



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“ESTUDIO DE LA RELACIÓN COMPOSICIÓN QUÍMICA Y
PROPIEDADES EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE UNA
ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

NASCHIELLI AYALA VERGARA

**ASESOR: Dr. JAVIER CRUZ GÓMEZ.
ASESOR TÉCNICO: Dr. NESTOR N. LÓPEZ CASTILLO.**

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos.

A mis padres: Gracias por su amor y apoyo incondicional pleno.

Papá: Gracias por enseñarme que al fortalecer la mente se pueden alcanzar todos los sueños.

Mamá: Gracias por los buenos principios y valores que inculcaste en mi, ya que son la base fundamental del ser humano.

A mis hermanos:

Pável y Angel: Gracias por enseñarme a fortalecer mi carácter, por su cariño y por cuidar de mi en todos los momentos.

A mis amigas: Gracias por su amistad, cariño y todos esos momentos inolvidables.

Greta, Tania y Denice: Gracias por ser mis hermanas.

Tios y primos: Gracias por ser parte de mi vida y contribuir a ser lo que soy.

Hypa, Higia, Maát, Zitla, Cibe, Sara y Xochitl: Gracias por ser las mejores primas.

*Juan: Gracias por siempre impulsarme hacia mis sueños cuando dudé alcanzarlos.
Gracias por ser un compañero y amigo incondicional.*

Al laboratorio 212:

*Nestor, Lupita, Estela, Fer, Uriel, Moni, Lucy, Rodolfo, Chucho, Raúl, Vero, Alma, Nacho:
Gracias por su amistad y todos esos momentos maravillosos que pasamos juntos.*

Dr. Javier Cruz Gómez: Gracias por darme la oportunidad de ser parte de su equipo y por abrir nuestras mentes al mundo real.



	PAG
INDICE.	i
ÍNDICE DE FIGURAS.	v
ÍNDICE DE TABLAS.	vi
ÍNDICE DE GRAFICAS.	ix
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.	x
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 Objetivo.	6
1.2 Hipótesis.	6
2. MARCO TEÓRICO.	7
2.1 Polímeros.	7
2.1.1 Polimerización.	7
2.2 Plásticos espumosos.	8
2.3 Espumas de poliuretano.	10
2.3.1 Procesos para producir las espumas de poliuretano.	11
2.3.2 Formación de las espumas.	11
2.3.3 Reacciones químicas en la formación de la espuma	12
2.4 Componentes en la síntesis de las espumas de poliuretano.	15
2.4.1 Polioliol.	15
2.4.2 Diisocianato de tolueno (TDI).	16
2.4.3 Agua y agentes auxiliares de espumaje.	18
2.4.4 Catalizadores.	20
2.4.4.1Catalizador de aminas.	21
2.4.4.2Catalizador de estaño.	22
2.4.5 Surfactantes.	24
2.4.6 Aditivos.	25
2.4.7 Antioxidantes.	25
2.4.7.1Autoxidación de los poliuretanos.	27



2.4.8	Estabilizadores de luz.	23
2.4.8.1	Estabilizadores de luz de los poliuretanos.	23
2.5	Evaluación y pruebas de las espumas de poliuretano.	24
2.5.1	Pruebas de resiliencia.	24
2.6	Diseño de experimentos.	24
2.6.1	Variabilidad.	25
2.6.2	Planificación de un experimento.	25
2.6.3	Etapas que debe seguir una correcta planificación de un diseño experimental	26
2.6.4	Diseños factoriales.	31
2.6.4.1	Diseño factorial con dos niveles.	32
2.6.4.2	Tres efectos de los factores.	33
2.6.4.3	Diseño factorial fraccionado.	34
2.6.5	Ecuación generatriz de una fracción.	36
2.6.6	Resolución del análisis estadístico.	37
2.6.7	Diseño factorial a dos niveles con Statgraphics.	38
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	39
3.1	Reacciones químicas del poliuretano.	39
3.2	Desarrollo de la formulación para la obtención de las espumas de poliuretano.	40
3.2.1	Cálculo de los niveles de confianza de cada uno de los componentes de la formulación.	40
3.2.2	Cálculo de la formulación.	43
3.3	Procedimiento para la elaboración de las espumas de poliuretano a nivel laboratorio por el método de un solo paso.	44
3.3.1	Material y equipo.	44
3.3.2	Reactivos.	45
3.3.3	Procedimiento.	45
3.4	Aplicación de un diseño experimental para la elaboración de las espumas de poliuretano.	46

3.5	Metodología por cambio de variables una a una.	49
3.6	Segundo diseño experimental.	51
3.7	Tercer diseño experimental.	55
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.	58
4.1	Análisis del primer diseño experimental.	58
4.1.1	Control del 1er diseño experimental.	59
4.1.2	Resumen del análisis del primer diseño experimental.	60
4.1.3	1ª tabla ANOVA 1 del 1er diseño experimental.	60
4.1.4	Gráfico probabilístico normal 1 del 1er diseño experimental.	61
4.1.5	Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 1 del 1er diseño experimental.	61
4.1.6	Tabla ANOVA 2.	62
4.1.7	Gráfico probabilístico normal 2 del 1er diseño experimental.	62
4.1.8	Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 2 del 1er diseño experimental.	63
4.1.9	Tabla de predicción del 1er diseño experimental.	63
4.2	Análisis de los tratamientos a y b por cambio de variable una a una.	64
4.2.1	Tratamiento “a”.	64
4.2.2	Tabla de control de los tratamientos “a”.	66
4.2.3	Tratamiento “b”.	68
4.2.4	Tabla de control de los tratamientos “b”.	69
4.3	Análisis del segundo diseño experimental.	72
4.3.1	Control del 2º diseño experimental.	73
4.3.2	Resumen del análisis del segundo diseño experimental.	75
4.3.3	Tabla ANOVA 1 del 2º diseño experimental.	76
4.3.4	Gráfico probabilístico normal 1 del 2º diseño experimental.	76
4.3.5	Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de	77

de interés (Pareto)1 del 2º diseño experimental.	
4.3.6 Tabla ANOVA 2.	77
4.3.7 Tabla de efectos de los componentes sobre la .variable de interés (Pareto) 2 del 2º diseño experimental.	78
4.3.8 Tabla de predicción del 2º diseño experimental.	79
4.4 Análisis del tercer diseño experimental.	80
4.4.1 Control del 3er diseño experimental.	81
4.4.2 Resumen del análisis del 3er diseño experimental.	83
4.4.3 Tabla ANOVA 1 del 3er diseño experimental.	84
4.4.4 Gráfico probabilístico normal 1 del 3er diseño experimental.	84
4.4.5 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 1 del 3er diseño experimental.	85
4.4.6 Tabla ANOVA 2 del 3er diseño experimental.	85
4.4.7 Gráfico probabilístico normal 2 del 3er diseño experimental.	86
4.4.8 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 2 del 3er diseño experimental.	87
4.4.9 Tabla de predicción del 3er diseño experimental.	87
5. CONCLUSIONES.	89
5.1 Recomendaciones.	91
BIBLIOGRAFÍA.	92
APÉNDICE A.	
METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL % DE OH's.	A1
APÉNDICE B.	
DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE CONFIANZA PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL.	B1
APÉNDICE C.	
METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA PROPIEDAD DE RESILIENCIA EN LAS ESPUMAS DE POLIURETANO.	C1



ÍNDICE DE FIGURAS	PAG
FIG. 2.1. Reacción de etileno para obtener polietileno.	7
FIG. 2.2. Reacción de etilenglicol.	7
FIG. 2.3. Reacción de óxido de etileno.	8
FIG. 2.4. Representación esquemática de las formas físicas de los polímeros celulares.	10
FIG. 2.5. Reacciones típicas en la formación de las espumas de uretano.	14
FIG. 3.1. Reacciones químicas del poliuretano.	49
FIG. 3.2. Cálculo de la cantidad de TDI para 100g de poliol.	52
FIG. 4.1. Espumas del 1er diseño experimental.	73
FIG. 4.2. Espumas del tratamiento “a”.	74
FIG. 4.3. Espuma tratamiento 2.	77
FIG. 4.4. Espumas del tratamiento “b”.	78
FIG. 4.5. Espuma tratamiento 3b	80
FIG. 4.6. Espumas del segundo diseño experimental.	82
FIG. 4.7. Espumas del segundo diseño experimental.	88
FIG. 4.8. Espumas de poliuretano del tercer diseño experimental.	90
FIG. 4.9. Espumas de poliuretano del tercer diseño experimental.	97



ÍNDICE DE TABLAS	PAG
TABLA 2.1. Rango de densidades aproximadas.	7
TABLA 2.2. Análisis típico de un triol, óxido de propileno de un peso molecular de 3000 g/mol.	12
TABLA 2.3. Actividades catalíticas de algunos compuestos órgano-estanosos.	17
TABLA 2.4. Fuentes de variación.	28
TABLA 2.5. Diseño estándar 2^3 .	34
TABLA 2.6. Fracción de un diseño 2^3 .	34
TABLA 2.7. Fracción del diseño con signos iguales.	35
TABLA 3.1. Intervalos de confianza de los componentes de las formulaciones, aplicando el método estadístico t-student.	40
TABLA 3.2. Partes peso de los componentes.	43
TABLA 3.3. Fuentes de variación.	47
TABLA 3.4. Niveles para cada uno de los componentes.	48
TABLA 3.5. Matriz de tratamientos del diseño experimental.	48
TABLA 3.6. Formulaciones del diseño experimental.	49
TABLA 3.7. Formulación 2.	50
TABLA 3.8. Formulaciones + 30%.	50
TABLA 3.9. Formulaciones – 30%	50
TABLA 3.10. Fuentes de variación.	51
TABLA 3.11. Niveles para cada uno de los componentes.	52
TABLA 3.12. Matriz de tratamientos del diseño experimental.	52
TABLA 3.13. Formulaciones del 2º diseño experimental.	53
TABLA 3.14. Formulación 4 del 1er diseño.	54
TABLA 3.15. Formulación 3b.	54

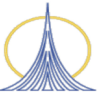


TABLA 3.16. Fuentes de variación.	55
TABLA 3.17. Niveles para cada uno de los componentes.	56
TABLA 3.18. Matriz de tratamientos del diseño experimental.	56
TABLA 3.19. Formulaciones del 3er diseño experimental.	57
TABLA 4.1. Matriz de tratamientos del 1er diseño de experimentos después de la experimentación.	58
TABLA 4.2. Tabla de control del 1er diseño experimental.	59
TABLA 4.3. Resumen del análisis del 1er diseño experimental.	60
TABLA 4.4. 1ª tabla ANOVA del 1er diseño experimental.	60
TABLA 4.5. 1ª tabla de Pareto del 1er diseño experimental.	61
TABLA 4.6. 2ª tabla ANOVA del 1er diseño experimental.	62
TABLA 4.7. 2ª tabla de Pareto del 1er diseño experimental.	63
TABLA 4.8. Tabla de predicción del 1er diseño experimental.	64
TABLA 4.9. Formulaciones del tratamiento “a”.	65
TABLA 4.10. Tabla de control del tratamiento “a”.	66
TABLA 4.11. Efectos generales de cada componente.	68
TABLA 4.12. Formulaciones del tratamiento “b”.	68
TABLA 4.13. Tabla de control del tratamiento “b”.	69
TABLA 4.14. Efectos generales que causa cada componente.	71
TABLA 4.15. Matriz de tratamientos del 2º diseño experimental después de la experimentación.	72
TABLA 4.16. Tabla de control del 2º diseño experimental.	73
TABLA 4.17. Resumen del análisis.	75
TABLA 4.18. 1ª tabla ANOVA del segundo diseño experimental.	76
TABLA 4.19. 1ª tabla de Pareto del 2º diseño experimental.	77

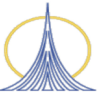
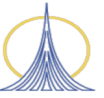


TABLA 4.20. 2ª tabla ANOVA del 2º diseño experimental.	78
TABLA 4.21. 2ª tabla de Pareto del 2º diseño experimental.	78
TABLA 4.22. Tabla de predicción.	79
TABLA 4.23. Matriz de tratamientos del tercer diseño experimental después de la experimentación.	80
TABLA 4.24. Tabla de control del 3er diseño experimental.	81
TABLA 4.25. Resumen del análisis del 3er diseño experimental.	83
TABLA 4.26. 1ª tabla ANOVA del 3er diseño experimental.	84
TABLA 4.27. 1ª tabla de Pareto del 3er diseño experimental.	85
TABLA 4.28. 2ª tabla ANOVA del 3er diseño experimental.	86
TABLA 4.29. 2ª tabla de Pareto del 3er diseño experimental.	87
TABLA 4.30. Tabla de predicción del 3er diseño experimental.	87
TABLA 4.31. Pruebas de resiliencia.	88



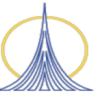
ÍNDICE DE GRAFICAS	PAG
GRAF. 4.1. 1er gráfico probabilístico normal del 1er diseño experimental.	70
GRAF. 4.2. 2º gráfico probabilístico normal del 1er diseño experimental.	71
GRAF. 4.3. 1er gráfico probabilístico normal del 2º diseño experimental.	86
GRAF. 4.4. 1er gráfico probabilístico normal del 3er diseño experimental.	94
GRAF. 4.5. 2º gráfico probabilístico normal del tercer diseño experimental.	95



ÍNDICE DE ABREVIATURAS.

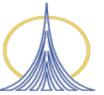
Abreviatura.

1,4-diaza biciclo [2.2.2] octano	DABCO
Acrilonitrilo-butadieno-estireno	ABS
Aditivos modificadores de la reología	RMA
Análisis de varianza	ANOVA
Análisis diferencial térmico	DTA
Calorimetría de exploración diferencial	DSC
Catalizadores de estaño	KOSMOS
Centímetros	cm
Coluro de polivinilo	PVC
Constante	α
Desviación estándar	DEST
Desviación estándar	s
Diferencia de longitudes	ΔL
Diferencia de pesos	ΔP
Diisocianato de difenil metano	MDI
Diisocianato de tolueno	TDI
Estabilizadores de silicón	TEGOSTAB
Generadores del diseño	p
Grados centígrados	°C
Grados de libertad	v
Grados de libertad	Df
Grados Fahrenheit	°F
Gramos	g
Grupo hidroxilo	OH
Grupo isocianato	NCO
Intervalo de confianza	INT.CONF
Kilogramos	kg
Libras	lb
Longitud 1	L ₁
Longitud 2	L ₂
Media aritmética	μ
Media muestral	X
Miligramos	mg
Mililitros	mL
Minutos	min
Nivel de confianza	1- α
Número de factores	n
Número de pruebas	n
Parte por millón	ppm
Parte por peso	P/p
Peso 1	P ₁
Peso 2	P ₂
Peso molecular	PM
Pies	ft
Por ciento	%
Revoluciones por minuto	RPM



Segundos
t-distribución
Temperatura
Ultra violeta
Varianza muestral

s
t
T
UV
s²



1. INTRODUCCIÓN.

Los productos conocidos como poliuretanos son materiales poliméricos químicamente complejos, generalmente formados por la reacción de un componente isocianato líquido con componentes de resinas de polioliol líquida. Aunque todos estos productos son denotados por el término de poliuretanos, también pueden ser conocidos como urea, alofanatos y biuret. La reacción fundamental de polimerización por adición del grupo isocianato con los alcoholes para producir polímeros largos fue descubierta en 1937 por el Dr. Otto Bayer y colaboradores en los laboratorios de Alemania (Industrias I.G. Farben). Sus primeros trabajos de arranque fueron “las fibras de alta calidad y polímeros fundidos”. A esto le siguió una investigación más avanzada y experimentación que permitió la creación del primer laboratorio enfocado al estudio de las espumas flexibles de poliuretano en 1941.

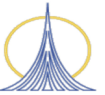
La primera planta piloto productora de espumas flexibles de poliuretano surge en Alemania en 1952. La producción comercial de las espumas flexibles de poliuretano comenzó en 1954.

La primera espuma estuvo basada principalmente en la reacción de un isocianato aromático con un polioliol poliéster. Aquí es donde se descubre que esta espuma es incapaz de resistir variaciones de temperatura en su uso y de humedad, ya que presentaba mucho desmoronamiento. La mejor presentación fue obtenida con espumas basadas en polioliol poliéster.

En 1958 la combinación de los polioles poliéster con nuevos catalizadores y nuevos surfactantes basados en silicón, hicieron posible la ahora conocida tecnología de espumas de “un solo paso”, las cuales, trazaron el camino para crear grandes cantidades comerciales o espumas más económicas con un significativo mejoramiento en sus propiedades físicas.

A Principios de los años 60's surgen los polioles de óxido de etileno (en México, la planta de polioles entró en operación en 1965 en Lerma Edo. De México) para la elaboración de espumas flexibles, que dan como resultado una rápida reactividad debida a la presencia de grupos hidroxilos primarios, permitiendo un rápido tiempo de curado y el tiempo necesario para el moldeado caliente y la alta resistencia de las espumas.

A mediados de los años 60's surge la tecnología de heteropolímero la cual consiste en el mezclado de óxido alimentado, y esta resultó como base para producir polioles que



generaran espumas en bloque, conteniendo una mezcla al azar de ambas moléculas de óxido de propileno y etileno en su estructura.

Estos productos previeron una mejor procesabilidad y una menor instauración que el 100% de los predecesores de solo óxido de propileno. Como un resultado, cercanamente a todos los bloques manufacturados en nuestros días con polioles están basados en la tecnología de heteropolímeros.

A mediados de los años 70's, Dow comercializó espumas flexibles, esponjadas a base de aire, para ser aplicadas en tapicerías. A mediados de los 80's se desarrolló una nueva tecnología de proceso para hacer polioles basados en co-polímeros de estireno-acrilonitrilo, de los cuales, se pudieron producir espumas con una coloración blanca. Otro desarrollo significativo fue el descubrimiento de la tecnología de espumas disipadoras de estática permanente, para uso del empaquetamiento de aparatos electrónicos.

De manera simultanea con avances en el desarrollo de polioles, todas las familias de isocianatos han tenido importantes escenas globales. A principios de los años 50 los dos primeros productos básicos fueron el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenil metano (MDI).

En la actualidad la versatilidad de las espumas de poliuretano ofrece grandes ventajas en sus diferentes usos tanto para facilitar la producción de productos terminados como para sus aplicaciones ya de uso. Bajo la adecuada selección de isocianato y del polioliol, los productos pueden ser elaborados con un rango de propiedades desde la esponjosa suavidad de muy baja densidad de las espumas flexibles, hasta la alta resistencia de la calidad de las burbujas-libres elastoméricas.

Los poliuretanos pueden ser generados en el sitio donde se van a emplear, teniendo los componentes líquidos para la técnica de vaciado, espumado y de spray. Pero más comúnmente, las espumas son producidas en grandes cantidades en plantas diseñadas específicamente para el tipo de espuma que se desee.

Solo por su viabilidad en el amplio rango que tienen, desde su máxima suavidad hasta su alta dureza y resistencia, las espumas flexibles de poliuretano de peso ligero ofrecen grados de confort a los humanos y la protección de objetos inanimados. En nuestros días, las espumas flexibles no son relativamente afectas ya por la humedad y procedimientos de limpieza normal.

Estas son considerablemente más resistentes a la degradación que las más viejas espumas basadas en látex y son fácilmente utilizadas en modernas aplicaciones como son las de tapicería.

Los usos potenciales y la multiplicidad de las propiedades de estos materiales las hacen prácticamente de aplicaciones interminables.

Se tienen como datos aproximados de que los usos que se les dan a las espumas de poliuretano dentro de la industria de muebles corresponde a un 60% de su producción total, en:

- | | | |
|--------------|------------------|----------------------|
| - Mobiliario | - Tapicería | -Colchones |
| ❖ Casas | - Revestimientos | ❖ Todos los rellenos |
| ❖ Oficinas | ❖ Casas | ❖ Todas las espuma |
| ❖ Exteriores | ❖ Instituciones | |

También se sabe que el 35% de su producción total corresponde a la industria de transportación como en:

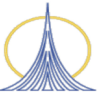
- | | | |
|-------------|-------------|-------------|
| - Aeronaves | -Automotriz | ❖ Tapicería |
| ❖ Asientos | ❖ Rellenos | ❖ Víseras |
| -Ferrovias | ❖ Cabeceras | ❖ Paneles |
| ❖ Acabados | ❖ Acabados | ❖ Filtros |
| ❖ Asientos | ❖ Asientos | ❖ Braceras |

Y el 5% restante de la producción de las espumas de poliuretano, se divide en empaquetamientos y otros.

- Aparatos electrónicos
- Aparatos de ejercicio
- Juguetes

[4].

En el presente trabajo podremos ver como se ha realizado una espuma de poliuretano flexible por el método de un solo paso en su proceso de manufactura, desde su fundamento teórico, así como el desarrollo experimental en el cual se empleo un diseño



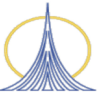
experimental así como la metodología de cambio de variables una a una para la obtención de la espuma que presenta características preestablecidas, así como también, los resultados y conclusiones en donde se explican el por qué de que se hayan manifestado durante la experimentación ciertas dificultades y que soluciones se dieron para reducir las características indeseada en las espumas.

1.1 OBJETIVO.

Obtener la formulación para la síntesis de una espuma flexible de poliuretano que tenga uniformidad en el tamaño de la celda, coloración blanca y la propiedad de resiliencia.

1.2 HIPÓTESIS.

Si se realiza la variación de las cantidades de los componentes más importantes de la formulación de una espuma de poliuretano, así como la aplicación de un diseño experimental, se espera determinar los parámetros adecuados para encontrar las características deseadas del producto final.



2. MARCO TEÓRICO.

2.1 POLÍMEROS.

Los polímeros son moléculas largas hechas o compuestas de unidades llamadas monómeros; el nombre de polímero proviene del griego poli = muchos y mer = parte.

Los polímeros son sustancias sólidas a temperatura ambiente, viscosas, elásticas o quebradizas, y algunas pueden formar películas o fibras; propiedades que no podemos encontrar en las sustancias de bajo peso molecular. Estos además pueden tener pesos moleculares altos o bajos, altos puntos de fusión, no conducen la electricidad y son maleables.

2.1.1 Polimerización.

Existen varios tipos de polimerización:

Polimerización por adición. Son monómeros que tanto los reactivos como los productos contienen la misma cantidad de átomos; lo cual quiere decir que se trata solamente de transformar la molécula, sin producir un subproducto y se da principalmente en compuestos con doble ligadura.

