados en la década de los años treinta por Bayer y colaboradores. En ese período, se evaluó la manera de obtener polímeros por

otras rutas sintéticas. Finalmente, se obtuvo un material parecido al poliuretano denominado Perlon U. Dicho material es un derivado del hexametilendiisocianato (HMD) y el 1,4-butanodiol (BDO). Posteriormente Rothrock y Hill realizaron trabajos sobre poliuretanos elastoméricos y recubrimientos, sin embargo el crédito de ser el descubridor de los poliuretanos se le atribuye a Bayer (1).

Los poliuretanos son el producto de la condensación de un poliisocianato con un polioliol, en presencia de otras sustancias. Dentro de esa reacción de policondensación, se produce una serie de reacciones químicas complejas que ocasionan la formación de muchos enlaces químicos, entre ellos el del grupo uretano, que es el principal y resulta de la reacción entre poliisocianatos y polialcoholes mediante la siguiente ecuación general:



Dependiendo del tipo de reactivos y de la proporción entre ellos, es posible obtener materiales poliméricos termoplásticos lineales o termoestables tridimensionales.

Debido a sus múltiples usos, los poliuretanos (PU) se encuentran entre los polímeros tridimensionales más utilizados en la actualidad. Se les puede obtener en varias formas tales como láminas, espumas, adhesivos y pinturas; otra característica es que sus propiedades pueden ser fácilmente controladas.

En los últimos veinte años las investigaciones se han orientado fuertemente al campo de la síntesis de poliuretanos elastoméricos y al estudio de sus propiedades. Christenson y colaboradores, así como Hartmann y colaboradores, han estudiado la relación estructura-propiedad de poliuretanos en función de la separación de fases (2, 3). Thompson y colaboradores basaron sus estudios en poliuretanos elastoméricos ionoméricos (4). Más recientemente, Damian y colaboradores, han evaluado las propiedades de las redes de poliuretano y materiales híbridos inorgánicos, y su relación con la morfología (5).

Por otro lado, se ha visto que dentro del estudio de poliuretanos entrecruzados o elastoméricos, uno de los principales problemas que se encuentra al caracterizar y justificar su comportamiento estructural es propiamente la estructura de la red. Hace más de seis décadas, Flory fue uno de los pioneros en el desarrollo de relaciones matemáticas que permitieron obtener parámetros estructurales como la densidad de entrecruzamiento (6-8). En 1943 Stockmayer usó

métodos combinatoriales para calcular la distribución de las especies formadas durante la polimerización por condensación (9). Gordon en 1962, mostró como los promedios de pesos moleculares podrían estimarse de los procesos de ramificación y de la generación de funciones de probabilidad (10). Todas estas teorías, así como los modelos de cascada y modelos estadísticos combinatoriales, son muy complejas y difíciles de aplicar aún para sistemas ideales (11).

Las teorías de formación de la red polimérica son herramientas que permiten describir los cambios estructurales que se dan en los sistemas en función de la conversión de grupos funcionales. La complejidad de los polímeros ramificados y entrecruzados puede ser evaluada a partir de parámetros que incluyen información de la composición inicial del sistema, funcionalidad de los componentes iniciales (número y tipo), reactividad y mecanismos de reacción, entre otros. La información que se obtiene incluye distribuciones o promedios de la masa molar, punto de gelado (punto crítico), cantidad de la fracción sol y la gel, densidad de entrecruzamiento, entre otros (12). Esta información estructural es muy importante pues permite entender y predecir muchas propiedades de un material.

Estas teorías usualmente se clasifican en dos grupos: (a) los que incluyen a los modelos gráficos adimensionales y (b) los de simulación de la formación de la red en un espacio  $n$ -dimensional. Los primeros se basan en modelos de estructuras ramificadas tipo “árbol”, no poseen correlación espacial. La generación de estructuras se produce de dos formas; la primera utiliza métodos estadísticos de crecimiento a partir de las unidades en cada estado de formación. La otra emplea métodos cinéticos semejantes a la cinética química y el desarrollo del grado de distribución de la polimerización es descrito por un infinito número de ecuaciones cinéticas diferenciales (12, 13).

La diferencia esencial entre las teorías cinéticas y estadísticas es la forma de generar las estructuras moleculares, las ramificaciones de las moléculas y el gel, además en la forma de tratar matemáticamente las aproximaciones. Se ha visto que, para reacciones al azar o sistemas que envuelven grupos funcionales de reactividad independiente, las soluciones obtenidas con ambos métodos son idénticas antes y más allá del punto de gelado. Y por el contrario para sistemas donde la reactividad de los grupos funcionales depende de los grupos en el entorno, o cuando el mecanismo de reacción no es del tipo “por pasos”, las soluciones no son idénticas (13).

Los métodos más utilizados son los estadísticos, sobretodo en aplicaciones relacionadas con el “ensamblaje” de estructuras ramificadas o entrecruzadas a partir de unidades

fragmentarias. Dichos métodos están basados en los modelos de Flory (6-8, 14, 15) y Stockmayer (9). Posteriormente fueron generalizados por Gordon (10). Se les conoce también como “de cascada”, ya que utiliza sustituciones en forma de cascada para obtener las estructuras. También utilizan funciones para generar probabilidades con significado físico. Posteriores modificaciones de estos métodos de ramificación fueron dadas por Miller y Macosko (16-18). Dichas modificaciones estaban orientadas hacia el tratamiento matemático del fenómeno, y como el modelo propuesto era similar, los resultados fueron los mismos. Este método permite calcular directamente las propiedades moleculares promedio, lo cual es una ventaja pues los métodos de Flory y Stockmayer primero derivan la distribución de tamaños y luego obtienen las propiedades promedio (19).

En el caso de las simulaciones (b), las correlaciones espaciales se toman en cuenta para el modelado de la formación de la red en el espacio n-dimensional. La simulación es realizada en un sistema finito y se utiliza un ordenador. Uno de los métodos de simulación más usado es el de percolación, en donde los monómeros se colocan en los puntos del retículo y los enlaces son dispuestos al azar. Este método puede explicar los efectos espaciales tales como la ciclización y el volumen excluido, sin embargo no refleja exactamente la química de formación y rompimiento de enlaces. Lee y Eichinger trabajaron con simulaciones de la estructura y elasticidad de redes de poliuretano. Se encontró que ciertas redes modelo de uretano, estaban de acuerdo con lo predicho por teorías como la del Método recursivo propuesta por Macosko y Miller (16, 17, 20, 21). En este trabajo se utilizó esta última metodología para determinar los parámetros estructurales de las redes modelo del poliuretano sintetizado.