Polimerización por condensación. Este se caracteriza en que además de la formación del producto, se produce un subproducto. Este tipo de polimerización se presenta principalmente en enlaces sencillos.

Polimerización de abertura de anillo. No hay formación de subproducto, a pesar de tener enlaces sencillos, y la molécula tiene la misma cantidad de átomos en los productos. [1]

2.2 PLÁSTICOS ESPUMOSOS.

Los plásticos, pueden formar espumas de diferentes maneras. El proceso de espumaje de los plásticos está referido, como a celular o de plásticos extendidos, estos pueden tener diversas características inherentes, las cuales al ser combinadas pueden generar procesos económicamente importantes. De este modo, un plástico espumoso es un buen

aislante de calor por su virtud de baja conductividad de los gases (generalmente aire) contenido en el sistema. Tiene una gran capacidad de acojinamiento y tiene una gran capacidad para almacenamiento de energía o capacidad para disipar la energía comparado con los materiales no espumosos.

Los plásticos espumosos son, por lo tanto, elaborados para hacer aislantes, como relleno de estructuras acojinadas, son usados en los embarques para empaquetar y proteger los productos, para acojinamiento de muebles, colchones y tapicería.

Entre estos plásticos los cuales son producidos comercialmente tenemos el poliuretano, PVC, poliestireno, polietileno, polipropileno, ABS, poliacrilonitrilo, ionómeros y silicón.

Los plásticos espumosos pueden ser clasificados de acuerdo a la naturaleza de las celdas entre estos: tipo celda cerrada y tipo celda abierta. En una esponja de celda cerrada, cada celda individual tiene más o menos forma esférica, está completamente cerrada por una pared de plástico; visto que mientras en una espuma de celda abierta, las celdas están interconectadas. Las espumas de celda cerrada son usualmente producidas en un proceso en donde alguna presión esta mantenida durante la etapa de formación de las celdas; y por consiguiente, cuando se lleva a cabo de manera libre, se produce la espuma de celda abierta.

Los plásticos espumosos pueden ser producidos en un rango ancho de densidades, desde 0.1 lb/ft^3 (0.0016 g/cm^3) a 60 lb/ft^3 (0.96 g/cm^3) y pueden ser flexibles, semirrígidos o rígidos.

De acuerdo con esta clasificación muchas poliolefinas, poliestireno, fenólicos, policarbonato y algunas espumas de poliuretano, son rígidas; mientras que las espumas de caucho, poliuretanos, elastómeros y poliolefinas son flexibles. Entre estos dos extremos está una clase de espumas poliméricas conocidas como semirrígidas. Los polímeros celulares rígidos, pueden ser además subdivididos por sus usos como: (1) para aplicaciones de no acojinamiento, pero si como aislante térmico, (2) para acojinamiento de estructuras que requieren alta rigidez y resistencia a los impactos.

La descripción de espumas celulares como media, baja o alta densidad es muy común en la práctica, aunque esto no es exacto ya que pueden presentarse diferentes rangos, pero si se podrían considerar como una aproximación en la tabla 2.1.

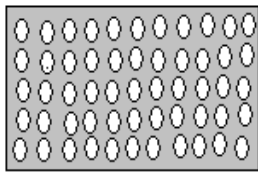
Tabla 2.1 Rango de densidades aproximadas.

Densidades	lb/ft ³	kg/m ³
Baja	0.1 – 3	2 - 50
Media	3 – 21	50 - 350
Alta	21 – 60	350 - 960

Las espumas plásticas, se pueden obtener en forma de bloques, láminas, tablas, productos moldeados y de forma extrusada. Estos plásticos pueden ser también rociados dentro de substratos para formar chaquetas, así como entre paredes o usados como centros en estructuras mecánicas.

Por otro lado, estos materiales pueden ser también fabricados por métodos convencionales como los extrusores y máquinas de inyección de plástico.

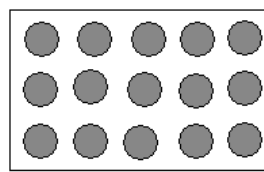
Las espumas poliméricas, pueden ser homogéneas con una morfología celular uniforme o estas pueden ser estructuralmente anisotrópicas. Estas pueden tener un polímero sólido integral o pueden ser multicomponente en el cual la superficie del polímero es de composición diferente al del núcleo celular del polímero. Algunas de estas formas son representadas en la figura 2.1.



Alta densidad

Espuma de celda cerrada.

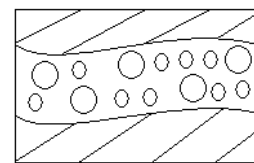
(a)



Baja densidad

Espuma de celda abierta.

(b)



Único – componente

Espuma con núcleo celular y superficie sólida integral.

(c)

Fig. 2.1. Representación esquemática de las formas físicas de los polímeros celulares.

El espumaje de los plásticos puede realizarse de diversas formas. Los procesos de espumaje más comunes son:

1. El aire es batido dentro de una dispersión o solución del plástico, el cual, después es endurecido por calentamiento o acción catalítica o ambos.

2. Un líquido de bajo punto de ebullición es incorporado en la mezcla del plástico y volatilizado por calentamiento.
3. El gas CO₂ es producido dentro de la masa de plástico por reacción química.
4. Un gas tal como el nitrógeno es disuelto en el plástico fundido bajo presión y permite la expansión por la reducción de la presión.
5. Un gas tal como el nitrógeno es generado dentro de la masa de plástico por descomposición térmica de un agente de choque químico. [2]

2.3 ESPUMAS DE POLIURETANO.

Las espumas de poliuretano también conocidas como U-espumas son preparadas por reacciones de polimerización-condensación de compuestos hidróxido-terminado llamados polioles con un isocianato. Los isocianatos utilizados son el diisocianato de tolueno, conocido como TDI relación isomérica 80/20, que se le considera el más utilizado en este campo actualmente. La razón de usar dicha mezcla de isómeros se basa únicamente en alcanzar un punto eutéctico, dicho en otras palabras, mezclar los isómeros en tales proporciones 80/20 para que cuando cristalicen lo hagan simultáneamente, con la ventaja de que esto ayudará a que la congelación no se lleve a cabo para una sola temperatura debajo de la ambiente, pues si esto sucediera, sería necesario fundir el TDI completamente antes de usarlo; el otro isocianato más utilizado actualmente es el diisocianato de metileno-difenileno conocido como MDI y diferentes tipos de mezclas, tales como TDI/MDI crudo.

Los polioles, el otro principal componente de las espumas de uretano, son compuestos que contienen hidrógeno activo, usualmente dioles de poliéster y dioles de poliéter.

Es posible preparar muchos diferentes tipos de espumas, por un simple cambio en el peso molecular del polioliol. La reacción del polioliol con el isocianato es la columna vertebral molecular ya que en esta se genera el enlace cruzado que es la estructura del poliuretano, además de determinar si la espuma será flexible, semirrígida o rígida.

En general, el alto peso molecular de los polioles con baja funcionalidad produce una estructura con baja cantidad de enlace cruzado y por lo tanto, una espuma flexible. Por

otro lado, los polioles de bajo peso molecular y de alta funcionalidad producen una estructura con alto grado de enlace cruzado y consecuentemente una espuma rígida; claro que la formulación puede ser variada para producir cualquier grado de flexibilidad o rigidez entre estos dos extremos. [2]

Como base puede tomarse la siguiente regla: cuanto mayor sea el número de grupos funcionales OH y NCO en el polioliol y en el TDI respectivamente, tanto más fina será la reticulación y tanto más duros los productos que se originen (peso molecular del polioliol bajo, está caracterizado por muchos grupos OH dando espumas rígidas); en cambio, cuanto menor sea el número de tales grupos en el polioliol y en el TDI tanto más elásticos serán los productos (peso molecular alto en el polioliol indica pocos grupos OH, caracterizados para dar espumas blandas). [3]

2.3.1 Procesos para producir las espumas de poliuretano.

Las reacciones, por las cuales una espuma de poliuretano es producida, pueden ser llevadas a cabo en un solo paso o en una secuencia de varias etapas (prepolimerización). Estas variaciones permiten veintisiete tipos básicos de productos o procesos, los cuales, han sido usados comercialmente.

En el proceso de una sola etapa, todos los ingredientes (isocianato, polioliol, agente endurecedor, catalizadores, aditivos, etc.) son mezclados simultáneamente y la mezcla permite el espumaje.

En el proceso de prepolimerización una porción del polioliol se hace reaccionar con un exceso de isocianato para producir un prepolímero, teniendo grupos finales de isocianato. El prepolímero es después mezclado con un polioliol adicional, catalizador y otros aditivos para producir el espumaje. [2]

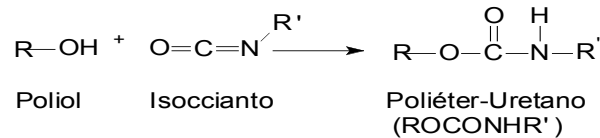
2.3.2 Reacciones químicas en la formación de la espuma.

Puesto que el grupo isocianato puede reaccionar con muchos tipos diferentes de compuestos que relacionen un hidrógeno (poliadición-diisocianato), existen un número de reacciones que pueden efectuarse durante la preparación de éste tipo de espumas por el método de “un solo paso”. Sin importar las características del artículo que se quieran

obtener, orientadas así ha de ser blando y elástico o por el contrario duro y quebradizo, o con propiedades intermedias, etc.

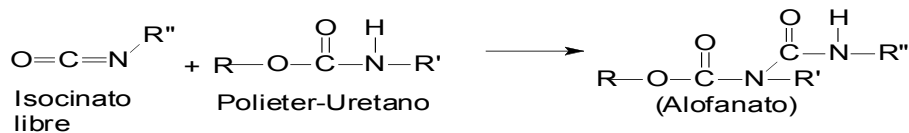
Estas reacciones quedan representadas en las cuatro reacciones de la figura. 2.2.

- 1) Reacción de un isocianato y un grupo OH del polioliol formando un uretano:

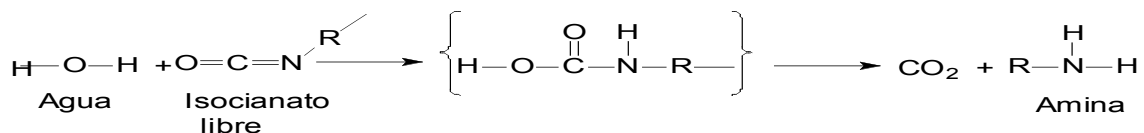


Esta reacción es la fuente primaria de la reacción de eslabonamiento y promueve la extensión de la cadena lineal durante la formación del polímero.

- 2) Reacción del grupo poliéter-uretano con isocianato libre, conocida como reacción de alofanato por las estructuras que da, ocurre a temperaturas elevadas. Esta reacción es muy importante pues es una fuente secundaria de entrecruzamiento en los polímeros de uretano:



- 3) Reacción del grupo isocianato con agua; es verdaderamente interesante y es a la que debe atribuírsele totalmente la formación de la espuma. El bióxido de carbono generado en la reacción actúa como un agente de soplado en la producción de la espuma flexible.



- 4) La amina formada vuelve a reaccionar con otra molécula de isocianato para formar urea disustituida:

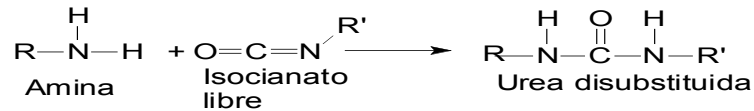


Fig. 2.2. Reacciones típicas en la formación de las espumas de uretano.

2.4 COMPONENTES EN LA SÍNTESIS DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO.

2.4.1 Polioli.

Las resinas de polioli o poliéter son el componente de mayor proporción en la formulación de las espumas de poliuretano, por lo que regularmente se listan primero, y todas las demás concentraciones están en función de este material. El primero y aún el más popular de los polioles comerciales es un triol, basado en glicerol y óxido de propileno con peso molecular de 3000 g/mol.

De las variables de interés en los sistemas de espumas, el polioli es importante con respecto a su peso equivalente, funcionalidad y el radio de grupos hidroxilos.

Los polioles con pesos equivalentes mayores a 1000, cubiertos con óxido de etileno, pueden en algunos casos compensar sus rangos reducidos por virtud de su alto porcentaje de hidroxilos primarios. Ningún efecto es observado encima del rango de evolución del bióxido de carbono que se desprende de la reacción del isocianato-agua, en el peso equivalente del polioli.

En general, en los sistemas de espumas con esencialmente formulaciones idénticas para hacer espumas de la misma densidad con polioles de funcionalidad constante y pesos equivalentes variables, los valores de la deflexión por carga incrementan conforme el peso equivalente incrementa también. Las propiedades mecánicas como la tensión, la elongación y el valor del módulo elástico se incrementan conforme más alto sea el peso equivalente del polioli. La mayoría de las mezclas de glicoles poliéter con trioles tienen pesos equivalentes similares, y estos son utilizados frecuentemente para incrementar la elongación de las espumas con solamente una ligera tendencia a reducir las propiedades de carga. Los grupos hidroxilos primarios del poliéter reaccionan más rápidamente con el diisocianato de tolueno que los grupos hidroxilos secundarios. Por lo tanto, como la cantidad de grupos hidroxilos primarios sobre los secundarios incrementa en un polioli de

peso equivalente y funcionalidad similares, el rango de desarrollo del polímero se incrementa. Los uretanos basados en grupos terminales hidroxilos primarios en el políol tienden a mostrar mayor estabilidad térmica que los basados en los grupos terminales secundarios.

Un análisis típico para una espuma de políol se muestra en la tabla 2.2. Los polioles son frecuentemente calificados por pruebas de espumaje entre sus propiedades y su uso, además a nivel laboratorio o de la máquina de producción de espumas. [7]

Tabla 2.2 Análisis típico de un triol, óxido de propileno de un peso molecular de 3000 g/mol.

Análisis	Valor
Volatilidad, %	0.042
No. de hidroxilos, mg KOH por gramo	56.1
Viscosidad, cp Brookfiel a 25°C	450
pH	5.3
Insaturación total, meq/g	0.020
Potasio y sodio, ppm	2.0
Agua, %	0.014
Ceniza, %	0.0008
Color, APHA	10
Fosfato, ppm	21.9
Peróxido, ppm	1.7
Índice refractivo	1.4501
Peso molecular	3000
Gravedad específica	1.0069
No. ácido, mg KOH por gramo	0.048

2.4.2 Diisocianato de tolueno (TDI).

El segundo componente más importante en las formulaciones de las espumas de poliuretano, es el diisocianato de tolueno comúnmente identificado como TDI. Este reacciona con el grupo funcional de las resinas de poliéter, asegurando que después construirá al final el polímero. El diisocianato también reacciona con el agua para formar dióxido de carbono y subsecuentemente el espumaje, además, los enlaces de urea en el

polímero de esta reacción con la toluendiamina obtenida en la reacción de hidrólisis inicial.

Estas reacciones también participan en la afectación de la densidad del enlace cruzado del polímero y los módulos de la espuma. En el sistema espuma el radio de isocianato equivalente total para los equivalentes de hidrógeno activó totales es cercanamente 1. En un radio estequiométrico de 1, el índice de TDI es referido como 100. En el orden de prevenir la evaporación de los reactivos durante la reacción exotérmica y para el balance de las propiedades de la espuma, los índices de TDI mayores a 1 son normalmente utilizados, valores de 103 a 108 siendo estos los más comunes.

Ambos, los rangos de evolución de dióxido de carbono y del desarrollo del polímero son incrementados por los altos niveles de -NCO a -OH. Las observaciones indican que el efecto de incremento en este nivel es más pronunciado encima de la reacción TDI-agua, y por lo tanto la evolución del dióxido de carbono es levantada a su mayor extensión por lo que el polímero se desarrolla en general. Ambas partes de la reacción de espumaje son similarmente afectadas por el índice de TDI, la tolerancia a este es bastante ancha y normalmente se determina desde el punto de vista de reactividad a cambios en este índice. Por ejemplo es posible que una formulación básica, pueda presentar buenas características con un índice de TDI tanto de 100 como de 110.

De cualquier manera un índice ideal puede ser obtenido por las condiciones del proceso, las condiciones específicas y las propiedades físicas deseadas de la espuma. [7]

2.4.3 Agua y agentes auxiliares de espumaje.

El CO₂ obtenido de manera intrínseca de la reacción de agua con el TDI, es el principal agente espumante para todas las productoras comerciales de espumas de poliuretano. El agua participa en la reacción principal de polimerización en donde se expanden las celdas del polímero de uretano. Esta tiene una gran influencia en las propiedades de la espuma. Para un mejor control del proceso de espumaje, la mayoría de los productores de espumas emplean agua destilada o desionizada.

Adicional al agua, agentes espumantes pueden ser incluidos en la formulación de la espuma para disminuir aún más la densidad de esta. Estos agentes pueden ser utilizados adicionalmente o como un reemplazo parcial del agua en el desarrollo de una espuma con propiedades específicas. Algunos ejemplos de estos son:

- Triclorofluorometano.
- Triclorofluorometano más una base de polioles.
- Cloruro de metileno.

El triclorofluorometano, también conocido como Freón-11 debido a su acción catalítica que tiene sobre la descomposición de la moléculas de ozono, en la década de los 70's fue discontinuado. Ya que este gas al desprenderse hacia la atmósfera (región entre los 10 y 40 Km de altura) reduce el contenido de O_3 en la estratosfera, produciendo efectos adversos para la vida en la tierra. [21]

Debido a las desventajas que presenta el triclorofluorometano, actualmente se están aplicando nuevos agentes espumantes como: las azodicarbonamidas, las azodicarbonamidas modificadas, el TDH, el OBSH pero principalmente se realiza la inyección de gases inherentes.

La cantidad de agua utilizada en las formulaciones de las espumas flexibles, junto con la cantidad correspondiente de TDI, determina en gran parte la densidad de la espuma. Se sabe que conforme la cantidad de agua se incrementa, incrementa también la cantidad de TDI, y por el contrario la densidad disminuye. Si la cantidad de agua contenida es incrementada sin incrementar la cantidad de TDI la espuma obtenida puede tener celdas ásperas y duras.

Otro efecto importante debido a adicionar mucha agua a la formulación es la característica de envejecimiento. En cambio, si se agrega muy poca agua, se obtendrá no solamente una espuma con una alta densidad sino también puede ocasionar que el tiempo de curado sea muy lento y por consiguiente que se presente encogimiento o colapso en la espuma. [8]

2.4.4 Catalizadores.

Usualmente, un sistema de espuma, además de los reactivos, contiene dos catalizadores cuya función es mejorar el efecto de las reacciones químicas en el sistema. Los catalizadores sirven para dirigir la reacción entre el isocianato, el polioliol y el agua, de tal forma que la rapidez de elevación de la espuma y el curado sean suficientemente rápidos para prevenir el colapso. En cualquier sistema de espumado se suceden diferentes tipos de reacciones, aquí el tipo de catalizador y la concentración deben escogerse cuidadosamente para proveer un balance adecuado a ellas.

Los catalizadores más comúnmente usados son las aminas terciarias y los compuestos de estaño como el octoato estano. Básicamente la función del catalizador tipo amínico es la de activar la formación del gas (CO_2), y la del octoato estano es la de catalizar la polimerización cruzada en el desarrollo del polímero (formador del bloque).

Las impurezas metálicas o alcalinas, las cuales pueden estar presentes en algunas ocasiones en los polioles, pueden también contribuir al efecto catalítico. Sin embargo, las impurezas ácidas en las resinas o en el TDI neutralizan una parte del catalizador, reduciendo de esta forma el efecto catalizante. Por el contrario, impurezas del tipo básicas aceleran todas las reacciones de los isocianatos, incrementándose el efecto con el incremento de la base. Muchas veces las impurezas ácidas pueden tener hasta cierto punto una acción “benéfica” en las reacciones, pues estas impurezas aceleran medianamente las reacciones que extienden la cadena, pero retardan fuertemente las reacciones de polimerización cruzada. Debido a este efecto, muchas aplicaciones están actuando premeditadamente como “retardadores” en la preparación de poliuretanos, facilitando que no haya polimerización cruzada en el polímero que se va a almacenar por periodos largos, lo cual controla su procesabilidad. Sin embargo, como el proceso que se usará es el de “un paso”, esto tan solo será aplicable cuando el polirol de grupos terminales hidroxilos secundarios traiga trazas de álcalis que se usan como catalizadores en su fabricación, ocasionando que al reaccionar el polirol con el TDI, su periodo de espumado sea muy rápido provocando productos débiles en sus propiedades de elasticidad. [3]

2.4.4.1 Catalizador de aminas.

Las aminas terciarias, son catalizadores para las reacciones de TDI-agua y TDI-poliol. En realidad, estos compuestos son los únicos catalizadores necesarios para la preparación de espumas flexibles en el proceso de “un solo paso” cuando se usan poliésteres con grupos primarios hidroxílicos y en el proceso del prepolímero usando ya sea resinas poliéster o poliéter, sin embargo, las resinas derivadas del óxido de propileno como contiene grupos OH secundarios, hacen lenta la reacción, perdiendo de esta forma la generación del CO_2 antes de que la espuma se empiece a elevar cuando se usa solamente este tipo de catalizador (formador del gas).

Las aminas terciarias como catalizadores tienen una influencia considerable en su efecto catalítico, así también, en su utilidad para la producción de espumas.