El Método recursivo se basa en la naturaleza recursiva del proceso de ramificación y la ley elemental de probabilidad condicional para determinar algunos parámetros característicos de las redes más allá del proceso de gelación tales como punto de gelado, fracción gel, densidad de entrecruzamiento, entre otros. Este método parte de los siguientes supuestos: (i) todos los grupos funcionales del mismo tipo son igualmente reactivos; (ii) todos los grupos reaccionan independientemente uno de otro; y (iii) no hay reacciones intramoleculares, o sea no hay ciclización.

El objetivo de este trabajo es caracterizar fisicoquímicamente, mediante modelos matemáticos establecidos, poliuretanos elastoméricos obtenidos a partir de poliéteres y un

prepolímero del diisocianato de difenilmetilo (MDI). Este material fue ampliamente caracterizado mediante un estudio de la relación estructura-propiedad (22).

Se empleó el Método recursivo y la teoría del hule ideal para evaluar el efecto del aumento de la densidad de entrecruzamiento en las muestras, en función de la masa molar ( $M_{wc}$ ), a partir de los valores obtenidos en dinámicas de hinchamiento y la ecuación de Nielsen modificada. Asimismo, los resultados obtenidos en el estudio de la relación estructura-propiedad, a partir de la densidad de entrecruzamiento y el módulo del material, se utilizan para establecer el modelo matemático más adecuado de tal forma que permita describir la relación densidad de entrecruzamiento-módulo del sistema en estudio.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiales de partida:** los materiales utilizados para la síntesis de los poliuretanos son de calidad industrial y se usan para la producción de suelas de zapato. Se emplearon dos marcas comerciales 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: 1851 g/eq), así como butanodiol (funcionalidad: 2, masa molar: 90 g/mol).

Los componentes P-852, P-505 y el butanodiol, formaban parte de una única 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 del P-852 para variar el grado de entrecruzamiento en las muestras. El poliol P-505, al poseer una funcionalidad de 3, actúa como agente entrecruzante. El diisocianato que se utilizó, 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.

**Síntesis de los poliuretanos entrecruzados:** se siguió el método descrito por Vega-Baudrit y colaboradores (22). Se sintetizaron 5 tipos muestras con distintas densidades de entrecruzamiento. Se identificaron como PU-E1 a PU-E5, desde un mayor a un menor porcentaje

de agente de entrecruzamiento. En la Tabla 1 se muestran las cantidades empleadas en la preparación de los poliuretanos, así como la nomenclatura utilizada.

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

**Modelado matemático:** a partir del estudio de la relación estructura-propiedad previamente realizado (22), y mediante modelos matemáticos como el Método Recursivo y la Teoría del Hule Ideal, se evaluó el efecto del aumento de la densidad de entrecruzamiento en la muestras, en función de la masa molar ( $M_{wc}$ ) a partir de los valores obtenidos en dinámicas de hinchamiento y la ecuación de Nielsen modificada. Por otra parte, los resultados obtenidos en el estudio de la relación estructura-propiedad, a partir de la densidad de entrecruzamiento y el módulo del material, se utilizan para establecer el modelo matemático más adecuado de tal forma que permita describir la relación densidad de entrecruzamiento-módulo del sistema en estudio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En una anterior publicación (22), 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 polioliol 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. En este segundo artículo, se evalúan distintos modelos matemáticos, de tal forma que se conozca la relación existente entre la densidad de entrecruzamiento y el modulo de los materiales.

Para determinar la densidad de entrecruzamiento  $[X]$  de las muestras de poliuretano, se utilizó el Método recursivo (16, 17). Para este sistema en particular se emplearon materiales de partida trifuncionales y bifuncionales, por lo que el valor de la densidad de entrecruzamiento viene dada según se muestra en la ecuación [1].

$$[X] = \sum_{f_i}^{fk} [A_{f_i}]_0 P(X_{m, f_i}) \quad (1)$$

El valor de  $[A_{f_i}]_0$  corresponde a la concentración inicial de la especie  $A_{f_i}$ . La funcionalidad está representada por  $f$ , y para que se de un entrecruzamiento efectivo, el valor mínimo de  $f_i$  debe ser de 3. Este método supone que un monómero  $A_{f_i}$  escogido al azar actúa como una unión efectiva si tres o más de sus “brazos” miran a la red infinita. Si sólo un brazo es infinito, esta molécula estará libre en la red; si son dos, forma parte de una cadena que conecta dos puntos de unión efectiva, pero no es un punto de unión efectiva. El término  $P(X_{m, f_i})$  representa la probabilidad de que un monómero  $A_{f_i}$  tenga entrecruzamientos efectivos de grado  $m$  según se muestra en la ecuación [2]

$$P(X_{m, f_i}) = \binom{f_i}{m} P(F_{A_{afuera}})^{f_i-m} [1 - P(F_{A_{afuera}})]^m \quad (2)$$

El término  $P(F_{A_{afuera}})$  mostrado en la ecuación [3] representa una relación entre el grado de conversión del sistema ( $p$ ), fracciones mol del sistema ( $a_{fi}$ ) y la relación estequiométrica ( $r$ ):

$$P(F_{A_{afuera}}) = \frac{[1 - (a_3 + a_2)rp^2]}{a_3rp^2} \quad (3)$$

Los valores de  $a_{fi}$  (fracción mol) se obtienen a partir de la ecuación [4]

$$a_{fi} = \frac{f_i A_{fi}}{\sum_i f_i A_{fi}} \quad (4)$$

Las ecuaciones obtenidas a partir de la aplicación de la ecuación [4] para este sistema en particular, son mostradas en la ecuación [5]; en la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos a partir de la utilización de ambas ecuaciones.

$$a_3 = \frac{3A_3}{3A_3 + 2A_2} \quad (5)$$

$$a_2 = \frac{2A_2}{3A_3 + 2A_2}$$

Tabla 2. Valores de  $a_3$ ,  $a_2$  y de la fracción soluble utilizados para calcular la densidad de entrecruzamiento para las muestras sintetizadas.