Los factores generalmente considerados son: resistencia catalítica, olor, presión de vapor y costo. La resistencia catalítica generalmente incrementa la basicidad de la amina. La presión de vapor hace que la espuma después de ser procesada no tenga rastros de olor del catalizador, una presión de vapor elevada en un catalizador de este tipo hace que el olor salga de la espuma rápidamente. Entre todos los tipos de aminas terciarias, la trietilendiamina (DABCO) de la Houndry, fue lo suficientemente fuerte en su efecto catalítico debido a que exhibe propiedades fuera de lo común, las cuales, se atribuyen a su estructura bicíclica que hace que tenga gran habilidad para formar complejos provenientes de su simetría molecular en la teoría postulada por Baker, haciéndola especialmente adecuada para el mecanismo catalítico. La trietilendiamina es el catalizador más activo que se conoce actualmente en la rama de las aminas; la superior actividad catalítica se comprobó con estudios de investigación puros, cuando se catalizan con ella, se observa que en la primera parte de la reacción existe una elevada exotermia, haciendo que la evolución del CO_2 en este tiempo sea relativamente baja. Lo anterior hace que la polimerización se efectúe progresivamente, pero rápida, tan rápida que la generación del gas nunca pase de un valor elevado en esta etapa de la reacción hasta que la viscosidad del polímero haya alcanzado un grado adecuado para atrapar y retener el gas causante del espumado, siendo esto una ventajosa condición en el proceso. Debido a su elevada actividad, puede usarse el catalizador en concentraciones menores de 0.2 partes por 100 partes del polirol. Debido a que cataliza preferentemente la reacción de evolución del gas y también aunque no con las condiciones anteriores las reacciones de polimerización, el segundo catalizador, o sea, el estánico entrará en una cantidad también pequeña aproximadamente 0.3 a 0.35 partes por 100 partes del polirol, ya sea según las características físicas de compresión de la espuma (firme, mediana y suave). Esto da como resultado que la trietilendiamina y los catalizadores órgano estanosos constituyan un sistema catalizante muy económico. [3]

2.4.4.2 Catalizadores de estaño.

Los catalizadores estanosos (catalizadores de estaño) tales como el dioctoato dibutil estanoso, el dilaurato dibutil estanoso y el octoato estanoso son muchas veces más

potentes para la reacción hidroxilo-isocianato que las aminas terciarias, pero no son catalizadores fuertes para la reacción agua-isocianato que es donde se genera el gas, por ello, tan solo se usan para forzar la acción entre el isocianato y el poliéter a una velocidad tal que la viscosidad se incremente, ocasionando de esta forma que el gas sea atrapado y el espumado satisfactorio. A diferencia de las aminas terciarias que se evaporan de la espuma, los catalizadores de estaño permanecen en ella preferentemente, aunque si bien ellos pueden sufrir un cambio químico con el tiempo, la oxidación del estaño en forma estanosa a estánica, o hidrolizarse. Sin embargo, numerosos ensayos y pruebas efectuadas por una compañía americano-germana muestran que los catalizadores de estaño promueven la hidrólisis de la espuma flexible.

Cuando se cataliza la formación de la espuma con octoato estanoso dicha espuma tiene excelentes propiedades de resistencia al envejecimiento y degradación ocasionada por el calor y no se requiere aditivo alguno.

El estudio de la cinética de una reacción de un diisocianato con un alcohol usando una gran variedad de catalizadores da las actividades relativas de tales compuestos, esto queda mostrado en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Actividades catalíticas de algunos compuestos órgano-estanosos.

(Reacción fenil isocianato –butanol)		
Catalizador	Mole % de Catalizador	Actividad relativa a 1.0mol %
Ninguno		1
N-Metilfolina	1.0	4
Trietilamina	1.0	8
N,N,N',N',-Tetrametil	1.0	22
1,3-butanodiamina	1.0	120
Cloruro estanoso	0.10	2200
Acetilacetanoférrica	0.01	3100
Tetrafenilestanoso	1.0	9.0
Dicloruro dimetil estanoso	0.001	78000

De la tabla 2.3 se puede ver que el catalizador de trietilamina usado típicamente en el proceso del prepolímero, tiene por lo menos 100 veces menos efectividad que el mejor catalizador estanoso. [3]

2.4.5 Surfactantes.

La palabra surfactante es una contracción de *agente activo de superficie*. Los surfactantes han sido también llamados estabilizadores, aditivos de control de celdas, estabilizadores de espumas y agentes controladores de celdas entre otros títulos. Los surfactantes, proveen de estabilidad a los polímeros de uretanos durante el proceso de espumaje. Estos ayudan a controlar las estructuras de las celdas regulando el tamaño y el largo del grado de uniformidad en estas. La selección del surfactante esta dirigido principalmente por dos factores, el tipo de polioli y el método de preparación de la espuma.

Muchos tipos de surfactantes han sido empleados para espumas flexibles, pero usualmente surfactantes orgánicos no iónicos, iónicos y silicones son utilizados satisfactoriamente. La selección del surfactante depende del método de preparación de la espuma y el uso que se le dará finalmente. El surfactante más comúnmente utilizado para espuma basadas en poliéter es el silicón, tal como el co-polímero poli(siloxano poli(oxialquileno)).

Los surfactantes de silicón son utilizados para estabilizar la reacción de espumaje, para actuar como un emulsificador, para obtener compuestos seguros y para asistir en el mezclado. Estos surfactantes son generalmente fluidos de silicón u órgano-silicón/co-polímeros polioxialquilenos. Estos surfactantes tienen varios grados de eficiencia y el producto que se va a emplear debe ser seleccionado considerando el tipo de espuma que se desea producir. Algunos surfactantes actúan como deformadores de las espumas si estos no se eligen adecuadamente.

Generalmente, los silicones presentan diferencias en sistemas de espumas de poliéster, causando inestabilidad a las espumas. Los aceites de silicón pueden ser usados en muy pequeñas cantidades para alargar el tamaño de las celdas de los grupos de poliésteres. En el método por un paso para las espumas flexibles de poliéter, el papel primario del surfactante de silicón es disminuir la tensión superficial y proveer la película de resiliencia. Las películas de resiliencia previenen del colapso a la espuma durante el proceso espumaje y a su vez continúa estabilizando a todo el sistema hasta que este ya se encuentre sostenido por él mismo. Un papel secundario pero igual importante de los surfactantes de silicón es controlar el tamaño de las celdas. Los silicones pueden ser adheridos a la formulación en cualquiera de las dos a seis corrientes de alimentación usuales en el proceso de un solo paso. [8]

2.4.6 Aditivos.

Existen varios aditivos, que pueden ser adicionados a un sistema de espumaje para obtener diversos tipos de propiedades que se requieran en una espuma. Algunos de los más comúnmente utilizados son:

- ❖ Colorantes.
- ❖ Estabilizadores de UV.
- ❖ Retardadores de flama.
- ❖ Bactericidas.
- ❖ Plastificadores.
- ❖ Abridores de celda.
- ❖ Agentes antiestática.
- ❖ Compatibilizadores.
- ❖ Agentes espumantes auxiliares. [4]

2.4.7 Antioxidantes.

Virtualmente todos los materiales poliméricos, tanto sintéticos como los de origen natural, sufren reacciones con el oxígeno. Técnicamente es muy importante distinguir si tales reacciones se llevan a cabo debido a los procesos térmicos completamente o por la asistencia de la luz (principalmente ultravioleta).

La oxidación puede presentarse en muchas etapas del ciclo de vida de un polímero, por ejemplo: durante la manufactura y almacenamiento del material, o durante su procesamiento y uso.

Los polímeros altamente insaturados son mucho más sensibles a la oxidación. Las diferencias en estabilidad contra la oxidación pueden surgir no solamente de la amplia variedad de estructuras químicas de los polímeros, pueden existir diferencias inclusive entre un mismo polímero solo por las diferencias en los procesos de manufactura.

Por un lado, la manifestación de la oxidación de un polímero puede referirse a su apariencia o su estética, por ejemplo, la decoloración (amarillamiento), pérdida de lustre o transparencia y el agrietamiento de la superficie.

Por otro lado, lo que ocurre más o menos simultáneamente, es la pérdida de las propiedades mecánicas tales como la elongación, la fuerza al impacto, la fuerza a la tensión, etc.

Fundamentalmente, existen varias formas para retardar la oxidación térmica de los plásticos (métodos de estabilización).

- ❖ Modificación estructural de los polímeros, por ejemplo, por copolimerización con el grupo vinílico conteniendo antioxidantes.
- ❖ Estabilización física por orientación del polímero (estiramiento).
- ❖ Adición de aditivos estabilizantes: antioxidantes.

La adición de los antioxidantes es más comúnmente utilizada en métodos de estabilización. Usualmente, estos son efectivos en concentraciones de una fracción de uno por ciento. Es muy importante adicionar los antioxidantes lo más pronto posible en la vida del polímero; por ejemplo, antes de la etapa de secado del polímero frecuentemente obtenido como polvo.

Las numerosas y diversas aplicaciones de los plásticos, vistas ahora en día, no podrían ser posibles sin el desarrollo conjunto de los aditivos adecuados, especialmente los antioxidantes. [5]

2.4.7.1 Autoxidación de los poliuretanos.

Concerniente al comportamiento de los poliuretanos sobre la oxidación térmica es útil distinguir entre el comportamiento del segmento duro, los grupos uretanos, y los del segmento suave, las partes del polioli.

La unidad de la estructura del poliuretano -NH-COO-, como tal, se considera algo estable a la oxidación térmica. Generalmente, la degradación oxidativa del grupo uretano comienza solamente a temperaturas arriba de su temperatura de descomposición termolítica. Claro, su estabilidad termooxidativa también variará con la naturaleza de los grupos químicos después del nitrógeno y los átomos de oxígeno de la unidad del uretano. Se ha encontrado que los poliuretanos basados en isocianatos aromáticos son más estables a la oxidación térmica que los poliuretanos basados en isocianatos alifáticos y los mismos segmentos suaves. Esto es válido por la moderada temperatura de oxidación en 120 °C.

Con respecto a la estabilidad termooxidativa del segmento suave, este es considerablemente diferente entre los macrodioles del poliéster y el poliéter.

Los dioles de poliéster no son especialmente propensos a la oxidación térmica, mientras que los dioles del poliéter son muy sensibles a la oxidación térmica. Esto es directamente

análogo con el bajo peso molecular de los éteres, porque los grupos metileno con el átomo de oxígeno del éter son fácilmente oxidables.

Existen numerosos indicadores de que en ausencia de oxígeno, la degradación térmica comienza en la parte del uretano.

Es solamente en presencia de oxígeno que el diol del poliéter constituye la parte débil del poliuretano.

Trazas de compuestos de cobre y una pequeña porción de hierro aceleran la oxidación térmica de los dioles del poliéter especialmente.

La hidrólisis es otro factor importante en la degradación de los poliuretanos que no puede ser ignorado. Con poliéter uretano, la hidrólisis es observada solamente bajo condiciones drásticas no encontradas en la práctica. De cualquier manera, con el poliéster uretano es posible que llegue a ser importante, bajo los 100 °C. La humedad, el vapor de agua y una solución acuosa ya sea básica o ácida pueden ocasionar hidrólisis en los enlaces de los ésteres y así la escisión en la cadena. [5]

2.4.7.2 Estabilidad de color.

Los antioxidantes no deben ser coloreados, y deben contribuir lo menos posible a la decoloración del polímero en uso. Por esta razón, las aminas aromáticas, las cuales se manchan fuertemente, son utilizadas excepcionalmente y solo en termoplásticos.

Los fenoles usualmente contribuyen mucho menos a la decoloración de los polímeros durante su proceso y uso que las aminas aromáticas. Aunque de cualquier manera también puede presentarse decoloración utilizando antioxidantes fenólicos. Esta decoloración se manifiesta generalmente como un amarillamiento. Esto se explica por la formación de productos de oxidación de los fenoles.

La decoloración de los plásticos no solamente se debe a la acción de combinación del calor y el oxígeno. La radiación (luz UV), los álcalis o los desechos de gases industriales también favorecen al desarrollo del cambio de color. La decoloración de los plásticos también puede deberse a la exposición indirecta de la luz del día, principalmente a través del vidrio. Bajo tales condiciones, el amarillamiento puede irse generando lentamente pero constantemente. Además, este también puede ser originado por la oxidación de productos antioxidantes. Estos productos son muy sensibles a la luz UV y este tipo de

decoloración desaparece si se evita la exposición de la espuma a la luz directa del sol o fuentes de radiación de luz UV artificial.

Con la apropiada selección de un antioxidante fenólico y la posible combinación con coaditivos tales como los fosfitos y tioéteres, la decoloración puede evitarse o al menos minimizarse. [5]

2.4.7.3 Incorporación de los antioxidantes.

Como ya se ha mencionado, la degradación termooxidativa puede ocurrir durante prácticamente cualquier etapa del ciclo de vida del polímero, por ejemplo, durante la manufactura, el secado, el almacenamiento, el procesamiento y en el uso del plástico en algún artículo. Por lo tanto, es recomendable adicionar algún tipo de estabilizador lo más tempranamente posible. En algunas instancias es posible adicionar una pequeña cantidad de antioxidante durante el proceso de polimerización. Si esto no es posible por razones técnicas, es útil también considerar, adicionar el antioxidante antes de que el polímero sea expuesto al aire.

Los antioxidantes comerciales se encuentran regularmente en forma de polvos aunque en algunas ocasiones los aditivos líquidos pueden tener ciertas ventajas. Cuando se adiciona durante la polimerización, el antioxidante debe ser introducido de forma adaptada a la manufactura del proceso. Si se desea adicionar en forma líquida, los coaditivos tales como el fosfito líquido o el tioéter puede servir como el solvente del antioxidante. Cuando se lleva a cabo un proceso de polimerización en emulsión, este puede requerir la adición del antioxidante también en forma de emulsión.

Los paquetes de antioxidantes generalmente se adicionan durante la etapa de peletización, donde este es introducido en forma de polvo o pelusa. La última forma de adición del antioxidante puede realizarse durante la manufactura del artículo de plástico, si es que las bases de la estabilización no son suficientes para el uso que se le piense dar.

Los antioxidantes más comúnmente utilizados son:

- ❖ Propianato de octadecil 3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil).
- ❖ Propianato de trietilenglicol bis (3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilfenil).
- ❖ Propianato de 1,6-hexametilen bis-3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil).
- ❖ 4,4'-di-ter-octildifenilamina. [5]

2.4.8 Estabilizadores de luz.

Los estabilizadores de luz, son compuesto químicos capaces de interferir con la física y la química de los procesos de luz que induce la degradación.

Los estabilizadores de luz más importantes desde un punto de vista técnico son:

- ❖ 2-hidroxibenzofenona.
- ❖ 2-hidroxifenil benzotriazoles.
- ❖ Compuestos de níquel orgánico.
- ❖ Salicilatos.
- ❖ Monobenzoatos de resorcinol.
- ❖ Oxanilidas.

Los estabilizadores de luz son generalmente utilizados en concentraciones entre el 0.05% y el 2%; el límite superior de este rango se emplea excepcionalmente.

Entre otros factores, el uso de la concentración será una función de la estabilidad inherente de luz de las resinas que serán estabilizadas, en la aplicación específica. [5]

2.4.8.1 Estabilizadores de luz de los poliuretanos.

La estabilidad de la luz en los poliuretanos, depende de una extensa estructura química, relacionada principalmente con los dos compuestos principales, isocianato y polirol. Los poliuretanos basados en isocianatos alifáticos y dioles de poliéster muestran la mejor estabilidad a la luz si el amarillamiento es considerado, mientras que poliuretanos basados en isocianatos aromáticos y dioles de poliéter son peores con respecto a esto.

La discusión concerniente al mecanismo de fotodegradación de los poliuretanos, tiene énfasis en el aspecto dual de la fotoquímica de los poliuretanos, por ejemplo, la absorción directa de la radiación UV produce una foto-calcinación, reorganización de productos y el aspecto de fotosensibilizado, por oxidación de la cadena en el radical libre. Este punto ya tiene dos principales posibilidades para la estabilización. Primero la adición de absorbentes de UV para reducir la absorción directa del polímero y si es posible el desactivar el estado excitado levantando los productos reorganizados del foto-calcinado. Segundo, por la inhibición de la oxidación de la cadena por incorporación de los radicales libres aceptores tales como los antioxidantes fenólicos o las indeseables aminas. Los absorbentes de UV de los 2(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles han sido utilizados ya por un largo tiempo. En la adición del benzotriazol tipo estabilizador de UV en combinación con los antioxidantes fenólicos, estéricamente usando aminas indeseadas solamente o

también en combinación con benzotriazoles son especialmente estabilizadores efectivos para los recubrimientos del poliuretano. [5]

2.5 EVALUACIÓN Y PRUEBAS DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO.

En el escenario de las propiedades físicas existen pruebas para caracterizar el material y determinar sus aplicaciones más apropiadas. En la producción de las espumas, la determinación de las propiedades físicas claves ayuda en el control de calidad del producto.

Algunas de estas pueden ser:

- ❖ Pruebas de densidad.
- ❖ Prueba de resistencia al desgarre.
- ❖ Pruebas de tensión.
- ❖ Pruebas de deflexión a la carga.
- ❖ Prueba de resiliencia.
- ❖ Etc.

2.5.1 Prueba de resiliencia.

La resiliencia (propiedad que hace que las espumas al ser comprimidas regresen a su forma original) de una espuma es medida con la prueba del rebote de una pelota. La prueba consiste en dejar caer una pelota de acero sobre la espuma muestra y visualmente medir la altura del rebote. Existen equipos automáticos para llevar a cabo esta prueba. (Ver apéndice C). [4]

2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

El objetivo de un diseño de experimentos es optimizar un determinado tratamiento en la elaboración de un proyecto de investigación ya sea científico o industrial, basándose en cálculos estadísticos y la experimentación. Dichos cálculos estadísticos tienen como objetivo averiguar si determinados factores del tratamiento influyen en la variable de interés que se desea conocer.

Un experimento se realiza por uno de los siguientes motivos:

- ❖ Determinar las principales causas de variación en la respuesta.
- ❖ Encontrar las condiciones experimentales con las que se consigue un valor extremo en la variable de interés.
- ❖ Comparar las respuestas en diferentes niveles de observación de variables controladas.
- ❖ Obtener un modelo estadístico-matemático que permita hacer predicciones de respuestas futuras. [6]

2.6.1 Variabilidad.

Uno de los principales objetivos de los modelos estadísticos y en particular de los modelos de diseño de experimentos, es controlar la variabilidad de un proceso estocástico que puede tener diferente origen.

Variabilidad típica de la naturaleza, es una variabilidad impredecible e inevitable. Pero todas estas variabilidades dentro de un experimento varias veces repetido pueden fluctuar en torno a un valor central y siguiendo un modelo de probabilidad que será importante estimar. [6]

2.6.2 Planificación de un experimento.

La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales, los resultados de los procesos de interés, se ven afectados por la presencia de distintos factores, cuya influencia puede estar oculta por la variabilidad de los resultados muestrales. Es fundamental conocer los factores que influyen realmente y estimar esta influencia. Para conseguir esto, es necesario experimentar, variar las condiciones que afectan a las unidades experimentales y observar la variable respuesta.

Del análisis y el estudio de la información recogida se obtienen las conclusiones.

La forma tradicional que se utilizaba en la experimentación, para el estudio de estos problemas, se basaba en estudiar los factores uno a uno, esto es, variar los niveles de un factor permaneciendo fijos los demás. Esta metodología presenta grandes inconvenientes como:

- ❖ Es necesario un gran número de pruebas.
- ❖ Las conclusiones obtenidas en el estudio de cada factor tiene un campo de validez muy restringido.
- ❖ No es posible estudiar la existencia de interacción entre los factores.
- ❖ Es inviable en muchos casos por problemas de tiempo y costo.

Las técnicas de diseño de experimentos se basan en estudiar simultáneamente los efectos de todos los factores de interés, cuáles son más eficaces y proporcionan mejores resultados con un menor costo. [6]

2.6.3 Etapas que debe seguir una correcta planificación de un diseño experimental estadístico.

1.- Definir los objetivos del experimento.

Se debe hacer una lista completa de las preguntas a las que debe dar respuesta el experimento. Es importante interrogar solamente aspectos fundamentales del proyecto ya que tratar de abordar problemas colaterales puede complicar innecesariamente el experimento.

Una vez elaborada la lista de objetivos, puede ser útil esquematizar el tipo de conclusiones que se espera obtener en el posterior análisis de datos.

2.- Identificar todas las posibles fuentes de variación.

Una fuente de variación es una cosa que pueda generar variabilidad en la respuesta. Es recomendable hacer una lista de todas las posibles fuentes de variación del problema, distinguiendo aquellas que, a priori, generan una mayor variabilidad.

Factores y sus niveles:

Se denomina factor tratamiento a cualquier variable de interés para el experimentador cuyo posible efecto sobre la respuesta sea lo que se quiere estudiar.

Los niveles de un factor tratamiento son los tipos o grados específicos del factor que se tendrán en cuenta en la realización del experimento. Los factores tratamiento pueden ser cualitativos o cuantitativos.

Por lo general, un factor no suele tener más de cuatro niveles.

Cuando en un experimento se trabaja con más de un factor, se denomina “tratamiento a cada una de las combinaciones de niveles de los distintos factores”. La observación es una medida en las condiciones determinadas por uno de los tratamientos.

El experimento factorial, es el diseño de experimentos en que existen observaciones de todos los posibles tratamientos.

Las unidades experimentales, son el material donde evaluar la variable respuesta y al que se le aplican los distintos niveles de los factores tratamiento.

El factor ruido (bloques o covariables). También influyen otros factores, de escaso interés en el estudio pero cuya influencia sobre la respuesta pueda aumentar significativamente la variabilidad no planificada.

Estos factores se denominan factores de bloqueo y las unidades experimentales evaluadas en un mismo bloque incluso cuando el factor ruido no es medible, a veces es posible agrupar las unidades experimentales en bloques de unidades similares: parcelas de tierra contiguas o períodos de tiempos próximos, probablemente conduzcan a unidades experimentales más parecidas que parcelas o períodos distantes.

Un factor tratamiento es un factor en el que se está interesado en conocer su influencia en la variable respuesta, y un factor bloque es un factor en el que no se está interesado en conocer su influencia pero se incorpora al diseño del experimento para disminuir la variabilidad residual del modelo.

Si el factor ruido es una propiedad cuantitativa de las unidades experimentales que pueden ser medidas antes de realizar el experimento, el factor se denomina covariable y juega un papel importante en el análisis estadístico.

Si el experimentador está interesado en la variabilidad de la respuesta cuando se modifican las condiciones experimentales, entonces los factores ruido son incluidos deliberadamente en el experimento y no se aísla su efecto por medio de bloques, se habla entonces del factor ruido.

En resumen, las posibles fuentes de variación de un experimento se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Fuentes de variación.

Fuente	Tipo
Debida a la condición de interés (factor-tratamiento).	Planificada y sistemática.
Debida al resto de condiciones controladas (factores "ruido").	Planificada y sistemática.
Debida a condiciones no controladas (error de medida, material, experimental,...)	No planificada pero ¿sistemática?

3.- Elegir una regla de asignación de las unidades experimentales a las condiciones de estudio ("tratamientos").