Muestra	$a_3$	$a_2$
PU-E1	0.1831	0.8168
PU-E2	0.1722	0.8278
PU-E3	0.1619	0.8381
PU-E4	0.1507	0.8493
PU-E5	0.1291	0.8709

El valor de  $r$  observado en la ecuación [3] obtiene a partir de la ecuación [6]:

$$\frac{1}{r} = \frac{(NCO)}{(OH)} = \frac{\left(m \times \frac{meq}{g}\right)_{MDI}}{\left(m \times \frac{meq}{g}\right)_{P-505} + \left(m \times \frac{meq}{g}\right)_{P-852} + \left(m \times \frac{meq}{g}\right)_{BDO}} \quad (6)$$

En donde  $m$  es la masa de cada componente de la mezcla reaccionante, y  $meq/g$  equivale a los miliequivalentes por gramo presentes de cada especie. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. El valor de  $r$  utilizado es cercano a 1 porque en investigaciones previas, se determinó que los poliuretanos preparados con valores cercanos a 1 presentan las mejores características termomecánicas (22).



Tabla 3. Valores determinados para la relación estequiométrica r.

Muestra	r
PU-E1	1,0841
PU-E2	1.0904
PU-E3	1.0330
PU-E4	1.0680
PU-E5	1.1014

Finalmente, para obtener el valor del grado de conversión (p), se utiliza la definición de fracción soluble ( $W_s$ ) mostrada en la ecuación [7]

$$W_s = P(F_{A^{afuera}})^2 \quad (7)$$

y como  $P(F_{A^{afuera}}) = [1 - (a_3 + a_2)rp^2]/a_3rp^2$ , sustituyendo en la expresión [7]

$$W_s = \frac{[1 - (a_3 + a_2)rp^2]^2}{a_3rp^2} \quad (8)$$

Los valores de  $W_s$  fueron obtenidos experimentalmente, por lo tanto p se despeja de la ecuación 8. Asimismo, el valor de  $P(F_{A^{afuera}})$  se obtiene directamente de la fracción soluble. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados obtenidos en la fracción soluble, probabilidades y conversiones finales para las muestras de poliuretano sintetizadas.

Muestra	$W_s$	$P(F_{A^{afuera}})$	p
PU-E1	0.024	0.121	0.95
PU-E2	0.025	0.096	0.95
PU-E3	0.029	0.197	0.97
PU-E4	0.030	0.236	0.95
PU-E5	0.034	0.223	0.94

Para determinar el valor de  $P(X_{m,fi})$ , en este caso en particular, como la máxima y mínima funcionalidad de los monómeros reaccionantes que tienen la capacidad de producir entrecruzamientos efectivos es la misma, es decir 3, los valores de  $P(X_{3,3})$  según la ecuación (2)

se determinan a partir de la ecuación (9). Los resultados obtenidos para  $P(X_{3,3})$  se muestran en la Tabla 5:

$$P(X_{3,3}) = [1 - P(F_{A^{afuera}})]^3 \quad (9)$$

Tabla 5. Resultados obtenidos en  $P(X_{3,3})$  para las muestras de poliuretano sintetizadas.

Muestra	$[A_{fi}]_{P-505}/$ $\text{mol L}^{-1}$	$P(X_{3,3})$
PU-E1	0.1103	0.68
PU-E2	0.0887	0.74
PU-E3	0.0733	0.52
PU-E4	0.0601	0.45
PU-E5	0.0423	0.47

Como se observa, si bien la concentración de agente entrecruzante va disminuyendo desde PU-E1 a PU-E5, la probabilidad de la formación de entrecruzamientos efectivos  $P(X_{3,3})$  no guarda la misma proporción en las muestras PU-E4 y PU-E5, es decir la muestra PU-E4 presenta una menor probabilidad de formar puntos de entrecruzamiento que la esperada. Lo anterior se debe a que la probabilidad  $P(X_{3,3})$ , depende de la relación estequiométrica “r” (Tabla 3) y la conversión “p” (Tabla 4); y en la muestra PU-E5 el valor de r es superior, por lo tanto posee una probabilidad  $P(X_{3,3})$  mayor que la mostrada por PU-E4.

Tabla 6. Resultados obtenidos en la densidad de entrecruzamiento para las muestras de poliuretano sintetizadas.

Muestra	$[X]$ $\text{mol L}^{-1}$
PU-E1	0.075
PU-E2	0.066
PU-E3	0.038
PU-E4	0.027
PU-E5	0.020

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de la densidad de entrecruzamiento  $[X]$  a partir de los valores obtenidos en los cálculos anteriores (ecuación [1]).

La Figura 1 muestra la relación existente entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje del agente responsable del entrecruzamiento agregado a cada muestra sintetizada. Como es de esperarse, al aumentar la presencia del entrecruzante P-505, la densidad de entrecruzamiento aumenta, como respuesta a una mayor probabilidad de formación de grupos de unión efectiva.

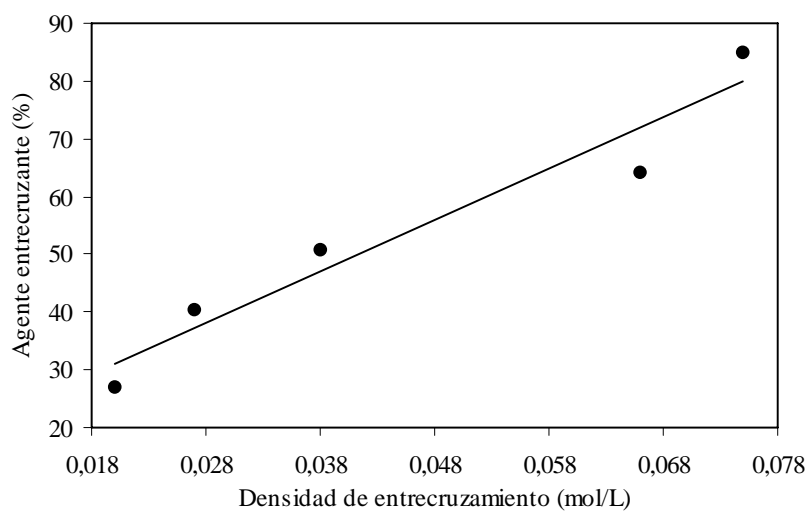


Figura 1. Relación entre el porcentaje de entrecruzamiento y la densidad de entrecruzamiento obtenida a partir del Método Recursivo.