La regla de asignación o diseño experimental, especifica que unidades experimentales se observarán bajo cada tratamiento. Hay diferentes posibilidades:

- ❖ Diseño factorial o no.
- ❖ Anidamiento.
- ❖ Asignación al azar en determinados niveles de observación.
- ❖ El orden de asignación, etc.

4.- Especificar las medidas que se realizarán (la "respuesta"), el procedimiento experimental y anticiparse a las posibles dificultades.

Variable respuesta o variable de interés. Los datos que se recogen en un experimento son medidas de una variable denominada variable respuesta o variable de interés.

Es importante precisar de antemano cuál es la variable respuesta y en que unidades se mide. Naturalmente, la respuesta está condicionada por los objetivos del experimento. Por ejemplo, si se desea detectar una diferencia de 0.05 gramos en la respuesta de dos tratamientos, no es apropiado tomar medidas con una precisión próximas al gramo.

A menudo aparecen dificultades imprevistas en la toma de datos. Es conveniente anticiparse a estos imprevistos pensando detenidamente en los problemas que se pueden presentar o ejecutando un pequeño experimento piloto. Enumerar estos problemas, permite en ocasiones descubrir nuevas fuentes de variación o simplificar el procedimiento experimental antes de comenzar.

También se debe especificar con claridad la forma en que se realizarán las mediciones: instrumentos de medida, tiempo en el que se harán las mediciones, etc.

5.- Ejecutar un experimento piloto.

Las ventajas que proporciona la realización de un experimento piloto son las siguientes:

- ❖ Permite practicar la técnica experimental elegida e identificar problemas no esperados en el proceso de recolección de datos.
- ❖ Si el experimento piloto tiene un tamaño suficientemente grande, puede ayudar a seleccionar un modelo adecuado al experimento principal.
- ❖ Los errores observados en el experimento piloto pueden ayudar a calcular el número de observaciones que se precisan en el experimento principal.

6.- Especificar el modelo.

El modelo matemático es especificado, debe indicar la relación que se supone que existe entre la variable respuesta y las principales fuentes de variación identificadas en el paso 2. Es fundamental que el modelo elegido se ajuste a la realidad con la mayor precisión posible.

El modelo más habitual es el modelo lineal.

$$Y = \sum_{i=1}^k \alpha_i + \varepsilon$$

Donde:

ε = Fuentes de variación no planificada.

α = Fuentes de variación planificada.

En este modelo la respuesta viene dada por la combinación lineal de términos que representan las principales fuentes de variación planificada más un término residual debido a las fuentes de variación no planificada. Los modelos que se estudian en este texto se ajustan a esta forma general.

Los modelos de diseño de experimentos, según sean los factores incluidos en el mismo, se pueden clasificar en:

Factor de efectos fijos; es un factor en el que los niveles han sido seleccionados por el experimentador. Es apropiado cuando el interés se centra en comparar el efecto sobre la respuesta de esos niveles específicos.

Factor de efectos aleatorios, es un factor del que solo se incluye en el experimento una muestra aleatoria simple de todos los niveles del mismo. Evidentemente se utilizan estos factores cuando tienen un número muy grande de niveles y no es razonable o posible trabajar con todos ellos. En este caso se está interesado en examinar la variabilidad de la respuesta debida a la población entera de niveles del factor.

7.- Esquematizar los pasos del análisis estadístico.

El análisis estadístico a realizar depende de:

- ❖ Los objetivos indicados en el paso 1.
- ❖ El diseño seleccionado en el paso 3.
- ❖ El modelo asociado que se especificó en el paso 5.

Se deben esquematizar los pasos del análisis a realizar que deben incluir:

- ❖ Estimaciones que hay que calcular.
- ❖ Contrastes a realizar.
- ❖ Intervalos de confianza que se calcularán.
- ❖ Diagnóstico y crítica del grado de ajuste del modelo a la realidad.

8.- Determinar el tamaño de la muestra.

Calcular el número de observaciones que se deben tomar para alcanzar los objetivos del experimento.

Existen dependiendo del modelo, algunas fórmulas para determinar este tamaño. Todas ellas, sin embargo, requieren el conocimiento del tamaño de la variabilidad no planificada (no sistemática y sistemática, sí es el caso), y estimarlo a priori no es fácil, siendo aconsejable sobreestimarla. Normalmente se estima a partir del experimento piloto y con base en experiencias previas en trabajos con diseños experimentales semejantes.

9.- Revisar las decisiones anteriores. Modificar si es necesario.

De todas las etapas enumeradas, el proceso de recolección de datos suele ser la tarea que mayor tiempo consume, pero es importante realizar una planificación previa, detallando los pasos anteriores, lo que garantizará que los datos sean utilizados de la forma más eficiente posible.

Es fundamental tener en cuenta que “ningún método de análisis estadístico, por sofisticado que sea, permite extraer conclusiones correctas en un diseño experimental mal planificado”.

“El análisis estadístico, no es un segundo paso independiente de la tarea de planificación. Es necesario comprender la totalidad de objetivos propuestos antes de comenzar con el análisis. Si no se hace así, tratar de que el experimento responda a otras interrogantes a posteriori puede ser (lo será casi siempre) imposible”.

Una regla de oro en la experimentación y que debe usarse es la siguiente:

“No invertir nunca todo el presupuesto en un conjunto de experimentos y utilizar en su diseño toda la información previa posible”.

“Toda persona implicada en la ejecución del experimento y en la recolección de los datos debe ser informada con precisión de la estrategia experimental diseñada”. [6]

2.6.4 Diseños factoriales.

Con frecuencia las interpretaciones claras de los efectos para un factor de tratamiento deben tomar en cuenta los efectos de los factores. Para investigar más de un factor a la vez, se desarrolló un tipo especial de diseño de tratamientos, el diseño factorial.

Los diseños factoriales producen experimentos más eficientes pues cada observación proporciona información sobre todos los factores, y es factible ver las respuestas de un factor en diferentes niveles de otro factor en el mismo experimento. La respuesta a cualquier factor observado en diferentes condiciones indica si los factores actúan en las unidades experimentales de manera independiente. La interacción entre factores ocurre cuando su actuación no es independiente.

“Un diseño factorial es una estrategia experimental que consiste en cruzar los niveles de todos los factores tratamiento en todas las combinaciones posibles”.

- ❖ Permiten detectar la existencia de efectos interacción entre los diferentes factores tratamiento.

- ❖ Es una estrategia más eficiente que la estrategia clásica de examinar la influencia de un factor manteniendo constantes el resto de los factores. [6]

2.6.4.1 Diseño factorial con dos niveles.

En el estudio sobre la mejora de procesos industriales (control de calidad), es usual trabajar en problemas en los cuales hay muchos factores que pueden influir en la variable de interés. La utilización de experimentos completos en estos problemas tiene el gran inconveniente de necesitar un número elevado de observaciones, además puede ser una estrategia ineficaz porque, por lo general, muchos de los factores en estudio no son influyentes y mucha información recogida no es relevante.

En este caso, una estrategia mejor es utilizar una técnica de secuencia donde se comienza por trabajar con unos pocos factores y según los resultados que se obtienen se eligen los factores a estudiar en la segunda etapa.

Los diseños 2^k son diseños en los cuales se trabaja con k factores, todos ellos con dos niveles (se suelen denotar + y -). Estos diseños son adecuados para tratar el tipo de problemas descritos porque permiten trabajar con un número elevado de factores y son válidos para estrategias secuenciales.

Por este motivo, las fracciones factoriales 2^{k-p} son muy utilizadas, estas son diseños con k factores a dos niveles, que mantienen la propiedad de ortogonalidad de los factores y donde se suponen nulas las interacciones de orden alto (se confunden con los efectos simples) por lo que para su estudio solo se necesitan 2^{k-p} observaciones (cuanto mayor sea p menor número de observaciones se necesitan pero mayor confusión de efectos se suponen). [6]

2.6.4.2 Tres efectos de los factores.

El efecto de un factor es un cambio en la respuesta medida ocasionado por un cambio en el nivel de ese factor, los tres efectos de interés en un experimento factorial son: los simples, los principales y los de interacción.

Los efectos simples son contrastes. Son las comparaciones entre los niveles de un factor a un solo nivel de otro.

Los efectos principales de un factor son los efectos promedio de un factor. Son comparaciones entre los niveles de un factor promediados para todos los niveles de otro factor.

Los efectos de interacción son las diferencias entre los efectos simples. Estos miden las diferencias entre los efectos simples de un factor a diferentes niveles de otro.

Se debe hacer una preselección de los efectos que no se consideran significativos con un diagrama de Pareto donde se representan los efectos de cada factor e interacción en un valor absoluto.

A la hora de hacer una primera identificación de los efectos que pueden incluirse en el análisis es útil tener en cuenta las dos siguientes reglas empíricas:

1. Cuanto más complejo es un efecto, es decir, cuanto más alto sea el orden de una interacción menos probable es que tenga un efecto significativo.
2. Si dos variables no son significativas es raro que su interacción lo sea.

Con estas dos reglas empíricas y el resultado del gráfico probabilístico normal o de Pareto se hará una primera selección de efectos.

En general esta primera selección consiste en eliminar aquellos efectos de alto orden que sean menos prometedores.

La tabla anova nos ayuda a corroborar que efectos son o no significativos, con la suma de cuadrados, cuadrados medios, etc.

Para obtener la combinación óptima de factores se han de seleccionar los niveles que nos proporcionan los mejores valores de la variable respuesta. Si no existiesen interacciones significativas, la selección de los niveles más adecuados sería muy sencilla, pues bastaría analizar la respuesta factor a factor si existen interacciones, no basta con observar el comportamiento individual de cada factor. Lo más sencillo es calcular el resultado de la ecuación de regresión para todos los experimentos y buscar la combinación más ventajosa. Para obtener estos resultados, se pueden determinar con ayuda del programa Statgraphics.

Para disminuir al máximo el número de experimentos y para evitar un alto costo, se puede realizar un diseño factorial fraccionado, el cual puede ser la mejor opción considerando que se tengan más de tres factores de por medio y estos al hacerse por medio de un diseño factorial fraccionado, también pueden arrojar datos muy convenientes y de mucha utilidad para la mejor selección de la formulación. [6]

2.6.4.3 Diseño factorial fraccionado.

Se denomina fracción de un diseño factorial a un diseño en el que no se realizan todos los experimentos que se indican en la tabla estándar, sino solo una fracción de ellos. Veamos un ejemplo. La tabla 2.5 muestra un diseño estándar 2^3 (tres factores con dos niveles cada uno)

Tabla 2.5 Diseño estándar 2^3 .

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	RESPUESTA
-	-	-	+	+	+	-	X
+	-	-	-	-	+	+	Y
-	+	-	-	+	-	+	Z
+	+	-	+	-	-	-	W
-	-	+	+	-	-	+	Xy
+	-	+	-	+	-	-	Zw
-	+	+	-	-	+	-	Wx
+	+	+	+	+	+	+	XYZ

Donde: (+) corresponde al nivel 1.

Donde: A, B y C son los tres factores a estudiar.

(-) corresponde al nivel 2.

Donde: W, X, Y y Z representan las respuestas de la experimentación.

Lo que indica que hay que realizar ocho experimentos para obtener estimaciones independientes de cada efecto. Se pueden elegir muchas fracciones diferentes de este diseño. Una posible fracción consistiría por ejemplo, en realizar sólo aquellos experimentos correspondientes a los signos (+), de la interacción ABC, es decir, hacer sólo la siguiente mitad de la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Fracción de un diseño 2^3 .

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	RESPUESTA
+	-	-	-	-	+	+	Y
-	+	-	-	+	-	+	Z
-	-	+	+	-	-	+	Xy
+	+	+	+	+	+	+	XYZ

La ventaja de realizar sólo una fracción de los experimentos es clara: es más económico. Pero como puede observarse en esta tabla, al realizarse sólo una parte de los

experimentos, no se tiene la información suficiente para estimar todos los efectos de forma independiente. Las columnas de signos ya no son todas ortogonales. Mirando las columnas de signos puede verse que el efecto de la interacción ABC está confundido con el de la media general. Se dice entonces que ambos efectos son alias. Igual confusión ocurre en la estimación de estos efectos. Aplicando el criterio de los signos a la tabla anterior se tiene que la estimación de la interacción ABC coincidirá con la estimación de la media μ . De la tabla 2.6 se deduce que también hay confusión de los siguientes efectos:

- Factor A e interacción BC.
- Factor B y la interacción AC.
- Factor C e interacción AB.

Puede demostrarse que cuando estimamos efectos confundidos, en realidad, estimamos el efecto agregado, o suma, de ellos. Por ejemplo, con la fracción anterior, el efecto del factor A (que denotamos por α) y la interacción BC (que denotamos por $(\beta\gamma)$) son alias. Entonces la estimación de estos efectos verifica que:

$$E(\alpha) = E(\beta\gamma) = \alpha + (\beta\gamma)$$

Por lo tanto la realización de una fracción tendrá interés solo si suponemos que algunos de los efectos que se confunden son nulos. En el ejemplo, la fracción propuesta es un diseño útil para estimar los efectos principales sólo si suponemos que las interacciones de orden 2 son nulas.

Cuando la fracción consiste en realizar la mitad del diseño eligiendo signos iguales de algún efecto se le denomina media fracción o diseño 2^{k-1} . Por ejemplo, la media fracción expuesta antes es una media fracción de un 2^3 y sería un diseño 2^{3-1} . Dado un diseño, se pueden escoger muchas fracciones distintas. Por ejemplo, otra fracción 2^{3-1} se podría conseguir eligiendo los experimentos correspondientes al signo (-) de la interacción AB. La tabla 2.7 muestra dicha selección.

Tabla 2.7 Fracción del diseño con signos iguales.

A	B	C	AB	AC	BC	ABC	RESPUESTA
+	-	-	-	-	+	+	a
-	+	-	-	+	-	+	b
+	-	+	-	+	-	-	ac
-	+	+	-	-	+	-	bc

En este caso, la disminución del número de experimentos lleva a las siguientes confusiones.

- Factor A y factor B (solo se diferencian por el signo $\alpha = -\beta$).
- Factor C e interacción ABC.
- Interacción AB y media μ .
- Interacción AC y BC.

Este diseño es peor que la fracción anterior, pues confunde efectos principales entre sí; no se puede obtener una estimación independiente del factor A y el B. En resumen, una fracción de un diseño factorial:

- Permite economizar la investigación al necesitar menos experimentos.
- Confunde efectos, por lo que habrá que seleccionarlos con cautela y utilizar hipótesis simplificadoras que resuelvan las confusiones.

El análisis de las confusiones que se producen en una fracción se realiza mediante la llamada ecuación generatriz de la fracción. [6]

2.6.5 Ecuación generatriz de una fracción.

La ecuación generatriz de una fracción permite conocer la estructura de confusión de una fracción. A esta estructura de efectos confundidos también se le conoce como estructura de alias. Denotemos con una I (i mayúscula) a una columna que tiene todos sus signos (+) y a $-I$ a una columna con todos los signos (-). La ecuación generatriz de una fracción es el conjunto de columnas de la tabla de la fracción que son iguales a I . En el caso anterior de la fracción 2^{3-1} donde se escogía aquella fracción del diseño 2^3 que coincidiera con los signos (+) de la columna ABC, la ecuación generatriz es:

$$I = ABC$$

En el segundo ejemplo, donde la fracción se escogía con los signos (-) de la columna AB, la ecuación generatriz es:

$$I = AB$$

A partir de esta ecuación es fácil hallar la estructura de confusión o alias. Para ello, basta con comprobar que se cumplen las siguientes reglas para operar con columnas:

- 1.- La multiplicación de una columna por si misma es $I: AA = I; (AB)(AB) = I$, etc.
- 2.- La multiplicación de una columna por I no la modifica $AI = A; (AB)I = AB$.

Aplicando estas reglas a la fracción $I=ABC$ podemos obtener la confusión del factor A con la interacción BC mencionada anteriormente. Si multiplicamos por A a ambos lados de la ecuación generatriz se tiene:

$$AI = A(ABC) = A^2(BC) = BC = A = BC$$

Se dice entonces que el factor A y el B están confundidos o son alias. Por tanto, si el factor A y la interacción BC son significativos, esta fracción no podría estimar su efecto por separado. La estimación que se obtiene sería la suma de ambos efectos. De la misma forma se puede obtener el resto de las confusiones

$$BI = B = B(ABC) = AB^2C = AC = B = AC$$

$$CI = C = C(ABC) = ABC^2 = AB = C = AB$$

En el segundo ejemplo, con ecuación generatriz $I=-AB$, se tiene la siguiente estructura de alias:

$$AI = A = -A(AB) = -A^2B = -B = A = -B$$

$$CI = C = -C(AB) = -ABC = C = -ABC$$

$$ABI = AB = -AB(AB) = -I = AB = -I$$

$$ACI = AC = -AC(AB) = -A^2CB = -CB = AC = -CB \quad [6]$$

2.6.6 Resolución del análisis estadístico.

Uno de los fragmentos para el uso de fracciones es la hipótesis de que las interacciones de orden alto no son significativas. De esta forma, es fácil resolver las confusiones que se originan en la estimación de efectos. Este fundamento se basa en la experiencia empírica mencionada anteriormente: cuanto mayor es el orden de una interacción menor suele ser su efecto. Según esto, puede decirse que una fracción será buena si confunde los efectos principales de los factores con las interacciones de orden más alto posible. Por el

contrario, una mala fracción será aquella que confunda los efectos principales de los factores entre sí. Estas diferencias en el tipo de confusión que se producen en una fracción se cuantifican a través del concepto de resolución, de forma que a mayor resolución mejor es la fracción. Se define la resolución de una fracción de la siguiente forma:

Resolución: orden de interacción más baja confundida con algún efecto principal +1.

Por ejemplo, en una fracción de resolución III, los efectos principales pueden estar confundidos con interacciones de orden 2, pero no hay confusión de efectos principales entre sí. Por ejemplo, la fracción 2^{3-1} construida con la ecuación $I = ABC$ es de resolución III. Esta fracción también puede escribirse como 2^{3-1}_{III} . En el caso de la fracción de ecuación $I = AB$ la resolución es II, pues los efectos principales están confundidos entre sí. En estos dos ejemplos puede verse que una definición alternativa de resolución es el número de letras de la ecuación generatriz.

En general, diseños 2^{k-p} con máxima resolución se obtienen de la siguiente forma:

- 1.- Se escribe el diseño completo para $k-p$ factores.
- 2.- Se asignan los p factores adicionales a las columnas de las interacciones de mayor orden posible. [6]

2.6.7 Diseño factorial a dos niveles con Statgraphics.

El tratamiento de un diseño factorial a dos niveles con Statgraphics tiene dos fases:

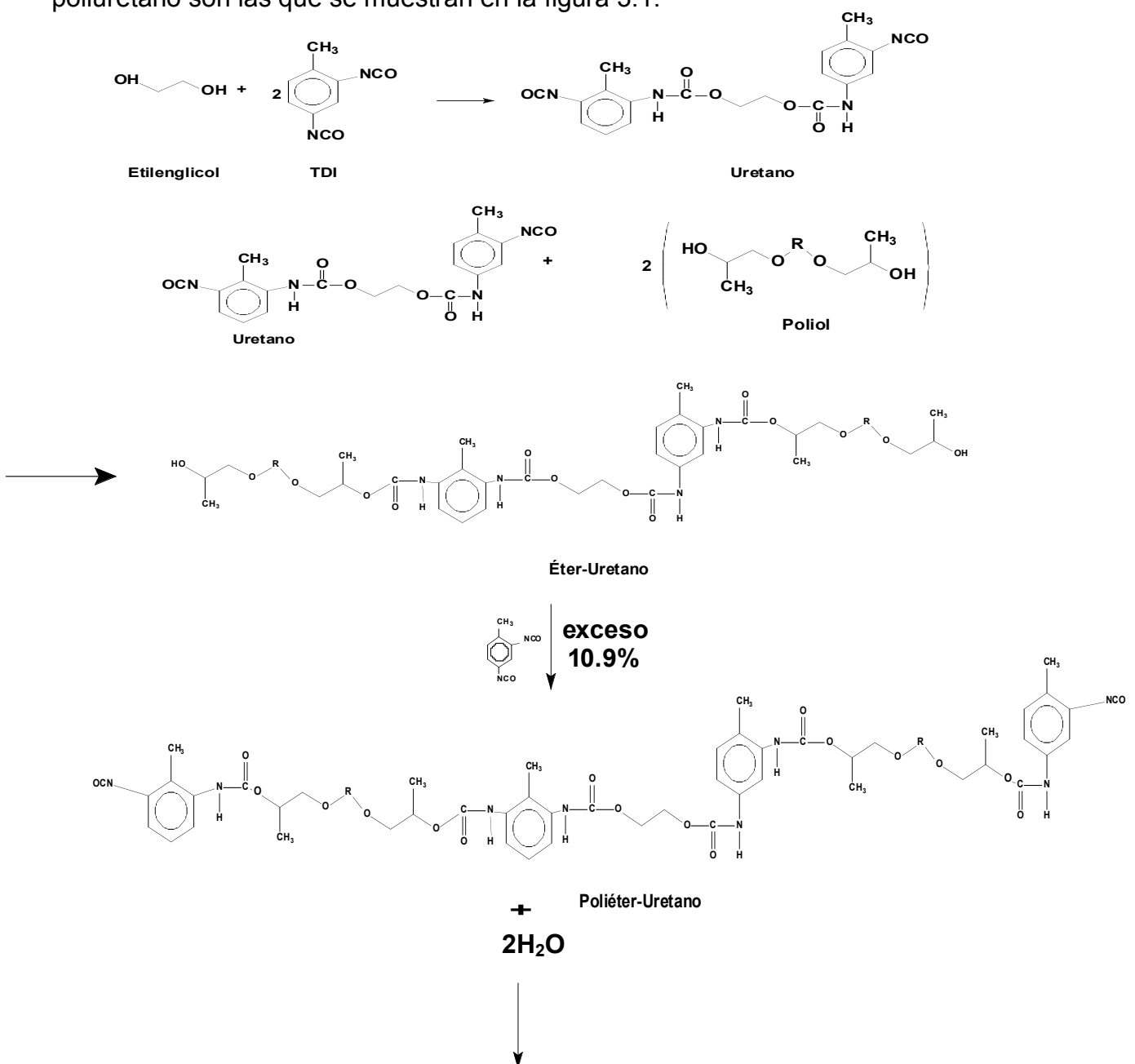
1. Diseñar el experimento: seleccionar el número de experimentos, confusiones posibles entre efectos, etc.
2. Analizar los resultados: contrastar efectos significativos, estimar la recta de regresión, diagnosis, etc. [6]

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presentan las reacciones químicas correspondientes a las espumas de poliuretano, las metodologías basadas en los diseños experimentales, y la metodología de cambio de variable una a una que se realizaron para la elaboración de los procedimientos experimentales a nivel laboratorio.