En la Figura 2 se muestra la relación experimental existente entre el volumen alcanzado en las dinámicas de hinchamiento y la densidad de entrecruzamiento. Como se concluyó en un trabajo previo (22), al aumentar la densidad de entrecruzamiento del material, como respuesta al aumento de la presencia de agente de entrecruzamiento, el material alcanza el equilibrio dinámico a un menor volumen de hinchamiento.

Asimismo, existe una relación directa entre la fracción soluble y la densidad de entrecruzamiento (Figura 3). Al aumentar la densidad de entrecruzamiento, la red es más compacta, por lo que es más difícil extraer los componentes de la fracción soluble que se encuentran dentro de la red polimérica.

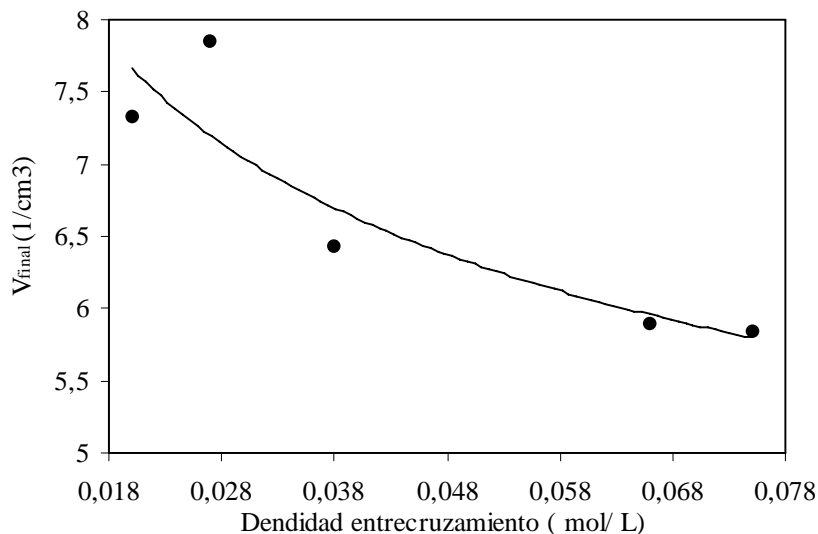


Figura 2. Relación entre el volumen alcanzado en las dinámicas de hinchamiento y la densidad de entrecruzamiento.

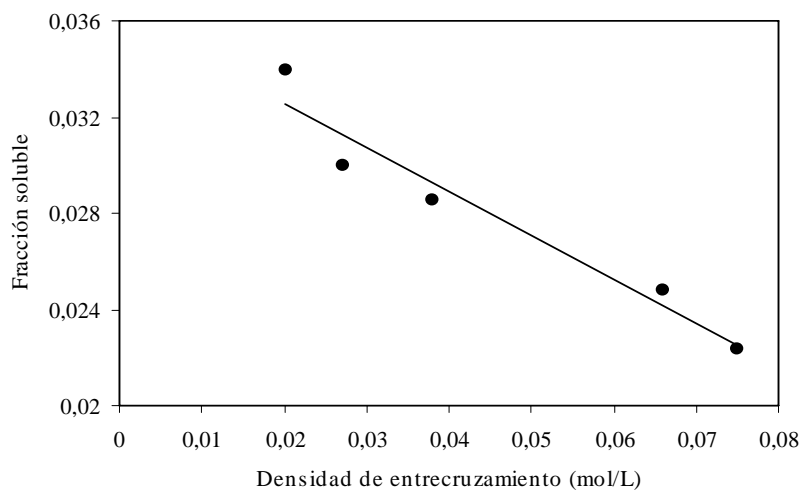


Figura 3. Relación entre la fracción soluble y la densidad de entrecruzamiento de las muestras de poliuretano.

Lo anterior se debe a que la distancia entre los puntos de unión efectiva o reticulación es menor al aumentar la densidad de entrecruzamiento, por lo que los componentes de la fracción sol, aunque sean un sistema de carácter sólido que no está unido químicamente a la red, no podrán ser solubilizados en el disolvente pues éste no puede penetrar la red compacta de la matriz polimérica.

En el artículo anterior (22), mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), de espectroscopía de infrarrojo y la medición de la fracción soluble, se indica que en los poliuretanos sintetizados, luego del período de curado, los materiales de partida reaccionaron completamente. El Método recursivo de Macosko permite calcular lo que se conoce como conversión en el punto de gelado, permitiendo corroborar lo determinado experimentalmente con el DSC, espectroscopía IR y la fracción soluble. La expresión generalizada que permite calcular el punto de gelación (23) para una mezcla de polioles e isocianatos se muestra en la ecuación [10]:

$$rp_{gel}^2 = \frac{1}{(f_e - 1)(g_e - 1)} \quad (10)$$

El valor de  $f_e$ , calculado a partir de la ecuación [11], corresponde a la funcionalidad en peso promedio de una mezcla de  $i$  polioles con concentración molar  $A_{fi}$ .

$$f_e = \frac{\sum f_i^2 A_{fi}}{\sum f_i A_{fi}} \quad (11)$$

Para  $g_e$  (isocianatos) se define de manera similar.

$$g_e = \frac{\sum f_i^2 B_{fi}}{\sum f_i B_{fi}} \quad (12)$$

Teóricamente, en el punto de gelado se da la transformación súbita e irreversible del líquido viscoso a un gel elástico e insoluble. La masa molar aumenta rápidamente y algunas cadenas de poliuretano comienzan a unirse para formar la red de masa molar infinita. El proceso de formación de la red en la que se llega a la producción de un polímero completamente entrecruzado se denomina curado. El proceso de gelación no inhibe necesariamente el proceso de curado, más allá del punto de gelado, la reacción procede hasta la formación de una red infinita con las dimensiones del reactor donde se llevó a cabo la reacción.

Tabla 7. Resultados obtenidos en la determinación del punto de gelado para las muestras de poliuretano sintetizadas.

Muestra	$p_{gel}$
PU-E1	0.85
PU-E2	0.85
PU-E3	0.89
PU-E4	0.89
PU-E5	0.89

Nótese que, según las Tablas 4 y 7, las conversiones  $p$  obtenidas luego del proceso de curado son altas, lo que explicaría los resultados obtenidos con el DSC, así como en los infrarrojos. Además, dichas conversiones al ser mayores que las conversiones en el punto de gelado  $p_{gel}$ , indican que el material ha gelado.

Por otra parte, los resultados obtenidos con las anteriores relaciones matemáticas del Método recursivo, pueden ser aplicados al Modelo de elasticidad del hule, esto permite evaluar directamente la relación estructura-propiedad existente entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo del material.

A partir del Método recursivo y según ecuación [13], es posible obtener la relación de la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento conocida como  $M_{wc}$ .

$$M_{wc} = \frac{bE(C_B) + a_e E(C_{A,E}) + a_m E(C_{A,m})}{B + a_e + a_m} \quad (13)$$

donde  $b$ ,  $a_e$  y  $a_m$  son probabilidades definidas por:

$$\begin{aligned} b &= B_2 M_{B2,n} P(F_{Aafuera})^2 \\ a_e &= \sum_{i=3}^f A_f M_{Af} i [1 - P(F_{Aafuera})]^i P(F_{Aafuera})^{f-i} \\ a_m &= A_f (M_{Af} - (f-2)M_A) [1 - P(F_{Aafuera})]^2 P(F_{Aafuera})^{f-2} \end{aligned} \quad (14)$$

En estas ecuaciones,  $f$  tiene un valor de 3, los valores de  $P(F_A^{afuera})$  se reportan en la Tabla 4. El valor de  $B_2$  corresponde a los moles del isocianato agregado a cada muestra. Los valores de  $M_{B2}$ ,  $M_{A3}$  y  $M_A$  corresponden a las masas molares del isocianato, el polioli trifuncional y el polioli difuncional, con valores de 442; 5555,5 y 1851,8 g/mol respectivamente. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos en estas determinaciones.

Asimismo, es necesario determinar los valores de  $E(C_B)$ ,  $E(C_{A,E})$  y  $E(C_{A,m})$  a partir de las siguientes expresiones:

$$E(C_B) = M_{B2} + 2[E(C_B^{adentro}) - M_{B2,n}] \quad (15)$$

Para calcular  $E(C_B^{adentro})$  se utiliza:

$$E(C_B^{adentro}) = M_{B2,n} + E(C_B^{afuera}) \quad (16)$$

Y el valor de  $E(C_B^{afuera})$  a partir de:

$$E(C_A^{afuera}) = \frac{M_{B2,n} + M_A(1-C) + [M_{Af} - (f-2)M_A]}{(1-C)} C \quad (17)$$

El valor de  $C$  es la probabilidad de que la cadena continúe a través de un  $A_f$  es:

$$C = \frac{O}{P} \quad (18)$$

Los valores de  $O$  y  $P$  se calculan a partir de relaciones de  $P(F_A^{afuera})$ , las cuales se encuentran en la Tabla 4.

$$O = \begin{bmatrix} f-1 \\ 1 \end{bmatrix} [1 - P(F_A^{afuera})] P(F_A^{afuera})^{f-2} \quad (19)$$

$$P = \left[ \sum_{i=1}^{f-1} \binom{f-1}{i} \right] [1 - P(F_A^{afuera})]^i P(F_A^{afuera})^{f-1-i}$$

Y para determinar los valores de  $E(C_{A,e})$  y  $E(C_{A,m})$  se utilizan las relaciones mostradas en la expresión [20]. En la Tabla 8 se dan los resultados obtenidos en estas determinaciones.

$$E(C_{A,e}) = M_A + E(C_A^{afuera}) \quad (20)$$

$$E(C_{A,m}) = M_{Af} - (f - 2)M_A + 2E(C_A^{afuera})$$

Tabla 8. Resultados obtenidos en los valores de las probabilidades  $b$ ,  $a_e$  y  $a_m$   $E(C_A^{afuera})$ ,  $C$ ,  $E(C_B)$ ,  $E(C_{A,E})$  y  $E(C_{A,m})$  para calcular la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento ( $M_{wc}$ ).

Muestra	$b$	$a_e$	$a_m$	$E(C_A^{afuera})$	$C$	$E(C_B)$	$E(C_{A,m})$	$E(C_{A,e})$
PU-E1	0.623	27.47	1.63	4526.15	0.35	8610.30	12756.0	6378.0
PU-E2	0.129	38.93	0.91	3142.97	0.17	5843.94	9989.64	4994.82
PU-E3	0.363	17.06	0.93	3451.30	0.33	6460.60	10606.3	5303.15
PU-E4	0.533	13.71	0.94	3580.28	0.38	6718.56	10864.2	5432.13
PU-E5	0.348	9.26	0.59	3526.27	0.36	6610.54	10756.2	5378.12

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos en la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento ( $M_{wc}$ ), a partir de los valores de las probabilidades  $b$ ,  $a_e$  y  $a_m$   $E(C_A^{afuera})$ ,  $C$ ,  $E(C_B)$ ,  $E(C_{A,E})$  y  $E(C_{A,m})$ .

**Tabla 9.** Resultados obtenidos en la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento ( $M_{wc}$ ).

Muestra	$M_{wc}$
PU-E1	6775
PU-E2	5112
PU-E3	5595
PU-E4	5814
PU-E5	5731

Como se observa en la Tabla 9, no se muestra una tendencia clara en los resultados. Se esperaría que conforme se aumenta la presencia de agente entrecruzante en el material, éste debería presentar una mayor densidad de entrecruzamiento, por lo tanto la distancia entre los puntos de entrecruzamiento disminuiría y el valor en la masa molar promedio entre dichos puntos también debería decrecer. Lo anterior puede ser explicado dentro del mismo Método recursivo (16, 17), tomando en cuenta otros parámetros. Hasta el momento, para polímeros en los que se



supone la no existencia de interacciones, se puede usar la Teoría del hule elástico según la ecuación 21, en la cual  $\nu$  equivale al número de moles presentes

$$G' = \nu RT \quad (21)$$

En este método, como se mencionó, se trabaja el concepto de densidad de entrecruzamiento ( $X$ ) tomándose en cuenta los posibles entrecruzamientos físicos conocidos como enredamientos de trampa. Por otra parte, también se menciona que una unión es elásticamente activa si tres o más de sus ramas están unidas al gel. Una cadena sería efectiva, si actúa como un resorte entrópico, si es larga y sus terminales están entrecruzadas efectivamente, o sea si sus extremos están unidos a uniones activas y están separados de manera que se asume una conformación de ovillo al azar (16, 17).