3.1 REACCIONES QUÍMICAS DEL POLIURETANO.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo durante la formación de las espumas de poliuretano son las que se muestran en la figura 3.1.



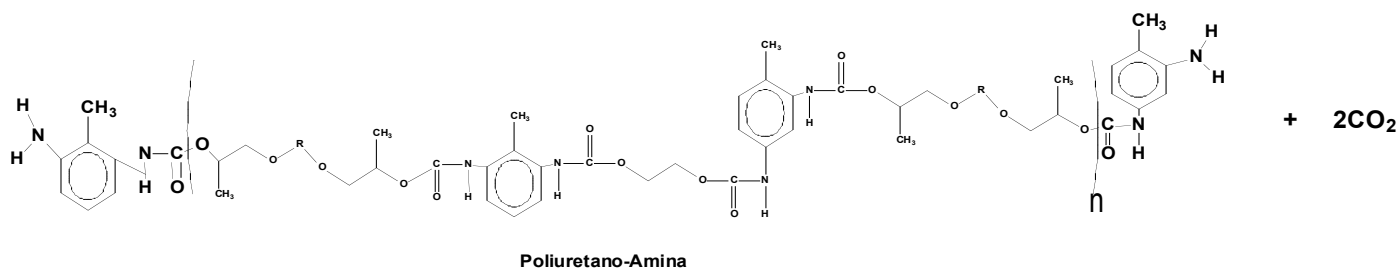


Fig. 3.1. Reacciones químicas del poliuretano.

3.2 DESARROLLO DE LA FORMULACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO.

3.2.1 Cálculo de los niveles de confianza de cada uno de los componentes de la formulación.

Los intervalos de confianza que se obtendrán con el método estadístico “*t-student*”, representan los rangos de cantidades que se requieren para cada uno de los componentes de la formulación (catalizador de amina, catalizador de estaño, surfactante, agua, iniciador e índice de isocianato), representados en partes por peso. Para la aplicación de este método estadístico se tomaron como base un banco de valores teóricos como referencia del rango en el que se encuentran cada uno de los componentes de la formulación de las espumas de poliuretano, para un cien por ciento de polioliol, (como se muestran en la tabla 3.1) que serán considerados como los niveles del diseño, para las formulaciones de las espumas de poliuretano experimental.

Tabla 3.1 Intervalos de confianza de los componentes de las formulaciones aplicando el método estadístico t-student.

CANTIDAD DE CATALIZADOR DE AMINA CON 95% DE CONFIANZA			
DEST	0.26916819		
MEDIA	0.28833333		
A	0.05		
INT.CONF. 1	0.11731087	INT. CONF.2	0.4593558
$\alpha/2$	0.025		
N	11		



T	2.201		
\sqrt{n}	3.46410162		
	12		
CANTIDADES SUGERIDAS POR LA LITERATURA			
0.1	0.15	0.3	0.15
0.1	0.2	0.1	0.36
0.1	0.3	1	0.6
CANTIDAD DE SURFACTANTE CON 95% DE CONFIANZA			
DEST	0.72573717		
MEDIA	1.385		
α	0.05		
INT.CONF. 1	<u>0.86587497</u>	INT. CONF.2	<u>1.90412503</u>
$\alpha/2$	0.025		
v	9		
t	2.262		
\sqrt{n}	3.16227766		
n	10		
CANTIDADES SUGERIDAS POR LA LITERATURA			
1.25	0.5	1	1
1.4	2.5	0.9	1
2.8	1.5		
CANTIDAD DE CATALIZADOR DE ESTAÑO CON 95% DE CONFIANZA			
DEST	0.10436008		
MEDIA	0.29923077		
α	0.05		
INT.CONF. 1	<u>0.23616119</u>	INT. CONF.2	<u>0.36230035</u>
$\alpha/2$	0.025		
v	12		
t	2.179		
\sqrt{n}	3.60555128		
n	13		
CANTIDADES SUGERIDAS POR LA LITERATURA			
0.25	0.33	0.2	0.5
0.23	0.3	0.35	0.24
0.42	0.35	0.15	0.17
0.4			
CANTIDAD DE AGUA CON 95% DE CONFIANZA			
DEST	1.12904543		
MEDIA	3.21538462		
α	0.05		
INT.CONF. 1	<u>2.53305068</u>	INT. CONF.2	<u>3.89771855</u>



$\alpha/2$	0.025		
v	12		
t	2.179		
\sqrt{n}	3.60555128		
n	13		
CANTIDADES SUGERIDAS POR LA LITERATURA			
3.5	4.2	5	4.6
3.2	2.2	2	3
2.2	2.2	1.5	4
4.2			
CANTIDAD DE INICIADOR CON 90% DE CONFIANZA			
DEST	0.6993194		
MEDIA	0.62857143		
α	0.1		
INT.CONF. 1	<u>0.12768903</u>	INT. CONF.2	<u>1.12945383</u>
$\alpha/2$	0.05		
v	6		
t	1.895		
\sqrt{n}	2.64575131		
n	7		
CANTIDADES SUGERIDAS POR LA LITERATURA			
0.2	0.1	0.1	0.1
1.7	0.7	1.5	
ÍNDICE DE ISOCIANATO CON 95% DE CONFIANZA			
DEST	7.1360407		
MEDIA	104.615385		
α	0.05		
INT.CONF. 1	<u>100.302748</u>	INT. CONF.2	<u>108.928021</u>
$\alpha/2$	0.025		
v	12		
t	2.179		
\sqrt{n}	3.60555128		
n	13		
CANTIDADES SUGERIDAS POR LA LITERATURA			
107	105	90	105
105	90	110	108
105	110	115	105
105			

3.2.2 Cálculo de la formulación.

Ya que se han determinado las cantidades que se encontraron por el método “*t-student*” se van a considerar como partes peso de cada uno de los componentes (tabla 3.2), se desarrolla la estequiometría de la formulación basada en los pesos equivalentes como se muestra en la figura 3.2, para determinar la cantidad que se requiere de TDI para 100 g de polioli.

Tabla 3.2 Partes peso de los componentes.

Componentes	Partes/peso	Partes/peso
Surfactante	0.9	1.9
Catalizador de amina	0.12	0.46
Catalizador de estaño	0.24	0.36
Índice de TDI	100/100	109/100
Cantidad de agua	2.5	4.0
Cantidad de iniciador	0.1	1.1

$$P.eq. - de - TDI = 87.1$$

$$Cte - de - Isocianato = \frac{(P.eq. - del - TDI)(100)}{(56.1)(1000)} = 0.155258$$

$$TDI - para - el - polioli = (No.deOH's)(0.155258)$$

$$P.eq. - del - Agua = \frac{PM}{funcionalidad}$$

$$TDI - requerido - para - el - agua = (Partes - de - agua) \left(\frac{P.eq. - .de - TDI}{P.eq. - del - Agua} \right)$$

$$P.eq. - del - Iniciador = \frac{PM}{funcionalidad}$$

$$TDI - requerido - para - el - Iniciador = (Partes - de - Iniciador) \frac{P.eq. - del - TDI}{P.eq. - del - Iniciador}$$

$$P.eq. - del - Catalizador = 100.1 \quad (\text{Reportado de la literatura})$$

$$TDI - requerido - para - el - Catalizador = (Partes - de - catalizador) \left(\frac{P.eq. - .del - TDI}{P.eq. - .del - Catalizador} \right)$$

$$\Sigma de - la - mezcla = \Sigma del - TDI - requerido - para - cada - uno - de - los - componentes$$

$$Total - de - TDI - requerido - para 100g - de - poliols = \Sigma de - la - mezcla + \acute{I}ndice - de - TDI como Exceso$$

Fig. 3.2 Cálculo de la cantidad de TDI para 100 g de poliols. [3]

Nota. La determinación del número de OH's puede verse en el apéndice A.

3.3 PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO A NIVEL LABORATORIO POR EL MÉTODO DE UN SOLO PASO.

El siguiente procedimiento, es el que se aplicó para la elaboración de las espumas de poliuretano a nivel laboratorio, tanto para la metodología por diseño experimental como para la metodología por cambio de variables una a una.

3.3.1 Material y Equipo.

- ❖ Un agitador mecánico o eléctrico con aspas mezcladoras.
- ❖ Vasos desechables de plástico con capacidad de ¼ L.
- ❖ Jeringas de 10mL.
- ❖ Cronómetro.
- ❖ Balanza.

Nota: La operación de mezclado debe hacerse bajo la campana de extracción. El operador debe usar el equipo de protección apropiado tal como bata de laboratorio, lentes de protección y guantes. Para obtener tiempos reproducibles de espumado, levantamiento y cremado es recomendable que el tiempo y velocidad de mezclado sean controlados. Para que sea efectiva su comparación.



3.3.2 Reactivos.

- ❖ Polioli (poliéter G 32-56).
- ❖ Agua destilada.
- ❖ Catalizador de amina (DABCO 33-LV).
- ❖ Catalizador de estaño (KOSMOS 29).
- ❖ Iniciador (etilenglicol).
- ❖ Surfactante (TEGOSTAB 8870).
- ❖ Isocianato (TDI 80/20).

3.3.3 Procedimiento.

1.- Debe verificarse, que todo el material se encuentre limpio y seco, antes de comenzar con la preparación de la espuma. Así como asegurarse de que los equipos a utilizar se encuentren bien conectados a la corriente y en buen estado.

2.- Se coloca un vaso desechable sobre la báscula, la cual, se tara después de haber marcado el peso del vaso.

3.- Se adiciona uno a uno, cada componente a excepción del TDI de la formulación previamente calculados empleando jeringas para dosificarlos y registrando su peso en una bitácora.

4.- Ya que se hayan adicionado los reactivos de la formulación a excepción del TDI, se procede a mezclar vigorosamente durante quince segundos y sin variar la velocidad del equipo durante el mezclado, el cual, se recomienda que tenga una velocidad de 1500 rpm.

5.- Después de haber mezclado perfectamente los primeros componentes, se procede a pesar nuevamente el vaso que contiene la premezcla, para después adicionar y pesar la cantidad de TDI previamente calculada.

6.- Inmediatamente después de haber adicionado y pesado el TDI, se procede a agitar nuevamente la mezcla completa, durante 30 segundos, sin variar la velocidad del equipo de agitación.

7.- Ya que haya terminado el tiempo de agitación, el vaso se coloca rápidamente en un lugar seco y sin riesgo de caerse, para permitir su buen espumaje.

8.- Se registran, los tiempos de espumado y cremado, además del por ciento de humedad que marque el higrómetro. [3]

3.4 APLICACIÓN DE UN DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO.

Previo a la realización de este diseño experimental, se elaboraron 5 formulaciones piloto que fueron llevadas a la experimentación por prueba y error, en las cuales se pudieron identificar los principales problemas que presentan las espumas de poliuretano durante su formación, así como las variables que deben ser controladas durante el procedimiento y de la familiarización con el equipo.

Se elaboró el siguiente diseño experimental para la realización de las espumas de poliuretano, el cual, fue de gran ayuda, ya que se obtuvo el mayor acercamiento a las cantidades óptimas que se requieren de cada uno de los componentes para la mejor formación de la espuma.

Los pasos que se siguieron en el diseño experimental son los siguientes:

1. Definir los objetivos del experimento.

- Evitar que la espuma se colapse, desmorone, tenga consistencia húmeda y pegajosa.
- Determinar la cantidad de cada uno de los componentes de la formulación que se debe adicionar.
- Identificar que factores (experimentales) afectan principalmente, para la obtención de una buena espuma flexible.

2. Identificar todas las posibles fuentes de variación.

Estas posibles fuentes de variación se pueden ver en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Fuentes de variación.

FUENTE	TIPO
Cantidad de surfactante. Cantidad de catalizador de amina. Cantidad de catalizador de estaño. Cantidad de isocianato. Cantidad de agua. Cantidad de iniciador.	TRATAMIENTO
Eficiencia del mezclado. Humedad en el ambiente. Tiempo de mezclado.	UNIDAD EXPERIMENTAL (Covariables)
Calidad del poliól. Calidad del agua. Calidad del catalizador de estaño. Calidad del surfactante. Contaminación de lubricantes o silicón en la mezcla. Contaminantes en el mezclador.	ERROR DE MATERIAL EXPERIMENTAL

3. Diseño del tratamiento.

Arreglo factorial fraccionado con seis factores, los cuales tendrán dos niveles cada uno: agua, catalizador de amina, surfactante, iniciador, catalizador de estaño, índice de isocianato.

La cantidad de poliól que se emplea para todas la formulaciones es una constante, ya que para cada tratamiento se adicionan 10g que son considerados como la base del 100% para la determinación de las demás cantidades.

4. Especificar las medidas que se realizarán (“respuesta”).

- Tiempo de espumado.
- ΔL (diferencia de longitudes).
- Tiempo de cremado.

5. Ejecutar un experimento piloto.

Se realizaron cinco experimentos piloto.

6. Especificar el modelo.

- Factorial fraccionado con $n=6$ factores, 2 niveles cada uno y $p=3$ generadores del diseño.

$$2^{n-p} = 2^{6-3} = 2^3$$

Tamaño de la muestra = 8

7. Esquematizar los pasos del análisis estadístico (como se muestra en la tabla 3.4).

Tabla 3.4 Niveles para cada uno de los componentes.

Factor	(+)P/p	(-)P/p
A	0.9	1.9
B	0.12	0.46
C	0.24	0.36
D	100	109
E	2.5	4.0
F	0.1	1.1

A = Cantidad de surfactante.

B = Cantidad de catalizador de amina.

C = Cantidad de catalizador de estaño.

D = Índice de TDI.

E = Cantidad de agua.

F = Cantidad de iniciador

8. Se saca la matriz del diseño. Ésta se puede ver en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Matriz de tratamientos del diseño experimental.

	A	B	C	D = AB	E = AC	F = BC
1	+	-	+	-	+	-
2	-	+	+	-	-	+
3	-	+	-	-	+	-
4	+	+	+	+	+	+
5	+	-	-	-	-	+
6	+	+	-	+	-	-
7	-	-	-	+	+	+
8	-	-	+	+	-	-



9. Se realizan los ocho tratamientos experimentalmente por el método de un solo paso que se muestran en la tabla 3.6 que corresponden a la matriz calculada en el paso 8, pero ya sustituyendo los signos (+ y -) por cada uno de sus valores que se pueden ver en la tabla 3.4.

La cantidad de polioliol que se agregó fue para las ocho formulaciones constante, considerándola como el cien por ciento (10g) y la cantidad de isocianato se calculó para cada una de las formulaciones por el método del cálculo de TDI mostrado en la figura 3.2

Tabla 3.6 Formulaciones del diseño experimental.

Componentes Formulaciones	Surfactante Partes/peso	Cat. Amina Partes/peso	Cat. Estaño Partes/peso	Índice TDI % de exceso	Agua Partes/peso	Iniciador Partes/peso
1	0.9	0.46	0.24	109	2.5	1.1
2	1.9	0.12	0.24	109	4.0	0.1
3	1.9	0.12	0.36	109	2.5	1.1
4	0.9	0.12	0.24	100	2.5	0.1
5	0.9	0.46	0.36	109	4.0	0.1
6	0.9	0.12	0.36	100	4.0	1.1
7	1.9	0.46	0.36	100	2.5	0.1
8	1.9	0.46	0.24	100	4.0	1.1

10. Se realiza el análisis de los resultados.

3.5 METODOLOGÍA POR CAMBIO DE VARIABLES UNA A UNA.

Considerando que de las ocho formulaciones que se realizaron experimentalmente, el tratamiento dos (tabla 3.7) presentó los mejores resultados, se llevaron a cabo 12 nuevas espumas teniendo como base este tratamiento, por el método de cambio de variables una a una a excepción del polioliol que se siguió manteniendo constante.

Este método consistió en variar en cada formulación solo un componente incrementándole un 30% más (denotados con la letra “a”) y manteniendo fijos todos los demás componentes de la formulación original (tratamiento 2), como se muestra en la tabla 3.8 y de manera inversa disminuir para cada componente un 30% (denotados con la letra “b”) como se muestra en la tabla 3.9, con la finalidad de obtener el mejoramiento

de la espuma tratamiento siete, además de conocer el comportamiento de la espuma al variar uno a uno los componentes.

Tabla 3.7 Formulación 2.

Componentes	Peso (g)
Poliol	10
Agua	0.4
Cat. Amina	0.012
Iniciador	0.01
Cat. Estaño	0.024
Surfactante	0.19
TDI	5.182

Tabla 3.8 Formulaciones + 30%.

Componentes	Formulación 1a (g)	Formulación 2a (g)	Formulación 3a (g)	Formulación 4a (g)	Formulación 5a (g)	Formulación 6a (g)
Poliol	10	10	10	10	10	10
Agua	0.52	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Cat. Amina	0.012	0.0156	0.012	0.012	0.012	0.012
Iniciador	0.01	0.01	0.013	0.01	0.01	0.01
Cat. Estaño	0.024	0.024	0.024	0.0312	0.024	0.024
Surfactante	0.19	0.19	0.19	0.19	0.247	0.19
TDI	5.182	5.182	5.182	5.182	5.182	6.7372

Tabla 3.9 Formulaciones -30%.

Componentes	Formulación 1b (g)	Formulación 2b (g)	Formulación 3b (g)	Formulación 4b (g)	Formulación 5b (g)	Formulación 6b (g)
Poliol	10	10	10	10	10	10
Agua	0.28	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Cat. Amina	0.012	0.0084	0.012	0.012	0.012	0.012
Iniciador	0.01	0.01	0.007	0.01	0.01	0.01
Cat. Estaño	0.024	0.024	0.024	0.0168	0.024	0.024
Surfactante	0.19	0.19	0.19	0.19	0.136	0.19
TDI	5.182	5.182	5.182	5.182	5.182	3.627

Bajo el interés de darle seguimiento al diseño experimental y de obtener mejoras en las espumas de poliuretano, además de comprobar cual de ambos métodos empleados en la elaboración de esta tesis da mejores resultados, se decidió realizar nuevamente otro diseño experimental en el cual solamente se estudiaron tres componentes claves según los resultados del primer diseño que son: el catalizador de amina (DABCO), el iniciador (etilenglicol) y el catalizador de estaño (KOSMOS 29), pero en esta ocasión la formulación base fue el tratamiento cuatro ya que como resultado del primer diseño esta fue la que presentó mejores resultados en el análisis aunque físicamente haya sido el tratamiento 2.

3.6 SEGUNDO DISEÑO EXPERIMENTAL.

1. Definir los objetivos del experimento.

- Obtener el tratamiento óptimo para la realización de una espuma de poliuretano, que no se colapse, que no se desmorone, que no tenga sensación húmeda ni pegajosa, además debe tener uniformidad en el tamaño de las celdas.

2. Identificar todas las posibles fuentes de variación. Como se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 Fuentes de variación.

FUENTE	TIPO
Cantidad de catalizador de amina. Cantidad de catalizador de estaño. Cantidad de iniciador.	TRATAMIENTO
Eficiencia del mezclado (1500 RPM aprox.). Tiempo de mezclado 1 (15 segundos) Tiempo de mezclado 2 (30 segundos) Humedad en el ambiente (33-38%).	UNIDAD EXPERIMENTAL (Covariables)
Calidad del políol. Calidad del agua. Calidad del catalizador de estaño. Calidad del surfactante. Contaminación de lubricantes o silicón en la mezcla. Contaminantes en el mezclador.	ERROR DE MATERIAL EXPERIMENTAL

3. Diseño del tratamiento.

Arreglo factorial 2^n con tres factores, los cuales tendrán dos niveles cada uno: catalizador de amina, iniciador, catalizador de estaño.

4. Especificar las medidas que se realizarán (“respuesta”).

- Tiempo de espumado.
- ΔP (diferencia de pesos).
- Tiempo de cremado.

Nota: La variable respuesta que se manejó en este diseño experimental fue $\Delta P = P_1 - P_2$, ya que la diferencia en peso es más representativa que la diferencia de longitudes para los objetivos que se desean obtener de las espumas de poliuretano.

P_1 = Peso de la espuma 30 min después de haberla elaborado.

P_2 = Peso de la espuma una semana después de haberla elaborado.

5. Ejecutar un experimento piloto.

En este segundo diseño experimental ya se prescindió de este paso.

6. Especificar el modelo.

- Factorial con $n = 3$ factores, 2 niveles cada uno.

$$2^n = 2^3 = 8$$

Tamaño de la muestra = 8.

7. Esquematizar los pasos del análisis estadístico. Como se muestra en la tabla 3.11.

Tabla 3.11 Niveles para cada uno de los componentes.

A = Cantidad de catalizador de amina.

B = Cantidad de iniciador.

C = Cantidad de catalizador de estaño.

Factor	(-)P/p	(+)P/p
A	0.12	0.46
B	0.1	1.1
C	0.24	0.36

8. Se saca la matriz del diseño. Como se puede ver en la tabla 3.12.

Tabla 3.12 Matriz de tratamientos del diseño experimental.

	A	B	C
1	+	+	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	+
6	-	-	-
7	+	+	-
8	-	-	+

9. Se realizan los ocho tratamientos experimentalmente por el método de un solo paso que se muestran en la tabla 3.13 que corresponden a la matriz calculada en el paso 8, pero ya sustituyendo los signos (+ y -) por cada uno de sus valores que se pueden ver en la tabla 3.11.

Tabla 3.13 Formulaciones del 2º diseño experimental.

Componentes	Cat. Amina Partes/peso	Cat. Estaño Partes/peso	Iniciador Partes/peso
Formulaciones			
1	0.46	0.36	1.1
2	0.46	0.24	0.1
3	0.12	0.24	1.1
4	0.12	0.36	1.1
5	0.46	0.36	0.1
6	0.12	0.24	0.1
7	0.46	0.24	1.1
8	0.12	0.36	0.1

10. Se realiza el análisis de resultados.

Nota. Del tratamiento 4 (tabla 3.14) del anterior diseño experimental se obtendrán las constantes para el agua, la cantidad de isocianato, el polioliol y surfactante.

Tabla 3.14 Formulación 4 del 1er diseño.

Componentes	Peso (g)
Poliol	10
Agua	0.25
Cat. Amina	0.012, 0.046
Iniciador	0.01, 0.11
Cat. Estaño	0.024, 0.036
Surfactante	0.09
TDI	3.302

Habiendo realizado el segundo diseño y su análisis, se optó por elaborar un tercer diseño experimental, pero en esta ocasión se tomó como formulación base el tratamiento 3b (tabla 3.15) con la finalidad de conjuntar ambos métodos empleados en esta tesis ya que este tratamiento se obtuvo del método cambio de variables una a una y que presentó las mejores características de todas las espumas elaboradas.

Nota: De la tabla 3.15 se debe considerar como dato importante que las cantidades registradas en esta, difieren de las que se presentan en la tabla 3.9, ya que son las cantidades exactas que se inyectaron experimentalmente en el tratamiento 3b.

Tabla 3.15 Formulación 3b.

Componentes	Peso (g)
Poliol	10
Agua	0.397
Cat. Amina	0.014, 0.046
Iniciador	0.008, 0.11
Cat. Estaño	0.024, 0.031
Surfactante	0.191
TDI	5.182

3.7 TERCER DISEÑO EXPERIMENTAL.

1. Definir los objetivos del experimento.

- Obtener el tratamiento óptimo para la realización de una espuma de poliuretano, que no se colapse, que no se desmorone, que no tenga sensación húmeda ni pegajosa, además debe tener uniformidad en el tamaño de las celdas.

2. Identificar todas las posibles fuentes de variación. Ver tabla 3.16.

Tabla 3.16 Fuentes de variación.

FUENTE	TIPO
Cantidad de catalizador de amina. Cantidad de catalizador de estaño. Cantidad de iniciador.	TRATAMIENTO
Eficiencia del mezclado (1500 RPM aprox.). Tiempo de mezclado 1 (15 segundos) Tiempo de mezclado 2 (30 segundos) Humedad en el ambiente (33-38%).	UNIDAD EXPERIMENTAL (Covariables)
Calidad del políol. Calidad del agua. Calidad del catalizador de estaño. Calidad del surfactante. Contaminación de lubricantes o silicón en la mezcla. Contaminantes en el mezclador.	ERROR DE MATERIAL EXPERIMENTAL

3. Diseño del tratamiento.

Arreglo factorial 2^n con tres factores, los cuales tendrán dos niveles cada uno: catalizador de amina, iniciador, catalizador de estaño.

4. Especificar las medidas que se realizarán (“respuesta”).

- Tiempo de espumado.



- ΔP (diferencia de pesos).
- Tiempo de cremado.

Nota: Nuevamente se estudia la variable respuesta ΔP.

5. Ejecutar un experimento piloto.

En este tercer diseño experimental nuevamente se prescindió de este paso.

6. Especificar el modelo

- Factorial con n= 3 factores, 2 niveles cada uno.

$$2^n = 2^3 = 8$$

Tamaño de la muestra = 8

7. Esquematizar los pasos del análisis estadístico. Ver tabla 3.17

Tabla 3.17 Niveles para cada uno de los componentes.

- A = Cantidad de catalizador de amina.
- B = Cantidad de iniciador.
- C = Cantidad de catalizador de estaño.

Factor	(-)	(+)
A	0.14	0.46
B	0.08	1.1
C	0.24	0.31

8. Se saca la matriz del diseño. Como se muestra en la tabla 3.18.

Tabla 3.18 Matriz de tratamientos del diseño experimental.

	A	B	C
1	-	+	-
2	-	+	+
3	+	-	+
4	+	+	-
5	+	-	-
6	-	-	+
7	+	+	+
8	-	-	-

9. Se realizan los ocho tratamientos experimentalmente por el método de un solo paso que se muestran en la tabla 3.19 que corresponden a la matriz calculada en el paso 8, pero ya sustituyendo los signos (+ y -) por cada uno de sus valores que se pueden ver en la tabla 3.17.

Tabla 3.19 Formulaciones del 3er diseño experimental.

Componentes Formulaciones	Cat. Amina Partes/peso	Cat. Estaño Partes/peso	Iniciador Partes/peso
1	0.14	1.1	0.24
2	0.14	1.1	0.31
3	0.46	0.08	0.31
4	0.46	1.1	0.24
5	0.46	0.08	0.24
6	0.14	0.08	0.31
7	0.46	1.1	0.31
8	0.14	0.08	0.24

10. Se realiza el análisis de resultados.

Nota. Del tratamiento 3b (tabla 3.15) se obtendrán las constantes para el agua, la cantidad de isocianato, el polioliol y surfactante.



4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se presenta el estudio del análisis y resultados de los cuatro tratamientos (tres diseños experimentales y una metodología por cambio de variables una a una) que se realizaron para la obtención de la formulación óptima de una espuma flexible de poliuretano.

Primero se estudiará el primer diseño experimental por métodos estadísticos que se elaboró para obtener la formulación que fue base fundamental en la obtención de la formulación buscada.

Seguido por el análisis de una metodología de cambio de variables una a una, en donde se logró obtener la espuma con las características buscadas.

Finalmente se estudiarán estadísticamente los dos siguiente diseños experimentales, los cuales fueron de gran ayuda para corroborar las características que presentan las espumas de poliuretano al añadirles los diferentes componentes.

4.1 ANÁLISIS DEL PRIMER DISEÑO EXPERIMENTAL.

El siguiente análisis de resultados corresponde al primer diseño experimental, en donde se empleó el programa statgraphics plus como herramienta de apoyo para el análisis estadístico. Como referencia para la obtención de los parámetros en los niveles de los seis diferentes factores estudiados, se utilizaron diferentes formulaciones obtenidas de la literatura universal, las cuales tienen un nivel de confianza del 95% determinado por el método estadístico t-student (ver apéndice B).

La tabla 4.1 nos muestra las ocho diferentes formulaciones que se realizaron experimentalmente y que fueron calculadas con ayuda del statgraphics plus en un diseño factorial fraccionado 2^{6-3} . En esta misma tabla se puede ver que ya están registrados los valores correspondientes a la variable respuesta (diferencia de longitudes) para así proceder al análisis estadístico.

Tabla 4.1 Matriz de tratamientos del 1er diseño de experimentos después de la experimentación.

BLOCK	Surfactante	Cat Amin	Cat Est	In TDI	Agua	Iniciador	Diferencia de
1	0.9	-0.46	0.24	-109	2.5	-1.1	4.2
1	-1.9	0.12	0.24	-109	-4	0.1	1.3
1	-1.9	0.12	-0.36	-109	2.5	-1.1	2
1	0.9	0.12	0.24	100	2.5	0.1	0.7
1	0.9	-0.46	-0.36	-109	-4	0.1	3.2
1	0.9	0.12	-0.36	100	-4	-1.1	1.2
1	-1.9	-0.46	-0.36	100	2.5	0.1	2.3
1	-1.9	-0.46	0.24	100	-4	-1.1	5

En la tabla 4.2 se pueden ver las variables experimentales (humedad y temperatura) que se registraron durante el proceso de manufactura de las espumas, así como los valores de la variable respuesta (ΔL) y algunas observaciones registradas durante el espumaje y cremado de cada una de las espumas elaboradas.

4.1.1 Control del 1er diseño experimental.

Tabla 4.2 Tabla de control del 1er diseño experimental.

Tratamiento	L ₁ (cm.)	L ₂ (cm.)	T (°C)	Humedad (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔL (cm.)	Observaciones.
1	11	6.8	19.4	65	2.20	4.2	El espumaje alcanzó una buena altura; este fue lento pero el 90% de la altura se alcanzó durante los primeros 2.20 min aunque el crecimiento se detuvo hasta los 4 min.
2	11.5	10.2	20.1	63	2.40	1.3	El mayor espumaje se llevó a cabo durante los primeros 1.5 min pero el crecimiento se detuvo hasta que transcurrieron 3 min.
3	9	7	18.3	75	2.50	2.0	El espumaje se dio rápido, durante los primeros 1.5 min creció el 90% y se detuvo después de 2.5 min. Pero pasados 15 min se comenzaron a notar irregularidades en las paredes del vaso, que finalmente dejarían ver a la espuma como si tuviera una cintura.
4	8	7.3	18.8	49	3	0.7	En particular esta espuma creció muy lentamente, aproximadamente en 3 min alcanzó la mayor altura, pero aún transcurridos 3 min más seguía creciendo.
5	12	8.8	18.2	75	2	3.2	Esta espuma puede considerarse como la que alcanzó la mayor altura en menos tiempo que las demás ya que este fue de 1 min y dejó de crecer después de 2 min, pero pasados 5 min comenzó a presentar irregularidades en la superficie, que finalmente terminaron en colapso total, ya que toda la superficie se abrió dejando escapar todo el aire atrapado durante el espumaje.
6	10.2	9	18.3	76	2	1.2	El espumaje en este caso fue rápido y dejando de crecer después de 2 min, pero al igual que las dos espumas anteriores comenzó a mostrar irregularidades después de 20 min y que terminaron destruyendo una cuarta parte de la espuma en la zona de las paredes hacia la superficie.
7	8.3	6	18.8	62	2.5	2.3	El espumaje se llevo a cabo en un tiempo normal de 2.5 min pero cuando aún la espuma estaba creciendo, se comenzaron a formar burbujas en la superficie, que después de 5 min de haber terminado de crecer, una de las burbujas reventó, dejando escapar por el agujero formado el aire que estaba atrapado en la superficie y en una pequeña parte de las paredes de la espuma.
8	12	7	19.4	65	1.5	5.0	El mayor espumaje se alcanzó durante los primeros 1.15 min aproximadamente, pero los últimos 2 cm los alcanzó durante el siguiente minuto.



L_1 = Longitud que ha alcanzado la espuma, después de 1 hr de haberla realizado.

L_2 = Longitud que ha alcanzado la espuma, después de 7 días de haberla realizado.

4.1.2 Resumen del análisis del primer diseño experimental.

En la tabla 4.3 se muestran cada uno de los efectos estimados y sus interacciones, que ha detectado el programa statgraphics como primer paso en el análisis estadístico.

Tabla 4.3 Resumen del análisis del 1er diseño experimental.

```

Analysis Summary
File name: C:\Documents and Settings\CEASPA\Escritorio\Nasch\Análisis de reultados.sfx
Estimated effects for Diferencia de longitudes
-----
average
A: Surfactante+BD+CE
B: Cat Amin+AD+CF
C: Cat Est+AE+BF
D: In TDI+AB+EF
E: Agua+AC+DF
F: Iniciador+BC+DE
AF+BE+CD
-----
No degrees of freedom left to estimate standard errors.

```

4.1.3 Tabla ANOVA 1.

La tabla ANOVA (tabla 4.4) nos muestra la partición de la variabilidad en la diferencia de longitudes en la separación de las piezas para cada efecto con la comparación de la media cuadrada obtenida y la estimación del error experimental.

Tabla 4.4 1ª tabla ANOVA del 1er diseño experimental.

```

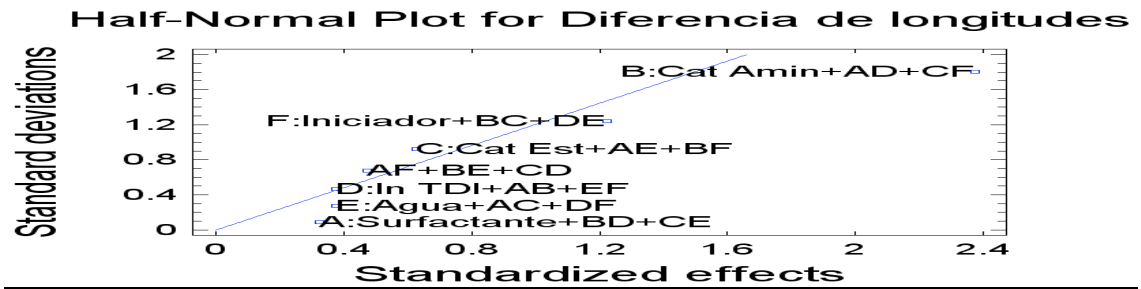
Analysis of Variance for Diferencia de longitudes
-----
Source                Sum of Squares    Df    Mean Square    F-Ratio    P-Value
-----
A: Surfactante+BD+CE    0.21125          1      0.21125        0.21125
B: Cat Amin+AD+CF      11.2813          1     11.2813
C: Cat Est+AE+BF       0.78125          1      0.78125
D: In TDI+AB+EF       0.28125          1      0.28125
E: Agua+AC+DF         0.28125          1      0.28125
F: Iniciador+BC+DE     3.00125          1      3.00125
AF+BE+CD              0.45125          1      0.45125
Total error            0.0              0
-----
Total (corr.)          16.2888          7
R-squared = 100.0 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 0.0 percent

```

The StatAdvisor

The ANOVA table partitions the variability in Diferencia de longitudes into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. Unfortunately, there are no degrees of freedom available to estimate the error.

4.1.4 Gráfico probabilístico normal 1 del 1er diseño experimental.



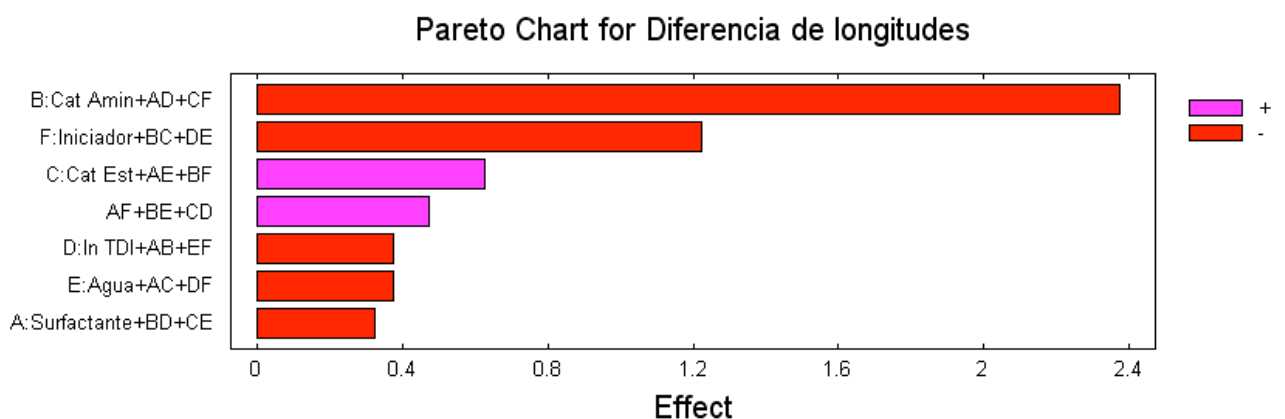
Gráfica 4.1 1er grafico probabilístico normal del 1er diseño experimental.

Una vez que el statgraphics ha desarrollado la 1ª tabla anova, de manera simultanea genera el grafico probabilístico normal (gráfica 4.1) el cual está diseñado para que los efectos no significativos sobre la variable de interés aparezcan alienados hacia la izquierda en el eje de los efectos estandarizados considerando al valor de 1.2 como punto central (cada efecto estimado está dividido por su desviación típica) y por el contrario los que se desplazan hacia la derecha son aquellos que afectan directamente a la variable respuesta. Por lo que se puede ver que los factores: surfactante, agua, índice de TDI y sus interacciones, pueden ser eliminadas del diseño, para seguir con el análisis.

4.1.5 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 1 del 1er diseño experimental.

En esta tabla de Pareto (tabla 4.5), podemos corroborar, que los factores de mayor interés son: el catalizador de amina, el iniciador y el catalizador de estaño.

Tabla 4.5 1ª tabla de Pareto del 1er diseño experimental.



4.1.6 Tabla ANOVA 2 del 1er diseño experimental.

Después de eliminar los componentes de poco interés (surfactante, agua, índice de TDI, así como sus interacciones), el statgraphics desarrolla una segunda tabla anova (tabla 4.6) en donde podemos observar que hay dos factores con un nivel P- Valor menor al 0.05 indicando que estos son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%. Lo cual, quiere decir que tanto el catalizador de amina como el iniciador son los dos componentes de la formulación que afectan más y de manera directa a la variable respuesta, mientras que el catalizador de estaño no se considera de gran importancia en el estudio de esta variable.

Tabla 4.6 2ª tabla ANOVA del 1er diseño experimental.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
B:Cat Amin+CF	11.2813	1	11.2813	36.84	0.0037
C:Cat Est+BF	0.78125	1	0.78125	2.55	0.1855
F:Iniciador+BC	3.00125	1	3.00125	9.80	0.0352
Total error	1.225	4	0.30625		
Total (corr.)	16.2888	7			

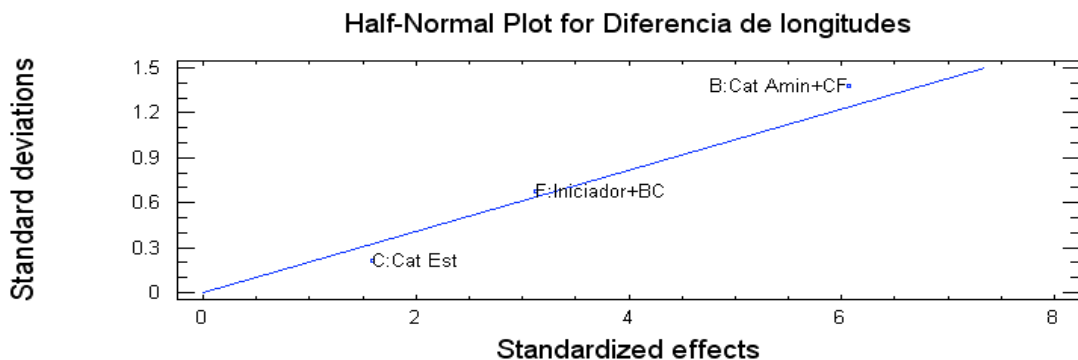
R-squared = 92.4795 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 86.8391 percent
Standard Error of Est. = 0.553399
Mean absolute error = 0.3875
Durbin-Watson statistic = 2.44898 (P=0.3340)
Lag 1 residual autocorrelation = -0.355102

The StatAdvisor

The ANOVA table partitions the variability in Diferencia de longitudes into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 2 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level. The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 92.4795% of the variability in Diferencia de longitudes. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 86.8391%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.553399. The mean absolute error (MAE) of 0.3875 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0.05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals.

4.1.7 Gráfico probabilístico normal 2 del 1er diseño experimental.

Con el gráfico probabilístico normal 2 (gráfica 4.2) podemos comprobar que los dos factores más importantes en este primer diseño experimental son el catalizador de amina y el iniciador ya que son los valores que se encuentran más alejados al cero en la grafica.

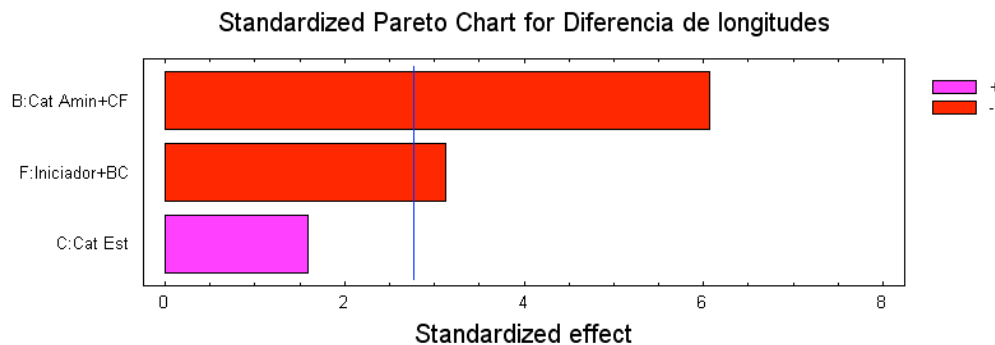


Gráfica 4.2 2º gráfico probabilístico normal del 1er diseño experimental.

4.1.8 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 2 del 1er diseño experimental.

En la tabla de Pareto 2 (tabla 4.7) podemos ver que el catalizador de estaño no se encuentra dentro de los componentes de mayor interés en este 1er diseño.

Tabla 4.7 2ª tabla de Pareto del 1er diseño experimental.



4.1.9 Tabla de predicción del 1er diseño experimental.

Ya habiendo realizado experimentalmente las ocho espumas de poliuretano que corresponden a los ocho tratamientos que se pueden ver en la tabla 4.1 del 1er diseño experimental y posteriormente el análisis estadístico se llega a la tabla 4.8 que nos muestra cuales tratamientos, presentan el valor más adecuado como estudio de la variable de interés. Como en este caso lo que se busca en el diseño es encontrar el valor de la diferencia de longitudes más bajo ya que ésta nos representa el nivel de colapso que presentó cada espuma, podemos observar que los tratamientos 2 y 4 son los que tiene el menor valor de esta variable como se puede ver en la tercera columna (fitted value).

Al haber analizado las espumas físicamente, se pudo comprobar que efectivamente estos dos tratamientos presentaron espumas con muy buenas características y el menor colapso, pero de estas dos, la formulación 2 es aún mejor que la 4, por lo que se consideró hacer nuevas espumas basadas en esta formulación como se realizó en la metodología por cambio de variables una a una. Y a la formulación 4 que también aparece como una de las mejores formulaciones, se decidió realizarle un segundo diseño experimental en donde solamente se incluyeran los tres componentes de la espuma de mayor efecto (catalizador de amina, iniciador y catalizador de estaño) sobre la diferencia de longitudes.



Tabla 4.8 Tabla de predicción del 1er diseño experimental.

	Observed Value	Fitted Value	Lower 95.0% CL for Mean	Upper 95.0% CL for Mean
1	4.2	4.6	3.51354	5.68646
2	1.3	1.0	-0.0864593	2.08646
3	2.0	1.6	0.513541	2.68646
4	0.7	1.0	-0.0864593	2.08646
5	3.2	2.75	1.66354	3.83646
6	1.2	1.6	0.513541	2.68646
7	2.3	2.75	1.66354	3.83646
8	5.0	4.6	3.51354	5.68646

En la siguiente fotografía (fig. 4.1), se puede ver cuales espumas corresponden a los tratamientos 2 y 4.