En la Figura 4 se muestran los posibles tipos de entrecruzamiento, estos se pueden originar por uniones químicas o por enredamientos entre las mismas cadenas. Si se considera las cadenas de la red que resultan de los entrecruzamientos químicos  $\nu_c$  (4a); un defecto en estas son las cadenas finitas o colgantes (D). Así, en la figura 4a, el punto A indicaría un entrecruzamiento  $X_4$ , C un  $X_3$ , y B un  $X_2$  o sólo la continuación de la cadena reticulada ABC, esta es una cadena elásticamente activa.. Así, cada  $X_m$  entrecruzamiento tiene  $m/2$  cadenas de la red atadas. El valor  $m$  indica el grado de entrecruzamiento y el máximo valor que adquiere es del  $f$ .

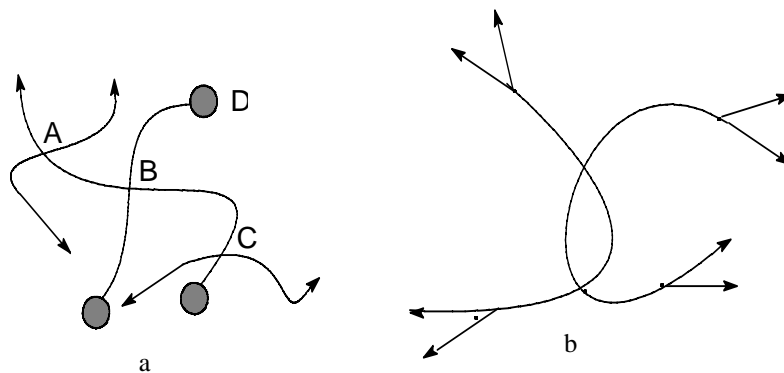


Figura 4. Tipos de unión en la red: a. cadena finita o abierta, donde los círculos representan esas cadenas (D); b. entrecruzamiento físico conocido como "enmañaramiento de trampa" (16, 17).

Duiser, Staverman y Graessley (24-26), observaron que bajo una deformación, la movilidad del extremo de una cadena de la red, es influenciada por  $m$ , el grado de efectividad del entrecruzamiento. Se determinó que las cadenas de la red deben ser sopesadas por un término  $(m-2)/m$ ; así una cadena terminal en una unión trifuncional sería  $1/3$  tan efectiva como una final en una unión inamovible, una con cadenas infinitas en la red. Combinando ambas ideas, se obtiene una relación entre las cadenas efectivas de la red y la concentración de entrecruzamientos químicos ( $\nu_c$ ):

$$\nu_c = \sum_{m=3}^{fk} \frac{(m-2)}{2} [X_m] \quad (22)$$

La figura 4b, ilustra otro posible entrecruzamiento mecánicamente efectivo, un enmañaramiento. Langley y colaboradores sugirieron que los enmañaramientos pueden ser medidos por medio de un valor  $T_e$  y propusieron que el módulo de corte está dado por la suma de los entrecruzamientos químicos y los entrecruzamientos debidos a enmañaramientos (27).

$$G' = \nu RT + GT_e \quad (23)$$

El valor de  $T_e$  representa la probabilidad de que 4 cadenas finales procedan de un enmañaramiento dentro de la red; dando en la red  $\varepsilon$  veces uniones seudotetrafuncionales. Asumiendo la misma forma de la ecuación de  $\nu_c$ , la concentración de cadenas de la red ( $\nu_e$ ) debido a enmañaramientos es:

$$\begin{aligned} \nu_e &= \varepsilon \times T_e \\ T_e &= \left[ 1 - P(F_D^{adentro}) \right]^4 \end{aligned} \quad (24)$$

La naturaleza de las especies D depende de los reactantes. Combinando las ecuaciones [22] y [24], se obtiene la siguiente expresión para el módulo elástico en función de la densidad de entrecruzamiento:

$$\frac{G'}{RT} = \nu_c + \nu_e = \sum_{m=3}^{fk} \left[ \frac{(m-2)}{2} \right] \sum_{fi=3}^{fk} \left[ A_{fi} \right] P(X_{m,fi}) + T_e \quad (25)$$

Por otra parte, por definición de  $G'$  (módulo de elasticidad del material) se tiene:

$$\frac{G'}{RT} = \frac{d}{M_{wc}} = \nu_c + \nu_e \quad (26)$$

Por lo tanto:

$$M_{wc} = \frac{d}{[0,5 [A_{fi}]_o P(X_{m,fi}) + T_e]} \quad (27)$$

Donde d corresponde a la densidad del material reportadas (22). Los valores de  $[A_{fi}]_o$  y de  $P(X_{m,fi})$  se encuentran en la Tabla 5. Los resultados en el cálculo de  $T_e$  se encuentran en la Tabla 10. Por lo tanto, es otra forma de evaluar la  $M_{wc}$  por medio del Método recursivo (Tabla 10).

**Tabla 10.** Resultados obtenidos en el  $T_e$  y el  $M_{wc}$  por el Método recursivo a partir de la concentración de cadenas de la red por enmarañamiento ( $\nu_e$ ).

Muestra	$T_e$	$M_{wc}$
PU-E1	0.659	1662
PU-E2	0.719	1525
PU-E3	0.486	1746
PU-E4	0.409	2006
PU-E5	0.422	2013

Si se comparan los resultados que se muestran en el cuadro con respecto a los  $M_{wc}$  de la Tabla 9, se puede inferir que a diferencia de los primeros, estos sí presentan una tendencia a aumentar en el  $M_{wc}$  conforme disminuye la presencia del agente entrecruzante, además los datos obtenidos son aproximadamente tres veces menores, como consecuencia de incluir la concentración de cadenas de la red debido a enmarañamientos ( $\nu_e$ ) en los cálculos del peso molecular, es decir esto podría ser un indicio de que en las muestras existen alta concentración de cadena producto del enredamiento y no tanto de enlaces químicos primarios. Nótese que, en los cálculos de  $M_{wc}$  por la primera metodología, sólo se considera las cadenas que están conectadas entre dos entrecruzamientos químicos.

El valor de  $M_{wc}$  también puede ser calculado a partir de la Teoría del hule ideal, la cual esta especificada mediante la ecuación [28]:

$$G' = \left( \frac{dRT}{M_{wc}} \right) \left( \frac{r_i^2}{r_o^2} \right) \quad (28)$$

El valor de  $G'$  se obtuvo experimentalmente en el reómetro; la relación  $(r_i^2)/(r_o^2)$ , es conocida como el factor frontera, y para facilitar los cálculos se toma como 1. Para estas determinaciones se hizo un barrido de frecuencia utilizando una geometría de barra-torsión con una deformación del 1% a 30°C. La frecuencia inicial fue de 1 rad/s y la final de 100 rad/s. Los resultados obtenidos de  $M_{wc}$  se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de los  $M_{wc}$  obtenidos a partir de la Teoría del hule ideal.