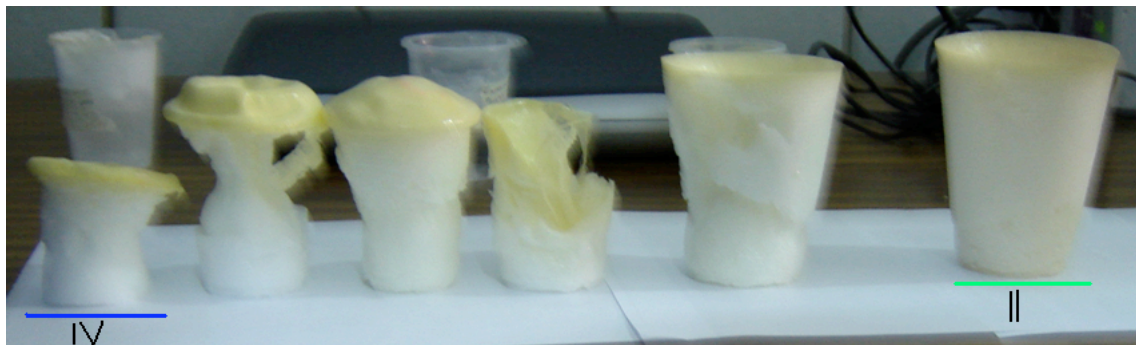


Fig. 4.1 Espumas correspondientes a los tratamientos 2 y 4.

4.2 ANÁLISIS DE LOS TRATAMIENTOS a Y b POR CAMBIO DE VARIABLE UNA A UNA.

4.2.1 Tratamiento “a”.

En los tratamientos “a” que tienen como base a la formulación 2 del primer diseño experimental que aparece en la tabla 4.1, se elaboraron 6 diferentes formulaciones en las cuales se adicionó el 30% más en peso de una de las variables en cada una de las formulaciones manteniendo constantes las variables restantes (tabla 4.9), con la finalidad de mejorar las características físicas de la formulación 2.

Tabla 4.9 Formulaciones del tratamiento “a”.

Componentes	Formulación 1a (g)	Formulación 2a (g)	Formulación 3a (g)	Formulación 4a (g)	Formulación 5a (g)	Formulación 6a (g)
Poliol	10	10	10	10	10	10
Agua	0.52	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Cat. Amina	0.012	0.0156	0.012	0.012	0.012	0.012
Iniciador	0.01	0.01	0.013	0.01	0.01	0.01
Cat. Estaño	0.024	0.024	0.024	0.0312	0.024	0.024
Surfactante	0.19	0.19	0.19	0.19	0.247	0.19
TDI	5.182	5.182	5.182	5.182	5.182	6.7372

En la figura 4.2, se muestran siete espumas, de las seis formulaciones calculadas debido a que la formulación 2 se realizó dos veces porque en el primer intento hubo ciertos errores al agregar los componentes que hicieron que se llevara a cabo nuevamente esta formulación. En esta fotografía se puede ver que aun presenta colapso y desmoronamiento, pero en menor magnitud que en las del primer diseño experimental.



Fig. 4.2 Espumas del tratamiento “a”.

En los tratamientos “a” y “b”, no se estudiaron las longitudes 1 y 2 como variables respuesta, ya que estos tratamientos no se llevaron a un proceso de estudio estadístico como en el caso del diseño experimental, más sin embargo se obtuvieron resultados favorables ya que las espumas elaboradas con esta metodología no sufrieron de colapso, desmoronamiento y sensación húmeda tan severos en comparación a las elaboradas en el 1er diseño experimental.



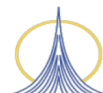
La finalidad de estos tratamientos fue solamente el de conocer el comportamiento de las espumas al variarles uno de los componentes a cada formulación, teniendo un mejor control de la temperatura y la humedad durante el espumaje y el cremado.

Ya que se elaboraron experimentalmente los tratamientos a y b en la tabla 4.10 se muestran los valores de las variables experimentales que se registraron durante la elaboración de las espumas correspondientes al tratamiento “a”, así como algunas observaciones un día después de realizarlas y siete días después.

4.2.2 Tabla de control de los tratamientos “a”

Tratamiento	Variable modificada	T (°C)	Humedad (%)	Observaciones (después de un día de realizarlas).	Observaciones (después de siete días de realizarlas).
1	Agua	21	32	Alcanzó un buen tamaño, pero al siguiente día, la superficie se ha aplastado un poco, presenta un agujero por donde aparentemente se escapó un poco de aire. Su principal característica es que la superficie se siente muy rígida.	Se encontraba fuertemente adherida al vaso de plástico. Se siente ligeramente húmeda (casi imperceptible), se desmorona muy poco sin estar pegajosa y es semirrígida. El agujero que presentó no ocasionó un colapso muy notable solo se afectó aproximadamente de 2 cm hacia abajo de donde está el agujero. La superficie se siente muy rígida.
2	Cat. Amina	21	32	La superficie no se siente tan rígida como la anterior, presenta un pequeño agujero por donde se escapó una considerable cantidad de aire, dejando las paredes de la espuma colapsadas hacia el centro formando una cintura en la espuma.	La parte que se quedó adherida al vaso, se fijó fuertemente, al colapsarse las paredes del vaso hicieron que se deformara este comprimiéndose hacia la espuma. La superficie presenta un pequeño colapso, no está muy rígida, se nota poco brillante y porosa. El cuerpo de la espuma no se siente húmeda ni pegajosa aunque si presenta un poco de desmoronamiento. Su textura es semirrígida.
3	Etilenglicol	22.7	32	La superficie no se siente muy rígida, ni tan brillante, pero al igual que las dos anteriores, presenta un pequeño agujero en la superficie por donde aparentemente perdió aire, aunque no se distinguen irregularidades considerables en las paredes, así como tampoco presenta un colapso notorio y al parecer no perdió mucho peso.	Tiene una apariencia muy semejante al tratamiento 1a, con la diferencia de que en este caso se siente un poco más húmeda, presenta mayor desmoronamiento y un poco de adherencia al tacto, en la zona donde reventó la burbuja en la superficie se produjo un colapso de aproximadamente 4.5 cm hacia abajo, sin destruirla completamente y su textura es semirrígida.

Tabla 4.10 Tabla de control del tratamiento “a”.



Tratamiento	Variable modificada	T (°C)	Humedad (%)	Observaciones (después de un día de realizarlas).	Observaciones (después de siete días de realizarlas).
4	Cat. Estaño	23	32	Se formó una burbuja en la superficie desde los primeros 10 min después de haber realizado la espuma, por donde después de 30 min ya se había formado un agujero dejando escapar gran parte del aire atrapado en la superficie.	Presenta un fuerte colapso, en la parte de la superficie, se reventó hasta un 50% de su diámetro, el colapso es hacia el centro de la espuma, no se siente húmeda pero si presenta un poco de desmoronamiento. Su textura es semirrígida.
5	Surfactante	23.2	33	La superficie es porosa y no brillante, se presenta colapso en la superficie pero sin haber ruptura, por lo cual se supone que el aire se escapó por las orillas de la espuma o por los poros de la misma. A través del vaso puede verse que las celdas de las paredes de la espuma están muy cerradas, uniformes y sin irregularidades.	Se comprimió hacia el centro, formando una cintura en la espuma pero sin separarse de las paredes del vaso, se selló de la parte superior colapsándose ligeramente, lo cual ocasionó que se deformara el vaso por un posible vacío. La parte del centro se siente dura, no está húmeda, pero si se desmorona un poco y se siente ligeramente pegajosa. La parte de la superficie es opaca y porosa. Se encontraba fuertemente adherida al vaso.
6	Isocianato	21.5	35	La superficie se colapsó ligeramente sin ruptura desde los primeros 30 min de haber realizado la espuma, un día después se nota tan adherida al vaso que lo deformó hacia el centro por un posible vacío. La superficie es porosa y opaca por lo que se supone que el aire se escapó por los poros de la superficie. Las celdas pueden notarse a través del vaso, uniformes pero con la característica de estar más abiertas.	Presenta colapso en donde las paredes del vaso al adherirse fuertemente se deformaron, tomó una forma como triangular; la superficie se selló y es muy dura. Los poros como una característica diferente a todas las espumas antes realizadas están muy abiertos y las celdas muy rígidas pero uniformes. El cuerpo de la espuma es rígido, no presenta desmoronamiento, ni sensación pegajosa.

En la tabla 4.11 se muestran los efectos generales que causan aparentemente los diferentes componentes en las espumas al haber agregado 30% más de cada uno de estos.

Tabla 4.11 Efectos generales de cada componente.

Componentes	Efectos
Agua	Colapso, dureza, brillo en la superficie, formación de burbujas, rapidez en el crecimiento de la espuma, desmoronamiento.
Catalizador de amina	Colapso en las paredes de la espuma, rapidez en el crecimiento de la espuma, ligero desmoronamiento.
Etilenglicol	Rigidez en el cuerpo de la espuma y desmoronamiento considerable en las paredes.
Catalizador de estaño	Fuerte rigidez, poco desmoronamiento.
Surfactante	Sensación húmeda y pegajosa, desmoronamiento y ligera rigidez en el centro de la espuma.
Isocianato	Sensación húmeda, pegajosa, apertura y rigidez en las celdas

4.2.3 Tratamiento “b”.

En los tratamientos “b” que tienen como base a la espuma del tratamiento 2 (fig.4.3) del primer diseño experimental, se disminuyó el 30% en peso de uno a uno de los reactivos en cada una de las seis formulaciones elaboradas (tabla 4.12).



Fig.4.3 Espuma tratamiento 2

Tabla 4.12 Formulaciones del tratamiento “b”.

Componentes	Formulación 1b (g)	Formulación 2b (g)	Formulación 3b (g)	Formulación 4b (g)	Formulación 5b (g)	Formulación 6b (g)
Poliol	10	10	10	10	10	10
Agua	0.28	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Cat. Amina	0.012	0.0084	0.012	0.012	0.012	0.012
Iniciador	0.01	0.01	0.007	0.01	0.01	0.01
Cat. Estaño	0.024	0.024	0.024	0.0168	0.024	0.024
Surfactante	0.19	0.19	0.19	0.19	0.136	0.19
TDI	5.182	5.182	5.182	5.182	5.182	3.627

En la figura 4.4 se representan las espumas que se elaboraron en el tratamiento “b”.



Fig. 4.4 Espumas del tratamiento “b”.

En la tabla 4.13 se muestran los valores de las variables experimentales que se registraron durante la elaboración de las espumas correspondientes al tratamiento “b”, así como algunas observaciones un día después de realizarlas y siete días después.

4.2.4 Tabla de control de los tratamientos “b”.

Tabla 4.13 Tabla de control del tratamiento “b”.

Tratamiento	Variable modificada	T (°C)	Humedad (%)	Observaciones (después de un día de realizarlas).	Observaciones (después de siete días de realizarlas).
1	Agua	22.8	32	La espuma no se elevó tanto, solo hasta cubrir la superficie próxima del vaso, la cual después de 1.5 horas se colapsó ligeramente. La superficie es un poco brillante pero porosa. Las celdas se notan uniformes, aunque en la parte superior del vaso están un poco más abiertas. No hay presencia de agujeros.	Se colapsó deformando las paredes del vaso, debido que al sellarse de la superficie comenzó a contraerse, se siente semirrígida, no pegajosa, no se desmorona, la parte superficial está brillante y con celdas cerradas, se colapsó la superficie, las celdas son pequeñas pero un poco irregulares.
2	Cat. Amina	22.7	32	No presenta colapso en la superficie, ni ruptura de la misma, esta brillante, lisa y rígida. Se puede ver a través del vaso que las celdas están pequeñas y uniformes, pero si presenta pequeñas irregularidades en las paredes del vaso y principalmente en la parte inferior del mismo.	La superficie se selló, lo cual ocasionó que al colapsarse se formara una cintura alrededor del cuerpo de la espuma. En la parte inferior se siente suave, en la parte media semirrígida y en la superior muy rígida. Se desmorona un poco, no se siente húmeda ni pegajosa.

Tratamiento	Variable modificada	T (°C)	Humedad (%)	Observaciones (después de un día de realizarlas).	Observaciones (después de siete días de realizarlas).
3	Etilenglicol	24.7	32	La superficie está opaca, un poco porosa, y no muy rígida. Presenta un muy ligero colapso en la superficie, pero sin ser ocasionado por ruptura, por lo cual se considera que se debió a la porosidad por donde se escapó la pequeña cantidad de aire de la superficie. Las celdas pueden notarse a través del vaso, uniformes y de un tamaño regular.	La superficie presenta un muy ligero colapso pero sin haber ruptura en la superficie, la espuma se encuentra completa, se le realizó un lavado con el cual, disminuyo totalmente el poco desmoronamiento que presentaba, quedando suave, completa, con las celdas casi uniformes.
4	Cat. Estaño	23	32	Las celdas que se pueden ver en las paredes presentan irregularidades debido a que el aire atrapado se esta liberando por un agujero que se presentó en la superficie de la espuma. La parte superior esta muy brillante, dura y lisa.	Presenta desmoronamiento considerable, tiene sensación pegajosa, las celdas son regulares, la superficie se colapsó moderadamente y presenta un agujero en la superficie que al parecer dejó escapar un poco de aire en las paredes de aproximadamente 3 cm. La superficie es muy brillante, dura y lisa.
5	Surfactante	23.3	33	Presentó una pequeña burbuja en la superficie pegada a las paredes del vaso, que después de 10 min de haberla realizado reventó, dejando escapar el aire atrapado y formando irregularidades considerables en las paredes del vaso. La superficie no es muy brillante, y tiene apariencia porosa.	El colapso en la superficie es ligero, aunque al formarse el agujero muy cerca de las paredes, dejó escapar aproximadamente 7 u 8 cm de longitud de la espuma desde la superficie hacia la base, presenta además un poco de desmoronamiento, no se siente pegajosa ni húmeda; las celdas son pequeñas y regulares. La superficie es un poco porosa, no es muy brillante pero si se siente muy dura.
6	Isocianato	21.1	35	El crecimiento de esta espuma fue muy rápido y pasados 5 min ya presentaba una burbuja de tamaño regular en la superficie que reventó después de 15 min formando un agujero cada vez mayor. Las celas de las paredes se notan irregulares y en algunas zonas destruidas.	Tiene un colapso muy notorio en la superficie, se formó un gran agujero dejando escapar una considerable cantidad de aire de las paredes y superficie, presenta mucho desmoronamiento además tiene sensación pegajosa. La superficie es brillante dura y lisa.

La tabla 4.14 muestra los efectos que causan los diferentes componentes en las espumas al haber disminuido un 30% de cada uno de estos.

Tabla 4.14 Efectos generales que causa cada componente.

Componentes	Efectos
Agua	Disminución en el tamaño de la espuma, colapso ligero, irregularidad en el tamaño de las celdas.
Catalizador de amina	Desmoronamiento, ligera disminución en el tamaño de la espuma, rigidez y adherencia al contenedor.
Etilenglicol	Ligero colapso.
Catalizador de estaño	Desmoronamiento, sensación pegajosa, ligero colapso.
Surfactante	Porosidad y brillo en la superficie, ligero colapso.
Isocianato	Colapso, desmoronamiento, sensación húmeda y pegajosa.

Haciendo el análisis de estos tratamientos (a y b), se puede decir que la espuma correspondiente a la formulación 3b (fig. 4.5) fue la que ha presentado los mejores resultados de todas las espumas hasta el momento elaboradas ya que no presentó colapso, desmoronamiento ni sensación húmeda importante, por lo cual se realizó un nuevo diseño experimental (3er diseño experimental) en el cual se tomó como base la formulación 3b, donde se modificaron los tres componentes que afectan principalmente las características físicas de la espuma, según las observaciones en la

experimentación y según el primer diseño experimental (catalizador de amina, catalizador de estaño e iniciador).



Fig. 4.5 Espuma tratamiento 3b.

4.3 ANÁLISIS DEL SEGUNDO DISEÑO EXPERIMENTAL.

El siguiente análisis de resultados corresponde al segundo diseño experimental, en donde al igual que en el primero, se empleó el programa statgraphics plus como herramienta para elaborar los cálculos estadísticos así como la matriz de tratamientos de este (tabla 4.15), en donde se estudiaron los tres componentes principales que arrojó como resultado el primer diseño experimental (catalizador de amina-DABCO, iniciador-ETILENGLICOL y catalizador de estaño-KOSMOS), este segundo diseño como ya se mencionó en el segundo capítulo se hizo de la forma factorial con tres factores y dos niveles cada uno, los cuales corresponden a los ya establecidos en el primer diseño.

El agua, el índice de isocianato y el surfactante, los cuales son los componentes restantes de la formulación se mantuvieron en cantidades constantes que se obtuvieron de la formulación 4 que se muestra en la tabla 4.1 ya que fue uno de los tratamientos que en el primer diseño resultó ser mejor.

La tabla 4.15 además de registrar las ocho diferentes formulaciones que se elaboraron en el segundo diseño experimental, también deja ver los valores obtenidos de la variable respuesta (diferencia en peso).

Tabla 4.15 Matriz de tratamientos del 2º diseño experimental después de la experimentación,

	BLOCK	DABCO	ETILENGLICOL	KOSMOS	DIFERNCIA DE
1	1	0.46	1.1	0.36	0.052
2	1	0.46	0.1	0.24	0.182
3	1	0.12	1.1	0.24	0.216
4	1	0.12	1.1	0.36	0.199
5	1	0.46	0.1	0.36	0.135
6	1	0.12	0.1	0.24	0.279
7	1	0.46	1.1	0.24	0.157
8	1	0.12	0.1	0.36	0.378

La diferencia en peso, decidió estudiarse en este segundo diseño, debido a que es una variable que representa de mejor manera si existe colapso en la espuma ya que si la diferencia en peso es muy alta, se supone que el material perdió una alta cantidad de CO₂, que es lo que le da el volumen a la espuma y por lo tanto se puede predecir si esta ha formado huecos o colapso.

En la figura 4.6 se pueden ver las espumas realizadas en este segundo diseño experimental.

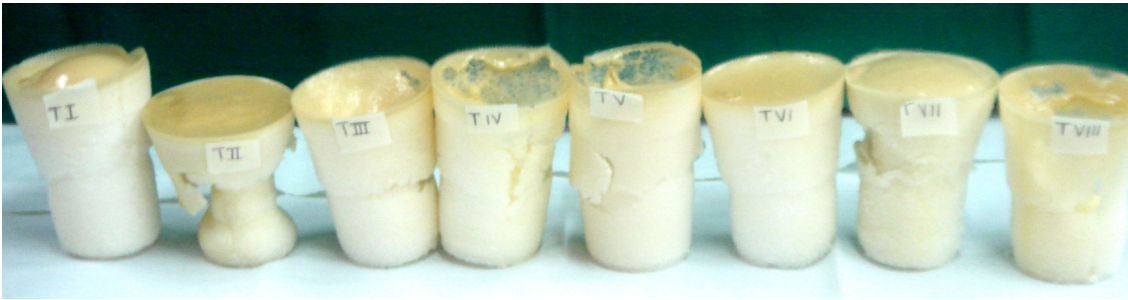


Fig. 4.6 Espumas del segundo diseño experimental.

En la tabla 4.16 se muestran los valores de las variables experimentales (temperatura y humedad) que se registraron durante la elaboración de las espumas, así como los valores de la variable respuesta estudiada y algunas observaciones que se hicieron durante el tiempo de espumado, cremado y al retirarlas de los vasos.

4.3.1 Control del 2º diseño experimental.

Tabla 4.16 Tabla de control del segundo diseño experimental.

Tratamiento	P ₁ (g)	P ₂ (g)	T (°C)	Humeda d (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔP (g)	Observaciones.
1	17.047	16.995	22.6	31	3	0.052	Creció aproximadamente 9 cm la máxima altura la alcanzó durante el primer minuto, y siguió creciendo durante dos minutos más. Pasados 10 min se formó un pequeño agujero en la superficie, por lo que después de 30 min ya tiene notorias irregularidades en las paredes. Al retirarla del vaso presenta ligero colapso, irregularidades en las paredes, desmoronamiento regular, no se siente húmeda ni pegajosa, su textura es suave y flexible. La superficie está muy brillante y rígida.
2	17.082	16.900	23.2	31	2.30	0.182	Aparentemente creció un poco más que la anterior y la mayor altura la alcanzó durante los primeros dos minutos y medio, pero siguió creciendo durante 2 minutos más. Pasada media hora de haberla realizado, no presentó agujero en la superficie. Al retirarla del vaso se nota colapso en las paredes, tomando forma de hongo, en la superficie se formaron dos pequeñas burbujas sin reventar, presenta desmoronamiento regular, se siente poco húmeda pero no pegajosa y su textura es suave y flexible.



Tratamiento	P ₁ (g)	P ₂ (g)	T (°C)	Humedad (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔP (g)	Observaciones.
3	17.064	16.848	24.2	31	3	0.216	Esta fue la espuma que presentó la menor altura, ya que solo alcanzó los 7.5 cm, creció rápidamente durante los primeros 50 segundos. Al retirarla del vaso presenta grave colapso en el cuerpo de la espuma, dejando la superficie casi completa solo con un agujero por donde se escapó el aire, se siente poco húmeda y pegajosa y presenta poco desmoronamiento, su textura es suave y flexible.
4	17.083	16.884	24.2	32	2.15	0.199	Después de una hora y media presenta colapso en casi la mitad del cuerpo de la espuma, dejando la mitad de la superficie entera. Al retirarla del vaso presenta desmoronamiento un poco de sensación pegajosa y no presenta humedad. Su textura es suave y flexible.
5	17.140	17.005	24.2	32	2.15	0.135	La mayor altura la alcanzó durante los primeros 2.15 min aunque después de dos minutos más seguía creciendo pero ya muy lentamente, siendo esta la que alcanzó la mayor altura de todas las espumas realizadas en este segundo diseño (9.5 cm). Después de 30 min de haberla realizado ya presentaba agujeros en la superficie por donde se escapó una significativa cantidad de aire. Al retirarla del vaso esta colapsada casi hasta la mitad del cuerpo de la espuma se siente poco húmeda y pegajosa, además presenta desmoronamiento, su textura es suave y flexible.
6	17.149	16.870	22.5	32	3	0.279	Creció lentamente alcanzando su máxima altura durante los primeros dos minutos, después de media hora no se notan irregularidades en las paredes ni en la superficie. Al retirarla del vaso no presentó colapso, solo bajó un poco la superficie de la espuma ya que se formó una burbuja en la misma que no reventó. Presenta grave desmoronamiento no se siente pegajosa ni húmeda. Su textura es suave y flexible.