Muestra	$G' * 10^6$ Pa	$M_{wc}$ (g.mol <sup>-1</sup> )
PU-E1	5.84	475
PU-E2	3.90	711
PU-E3	1.64	1310
PU-E4	1.28	1650
PU-E5	1.01	2013

Se ha determinado que la utilización del modelo del hule ideal no es válida para muestras que presentan un grado de entrecruzamiento relativamente alto, ya que en ciertos casos, los valores de  $M_{wc}$  obtenidos son demasiado pequeños (28). Al comparar estos resultados con los obtenidos por el Método recursivo, reportados en la Tabla 10, se infiere que son bastante menores en las muestras con una mayor densidad de entrecruzamiento, lo cual podría relacionarse con la falta de validez de este modelo, para muestras altamente entrecruzadas. Es importante mencionar que, como es de esperarse, al aumentar la densidad de entrecruzamiento, disminuye la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento.

El  $M_{wc}$  también puede ser obtenido a partir de la ecuación de Nielsen. Se estima que este modelo podría representar más adecuadamente la relación entre  $M_{wc}$  con el grado de entrecruzamiento para polímeros altamente entrecruzados (29), que poseen módulos cercanos a los  $10^7$  Pa. La expresión matemática de este modelo muestra en la ecuación [29]:

$$\text{Log}G' = 7,0 + \frac{293d}{M_{wc}} \quad (29)$$

En este caso, si bien los módulos obtenidos experimentalmente (Tabla 11), están cercanos a los  $10^7$  Pa, son menores, por lo que los resultados obtenidos son negativos Si el entrecruzamiento no es muy alto, se puede reducir la expresión a:

$$G' = \frac{AdRT}{M_{wc}} \quad (30)$$

Dicha ecuación es equivalente a la de la Teoría del hule ideal. El valor de A corresponde a la razón del promedio cuadrado de la distancia extremo a extremo de las cadenas moleculares en la red entrecruzada al promedio cuadrado de la distancia a las cadenas no entrecruzadas, la cual se asume como 1. Pandit y colaboradores utilizaron esta versión modificada donde se asume a  $A = 1$  (30). Gérard y colaboradores también aplicaron en su investigación los conceptos derivados de las investigaciones de Dossin y Graessley aplicados a la teoría de la elasticidad (31). Dicha expresión es equivalente a:

$$G \approx \frac{dRT}{M_{wc}} \approx nRT \approx 2C_x RT \approx \frac{\nu RT}{N} \approx 2\rho dRT \quad (31)$$

El valor de n corresponde al número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del polímero.  $C_x$  es el número de moles del agente entrecruzante tetrafuncional por unidad de volumen del polímero. El valor de  $\rho$  corresponde al número de moles de entrecruzante por gramo de polímero final y  $\nu$  es el número de cadenas entrecruzadas por unidad de volumen.

Para corroborar los resultados obtenidos con el Método recursivo, y empleando los valores obtenidos de  $T_e$ , reportados en la Tabla 10, se calculó el  $G'$  utilizando las ecuaciones del Método recursivo. A partir de estas expresiones se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{G'}{RT} = \sum_{m=3}^{fk} \left[ \frac{(m-2)}{2} \right] \sum_{fi=3}^{fk} \left[ A_{fi} \right] P(X_{m,fi}) + T_e \quad (32)$$

Los valores de  $[A_{fi}]_0$  y  $P(X_{m,fi})$  se encuentran en la Tabla 5. Los resultados obtenidos para  $G'$  se comparan con los obtenidos experimentalmente en la Figura 5. Se observa que los resultados experimentales están muy cercanos a los calculados por el Método recursivo, sobre todo para las muestras con una menor densidad de entrecruzamiento. Para las muestras con

mayor presencia de puntos de unión efectivos, se observó una tendencia a ser menores, aunque dentro del mismo orden de magnitud. Este comportamiento puede deberse a que la teoría del Método recursivo no contempla la presencia de defectos de la red o la ciclización (16, 17).

El fenómeno de la ciclización, el cual se presenta en las muestras reales, es el producto de la unión de la cadena consigo misma y no forma parte de la red. Al aumentar la concentración del agente entrecruzante, también aumenta la probabilidad de producir esos defectos de la red, consumen agente entrecruzante, por lo que se produce una merma en la capacidad de formar entrecruzamientos efectivos.

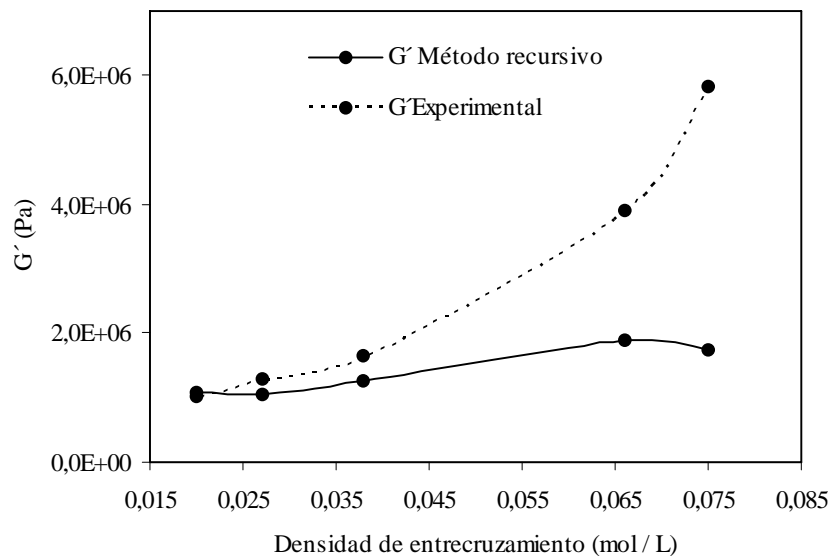


Figura 5. Comparación para los valores del módulo elástico ( $G'$ ) experimental y el calculado a partir del Método recursivo en las muestras de poliuretano sintetizadas.

Oikawa y colaboradores (32), determinaron que la desviación entre ambos valores puede ser producto del mismo incremento de la densidad de entrecruzamiento debido a un aumento de la probabilidad de que dos grupos alofanatos estén cerca y actúen como un entrecruzamiento tetrafuncional. Esto último no es considerado en el cálculo de  $G'$  por el Método recursivo.

De igual forma, se debería considerar los estados de agregación u orientación de las cadenas de la red, producto de las interacciones entre los distintos grupos polares que conforman el retículo. Asimismo, la mayor presencia del P-852, podría fomentar la separación de fases, así un incremento de la cantidad de segmentos duros se ve reflejado en un aumento en el módulo

experimental. Esto último tampoco es considerado en el Método recursivo. Es importante mencionar que esto último es poco probable ya que en los análisis de DSC, no se observan picos asociados a cristalizaciones (22).

Finalmente, se debe recordar que en el sistema utilizado existe la presencia de poliol difuncional que actúa como agente extendedor de la cadena (BDO), pero que por su corta longitud, acorta el tamaño de las cadenas y disminuye el tamaño de la red, haciéndola más compacta. En los poliuretanos sintetizados, conforme se aumenta la cantidad de P-852 añadida al seno de la reacción, como una forma de producir menos entrecruzamientos, se diluye la cantidad y por lo tanto los efectos del BDO.

Por lo tanto, el Método recursivo en términos generales, describe adecuadamente el comportamiento observado entre la estructura entrecruzada del material y el módulo elástico para este sistema en particular, sobretodo a baja densidad de entrecruzamiento.

## **CONCLUSIONES**

En este trabajo se presentó una evaluación de los parámetros necesarios para la determinación de la densidad de entrecruzamiento utilizando el Método recursivo. De los resultados obtenidos se concluyó, que al disminuir la concentración del agente entrecruzante en la mezcla de reacción, la densidad de entrecruzamiento de los materiales sintetizados también disminuye. Otros parámetros calculados fueron las conversiones en el punto final y en el punto de gelado. A partir de los resultados, se determinó que las conversiones finales alcanzadas fueron altas, por lo tanto se concluyó que el material analizado alcanzó el punto de gelación, pues la conversiones finales son mayores que las del punto de gelado. Este hecho confirmó que la utilización del Método recursivo es acertada, ya que el mismo sólo puede ser usado para caracterizar una red si el material esta gelado.

Utilizando varios modelos matemáticos, se determinó la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento. Lo anterior serviría para definir el mejor modelo que se ajusta a los resultados experimentales. Se concluyó que la mayoría de los modelos utilizados, representan de manera adecuada la relación masa molar promedio y la densidad de entrecruzamiento del material. En términos generales, al disminuir la distancia entre los puntos de entrecruzamiento

como producto del aumento de la densidad de entrecruzamiento, el valor en la masa molar promedio entre dichos puntos decrece.

El Método recursivo, a diferencia de los otros modelos, permitió determinar el módulo de elasticidad bajo las condiciones de preparación de las muestras. Se concluyó que el Método recursivo representa un buen modelo matemático que describe la relación módulo-densidad de entrecruzamiento del sistema evaluado.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Escamilla, M. Tesis de Licenciatura de la Universidad de Guadalajara: “*Estudio sobre Producción de Poliuretano Rígido como Material Aislante*”, Guadalajara 1978
2. Christenson C.P. y Harthcock M.A., J Polym Sci, Part B: Polym Phys, **24**, 1401(1986)
3. Hartmann, B., Duffy, J., Lee, G. y Balizer, E., J. Appl. Sci., **35**, 1829(1988)
4. Thompson, P., Yu, X. y Cooper, S., J. Appl. Sci., **41**, 1831(1990)
5. Damian, C., Espuche, E., Escoubes, M., Cuney, S. y Pascualt, J.P., J. Appl. Polym. Sci., **65**, 12, 2579(1997)
6. Flory, P.J., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3083 (1941)
7. Flory, P.J., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3091 (1941)
8. Flory, P.J., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3096(1941)
9. Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., **11**, 45(1943)
10. Gordon, M., Proceedings of the Royal Society of London, series A, Mathematical and Physical Sciences, **268**, 1333, 240(1962)
11. Gnanou, Y., Gérard, D. y Rempp, P., Macromol., **20**, 1662(1987)
12. Dusek, K., Procc. ACS Polym. Mater., **56**, 1(1987)
13. Dusek, K., Polym. Bull., **1**, 523(1979)
14. Flory, P.J., J. Chem. Phys., **11**, 45(1943)
15. Flory, P.J., Advances in Polymers, Gel Subject, **7** (1974)
16. Macosko, C. y Miller, D., Macromol., **9**, 199(1976)
17. Macosko, C. y Miller, D., Macromol., **9**, 206(1976)
18. Macosko, C., López, F., Castro, J.M. y Tiller, M., Polym., **21**, 263(1980)



19. Michel, E., Velásquez, P. y González, V. “Avances en Ingeniería Química”, Universidad de Guadalajara, Jalisco, 186 (1992)
20. Lee, K. y Eichinger, B.E., *Macromol.*, **22**, 1441(1989)
21. Lee, K. y Eichinger, B.E., *Polym.*, **31**, 406(1990)
22. Vega-Baudrit, J., Sibaja-Ballesteros, M., Hernández-Hernández, M. y Alvarado-Aguilar, P., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **7**(2), (2006)
23. Macosko, C. “*RIM: Fundamentals of Reaction Injection Molding*”, Hanser Publishers: New York, 1989
24. Duiser, J.A. y Staverman, A.J. “Physics of non-crystalline solids”, J.A. Prins (Editor). North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1965)
25. Graessley, M., *Macromolecules*, **8**, 186(1975)
26. Graessley, M., *Macromolecules*, **8**, 865(1975)
27. Langley, M., Polmanteer, K., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edition*, **12**, **6** (1974)
28. Nilesen, L.E. “*Mechanical properties of polymers*”, Reinhold, New York, (1962)
29. Nielsen, L., *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **C3**(1), 69(1969)
30. Pandit, S., Kulkarni, S. y Nadkarni, V., *Macromol.*, **27**, 4595(1994)
31. Gérard, D., Gnanou, Y. y Rempp, P., *Macromol.*, **23**, 4299(1990)
32. Oikawa, H., Nagai, T. y Murakami, K., *J. Polym. Sci.*, **27**, 795(1989)