Tratamiento	P ₁ (g)	P ₂ (g)	T (°C)	Humedad (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔP (g)	Observaciones.
7	17.001	16.844	23.7	31	2.10	0.157	Creció lentamente durante los 2.10 min, después de una hora no se notan irregularidades en la superficie ni colapso. Al retirarla del vaso, no presentó ningún tipo de colapso, pero si bastante y grave desmoronamiento, tiene la característica particular de ser más suave que todas las anteriores, no se siente pegajosa ni húmeda.
8	16.801	16.423	24.1	31	2	0.378	Creció muy rápidamente, su máxima altura la alcanzó durante el primer minuto, después de media hora se formó un agujero que aparentemente siguió creciendo, además ya se notaban irregularidades en las paredes. Al retirarla del vaso presenta un muy grave colapso, no se desmorona pero si se siente pegajosa, es un poco más rígida y no se siente húmeda.

P₁= peso registrado 30 min después de haber elaborado la espuma.

P₂= peso registrado siete días después de haber elaborado la espuma.

4.3.2 Resumen del análisis del 2o diseño experimental.

En la tabla 4.17 se muestran cada uno de los efectos estimados y sus interacciones que ha detectado el statgraphics como primer paso del análisis estadístico.

Tabla 4.17 Resumen del análisis.

Analysis Summary

File name: C:\Documents and Settings\CEASPA\Escritorio\Nasch\SEGUNDO DISEÑO EXPERIMENTAL

Estimated effects for Diferencia de peso

```
-----
average
A: DABCO
B: ETILENGLICOL
C: KOSMOS
AB
AC
BC
-----
```

Standard errors are based on total error with 1 d.f.

4.3.3 Tabla ANOVA 1 del 2º diseño experimental.

La tabla ANOVA (tabla 3.18) nos muestra la partición de la variabilidad en la diferencia de pesos en la separación de las piezas para cada efecto con la comparación de la media cuadrada obtenida y la estimación del error experimental. Además podemos ver que ningún valor de la columna del P-Value cae por debajo del 0.05 que representa al 5% de error que está permitido en el diseño. Por lo que se eliminarán las interacciones y factores no significativos.

Tabla 4.18 1ª tabla ANOVA del segundo diseño experimental.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:DABCO	0.0372645	1	0.0372645	88.62	0.0674
B:ETILENGLICOL	0.0153125	1	0.0153125	36.41	0.1045
C:KOSMOS	0.0006125	1	0.0006125	1.46	0.4405
AB	0.0022445	1	0.0022445	5.34	0.2601
AC	0.0068445	1	0.0068445	16.28	0.1547
BC	0.0037845	1	0.0037845	9.00	0.2048
Total error	0.0004205	1	0.0004205		
Total (corr.)	0.0664835	7			

R-squared = 99.3675 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 95.5726 percent
Standard Error of Est. = 0.0205061
Mean absolute error = 0.00725
Durbin-Watson statistic = 1.0
Lag 1 residual autocorrelation = 0.375

The StatAdvisor

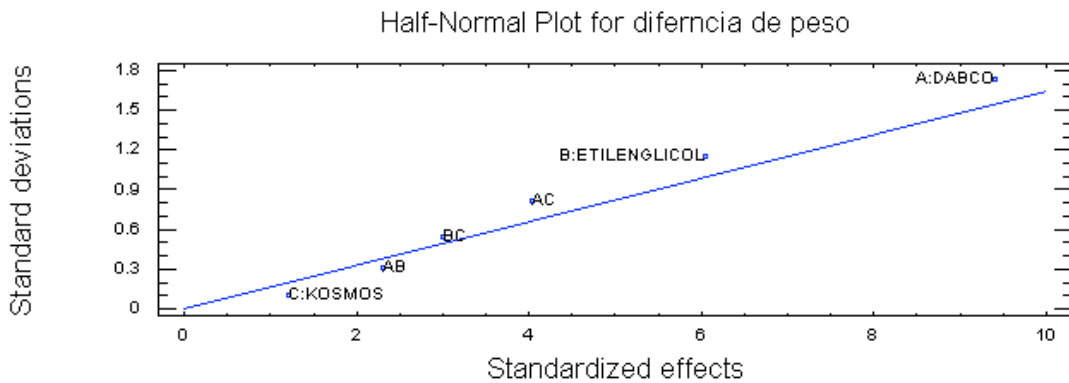
The ANOVA table partitions the variability in Diferencia de peso into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 0 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99.3675% of the variability in Diferencia de peso. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 95.5726%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.0205061. The mean absolute error (MAE) of 0.00725 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file.

4.3.4 Gráfico probabilístico normal 1 del 2º diseño experimental.

Como ya se mencionó en el primer diseño, el gráfico probabilístico normal (gráfica 4.3) nos sirve para conocer cuales son los componentes estudiados de menor importancia sobre la variable respuesta, y podemos ver en este caso que tanto el catalizador de amina como el iniciador son ahora los componentes de mayor interés, y que el catalizador de estaño es el de menor importancia.

Por lo que, para seguir adelante con el análisis de este segundo diseño experimental se eliminaron el catalizador de estaño, la interacción AB y la interacción AC.

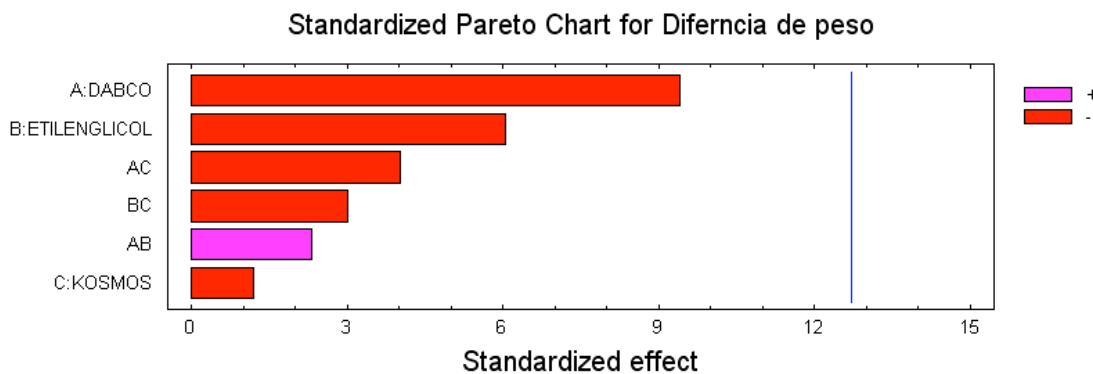


Grafica 4.3 1er gráfico probabilístico norma del segundo diseño experimental.

4.3.5 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 1 del 2º diseño experimental.

En la tabla de Pareto (tabla 4.19), se puede corroborar que el catalizador de amina se encuentra en primer lugar de importancia en este segundo diseño, y que a este le sigue el iniciador.

Tabla 4.19 1ª tabla de Pareto del segundo diseño experimental.



4.3.6 Tabla ANOVA 2.

En la tabla ANOVA (tabla 4.20), podemos ver que ya habiendo eliminado los componentes de menor interés ya se pudieron obtener, los P- valor menores a 0.05 y que con un nivel de confianza del 95% podemos decir que los compuestos que siguen

afectando principalmente a nuestra variable respuesta, que sin ser la misma que en el primer diseño, pero que en ambos casos esta enfocada en estudiar el colapso que se presenta en las espumas después de realizadas experimentalmente, nos enseña que efectivamente el catalizador de amina y el iniciador son los dos principales componentes que afectan en la espuma para ocasionar colapso.

Tabla 4.20 2ª tabla ANOVA del segundo diseño experimental.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:DABCO	0.0372645	1	0.0372645	21.11	0.0101
B:ETILENGLICOL	0.0153125	1	0.0153125	8.67	0.0422
AC	0.0068445	1	0.0068445	3.88	0.1203
Total error	0.007062	4	0.0017655		
Total (corr.)	0.0664835	7			

R-squared = 89.3778 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 81.4112 percent
Standard Error of Est. = 0.0420179
Mean absolute error = 0.0245
Durbin-Watson statistic = 1.65651 (P=0.4620)
Lag 1 residual autocorrelation = 0.0718281

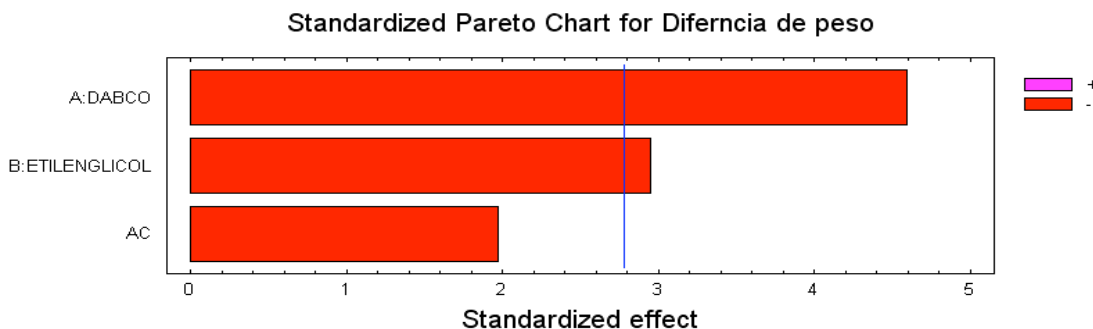
The StatAdvisor

The ANOVA table partitions the variability in Diferencia de peso into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 2 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level. The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 89.3778% of the variability in Diferencia de peso. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 81.4112%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.0420179. The mean absolute error (MAE) of 0.0245 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0.05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals.

4.3.7 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 2 del 2º diseño experimental.

En la siguiente tabla de Pareto (tabla 4.21) se puede ver que efectivamente el catalizador de amina y el iniciador son los dos componentes más importantes en el análisis del diseño, y que la interacción AC no es tan significativa.

Tabla 4.21 2ª tabla de Pareto del segundo diseño experimental.



4.3.8 Tabla predicción del 2º diseño experimental.

Al igual que en el primer diseño experimental, en tabla predicción (tabla 4.22) se toman como los mejores tratamientos realizados aquellos que tienen su valor idóneo (Fitted value, columna 3) más bajo, ya que al estudiar la diferencia de pesos, se espera que el que tenga menor peso sea el que corresponda a la espuma menos colapsada.

Por lo tanto, se considera como el mejor tratamiento al 1 por tener el valor más bajo y presentar físicamente una espuma con buenas características. Pero por otro lado debe señalarse que el tratamiento 6 también nos dio una espuma con muy buenas características inclusive un tanto mejores a las del tratamiento 1, ya que esta no se desmorona tanto como la señalada como la mejor.

Tabla 4.22 Tabla predicción.

Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95.0% CL for Mean	Upper 95.0% CL for Mean
1	0.052	0.0585	-0.0239915	0.140992
2	0.182	0.2045	0.122008	0.286992
3	0.216	0.195	0.112508	0.277492
4	0.199	0.2535	0.171008	0.335992
5	0.135	0.146	0.0635085	0.228492
6	0.279	0.2825	0.200008	0.364992
7	0.157	0.117	0.0345085	0.199492
8	0.378	0.341	0.258508	0.423492

The StatAdvisor

This table contains information about values of Diferencia de peso generated using the fitted model. The table includes:
 (1) the observed value of Diferencia de peso (if any)
 (2) the predicted value of Diferencia de peso using the fitted model
 (3) 95.0% confidence limits for the mean response
 Each item corresponds to the values of the experimental factors in a specific row of your data file. To generate forecasts for additional combinations of the factors, add additional rows to the bottom of your data file. In each new row, enter values for the experimental factors but leave the cell for the response empty. When you return to this pane, forecasts will be added to the table for the new rows, but the model will be unaffected.

En la figura 4.7 se muestra una fotografía de las espumas correspondientes a este análisis donde están subrayadas las dos mejores espumas del diseño.

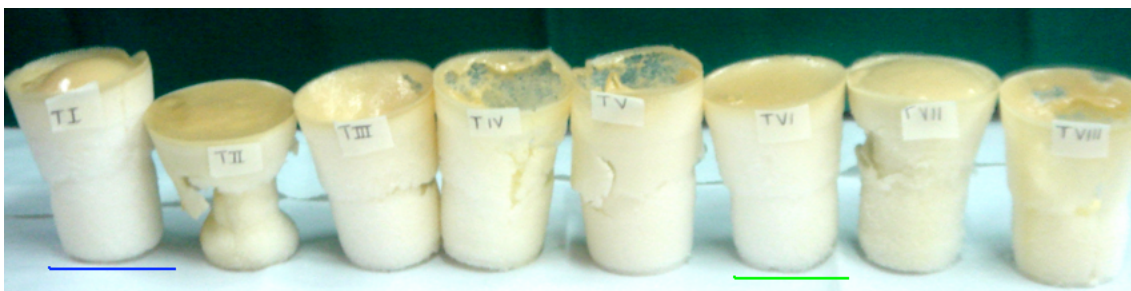


Fig. 4.7 Espumas de los tratamientos 1 y 6 del segundo diseño experimental.

4.4 ANÁLISIS DEL TERCER DISEÑO EXPERIMENTAL.

Este análisis de resultados corresponde al tercer diseño experimental, el cual, se realizó de la misma manera y con las mismas herramientas que los dos anteriores, con la diferencia de que en este caso como ya se mencionó en el segundo capítulo se estudió la formulación 3b que fue la que arrojó los mejores resultados físicamente y que se obtuvo por la experimentación del método cambio de variables una a una. Como en esta metodología no se realizó ningún análisis estadístico, no se tienen registrados cuales fueron los componentes de mayor interés o que afectaron principalmente esta espuma, pero bajo la suposición y con base en la experiencia ya adquirida de los dos diseños experimentales anteriores sobre el comportamiento de las espumas dependiendo de los componentes y cantidades ya experimentados, se procedió a realizar este análisis bajo los mismos patrones que el anterior diseño experimental, lo cual, quiere decir que se tomaron al catalizador de amina-DABCO, al iniciador-ETILENGLICOL y al catalizador de estaño-KOSMOS como los tres factores a estudiar en este tercer diseño experimental de la forma 2^3 .

En la tabla 4.23 se presenta la matriz de tratamientos que se llevaron a cabo experimentalmente así como también nos muestra los valores obtenidos de la variable respuesta (diferencia en peso).

Tabla 4.23 Matriz de tratamientos del tercer diseño experimental después de la experimentación.

	BLOCK	DABCO	ETILENGLICOL	KOSMOS	DIFERNCIA
1	1	0.14	1.1	0.24	0.415
2	1	0.14	1.1	0.36	0.478
3	1	0.46	0.1	0.36	0.368
4	1	0.46	1.1	0.24	0.402
5	1	0.46	0.1	0.24	0.49
6	1	0.14	0.1	0.36	0.781
7	1	0.46	1.1	0.36	0.943
8	1	0.14	0.1	0.24	0.694

En la figura 4.8 podemos ver las espumas realizadas en este tercer diseño experimental.



Fig. 4.8 Espumas de poliuretano del tercer diseño experimental.

4.4.1 Control del 3er diseño experimental.

En la tabla de control 4.24, se registran los valores de la variable de interés, las cantidades de las variables experimentales y algunas observaciones que se hicieron durante el tiempo de espumado, cremado y después de retirarlas de los vasos.

Tabla 4.24 Tabla de control del 3er diseño experimental.

Tratamiento	P ₁ (g)	P ₂ (g)	T (°C)	Humedad (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔP (g)	Observaciones.
1	19.077	18.662	21.8	32	2.10	0.415	Creció rápido, su mayor altura la alcanzó durante el primer minuto y medio aunque siguió creciendo hasta los 2.10 minutos; la superficie es opaca y un poco porosa. Se desmorona gravemente, aunque no se siente húmeda ni pegajosa. Su textura es rígida, presenta colapso en el fondo del vaso sin haberse formado burbuja ni agujero en la superficie, por lo que se supone que el aire atrapado se liberó por los poros de la superficie,
2	19.058	18.580	21.7	32	2.15	0.478	El crecimiento de esta espuma fue lento, pero constante hasta detenerse después de 2.15 min, pasados 30 min de haberla realizado, se formó un pequeño orificio en la superficie. Presenta desmoronamiento significativo, y colapso en una cuarta parte de la pared y en la superficie sin ruptura considerable, no se siente pegajosa ni húmeda y su textura es semirrígida.
3	18.393	18.025	23.1	32	2.00	0.368	Creció rápidamente durante los primeros 55 seg y alcanzó su máxima altura hasta los dos minutos. Pasada media hora comenzó a mostrar irregularidades en las paredes y las celdas que se podían ver a través del vaso se notaban muy abiertas. Al retirarla del vaso se ha colapsado completamente de las paredes tomando forma de hongo, sin presentar agujero en la superficie, por lo que se supone que el aire se escapó por los poros de la parte superior, que no es muy rígida ni brillante, su textura es semirrígida. No se siente húmeda ni pegajosa.

Tratamiento	P ₁ (g)	P ₂ (g)	T (°C)	Humedad (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔP (g)	Observaciones.
4	18.865	18.463	23.2	32	2.00	0.402	Creció muy rápido durante el primer minuto y se detuvo el crecimiento hasta los dos minutos, después de 40 min se podían ver las celdas a través del vaso muy abiertas, sin presentar burbujas en la superficie ni agujeros. Al retirarla del vaso se ve colapsada en las paredes tomando una ligera forma de hongo, presenta poco desmoronamiento, su textura es suave y flexible, no se siente húmeda ni pegajosa y de la superficie no presenta ningún tipo de colapso, permaneció esponjada.
5	18.885	18.395	21.7	33	3.00	0.49	La mayor altura la alcanzó durante el primer minuto, aunque siguió creciendo lentamente hasta los tres minutos, después de una hora no presentaba colapso ni burbujas en la superficie, no se notaban irregularidades en las paredes. Al retirarla del vaso se nota un ligero colapso en la superficie sin agujero y pocas irregularidades en las paredes, no se siente húmeda ni pegajosa a pesar de que presenta poco desmoronamiento. Es suave, flexible y sus celdas son uniformes.
6	19.147	18.366	23.3	32	2.00	0.781	Creció lentamente hasta detenerse a los 2 min pero después de 1 hora ya se había formado un pequeño agujero en la superficie que es muy brillante y dura. Al retirarla del vaso se ha colapsado de manera regular en la superficie, dejando una parte hueca en la zona del agujero, presenta desmoronamiento regular, no se siente pegajosa ni húmeda, su textura es semirrígida
7	19.150	18.207	23	33	2.15	0.943	Esta espuma creció muy rápidamente alcanzando su máxima altura a los 40 segundos aunque terminó de crecer hasta los 2.15 min pero este fue muy lento, después de 10 min de haberla realizado ya presentaba un agujero regular en la superficie que al parecer seguía creciendo, además en la zona de las paredes podían notarse pequeñas irregularidades. Al retirarla del vaso ya tiene un severo colapso en la superficie por donde se ha escapado casi todo el aire dejando la espuma a la mitad de su tamaño original, presenta desmoronamiento regular, las celdas del fondo se ven muy abiertas, se siente poco pegajosa y húmeda.



Tratamiento	P ₁ (g)	P ₂ (g)	T (°C)	Humedad (%)	Tiempo de espumado (min.)	ΔP (g)	Observaciones.
8	19.058	18.364	21.2	32	2.00	0.694	Creció rápidamente durante el primer minuto, dejando de crecer después de dos minutos, una hora después de haberla realizado, se notaban ligeras irregularidades en las paredes de la espuma, no presentando colapso en la superficie ni agujero. Al retirarla del vaso, la parte superior deja ver un muy pequeño agujero, las paredes se han colapsado dejándola en forma de hongo, las celdas se ven abierta, presenta poco desmoronamiento, y una ligera sensación húmeda y pegajosa, su textura es suave, pero semirrígida.

4.4.2 Resumen del análisis del 3er diseño experimental.

En la tabla 4.25 se muestran cada uno de los efectos estimados y sus interacciones de este tercer diseño experimental que ha detectado el statgraphics como primer paso del análisis estadístico.

Tabla 4.25 Resumen del análisis del tercer diseño experimental.

```

Analysis Summary
-----
File name: C:\Documents and Settings\CEASPA\Escritorio\Nasch\TERCER DISEÑO EXPERIMENTAL
Estimated effects for Diferencia peso
-----
average
A:DABCO
B:ETILENGLICOL
C:KOSMOS
AB
AC
BC
-----
Standard errors are based on total error with 1 d.f.

The StatAdvisor
-----
This table shows each of the estimated effects and interactions.
Also shown is the standard error of each of the effects, which
measures their sampling error. To plot the estimates in decreasing
order of importance, select Pareto Charts from the list of Graphical
Options. To test the statistical significance of the effects, select
ANOVA Table from the list of Tabular Options. You can then remove
insignificant effects by pressing the alternate mouse button,
selecting Analysis Options, and pressing the Exclude button.

```

4.4.3 Tabla ANOVA 1 del 3er diseño experimental.

La tabla ANOVA (tabla 4.26) nos muestra la partición de la variabilidad en la diferencia de pesos en la separación de las piezas para cada efecto con la comparación de la media cuadrada obtenida y la estimación del error experimental. Además podemos observar que aún no registra un valor menor a 0.05 en la columna de P-value. Por lo se realizara la eliminación de los factores e interacciones poco significativos

Tabla 4.26 1ª tabla ANOVA del tercer diseño experimental.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:DABCO	0.00340312	1	0.00340312	0.06	0.8499
B:ETILENGLICOL	0.00326018	1	0.00326018	0.06	0.8530
C:KOSMOS	0.0379656	1	0.0379656	0.64	0.5696
AB	0.142845	1	0.142845	2.42	0.3636
AC	0.00904512	1	0.00904512	0.15	0.7624
BC	0.0510401	1	0.0510401	0.87	0.5230
Total error	0.0589961	1	0.0589961		
Total (corr.)	0.306928	7			

R-squared = 80.7785 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 0.0 percent
Standard Error of Est. = 0.242891
Mean absolute error = 0.085875
Durbin-Watson statistic = 1.5
Lag 1 residual autocorrelation = 0.125

The StatAdvisor

The ANOVA table partitions the variability in Diferencia peso into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 0 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level.

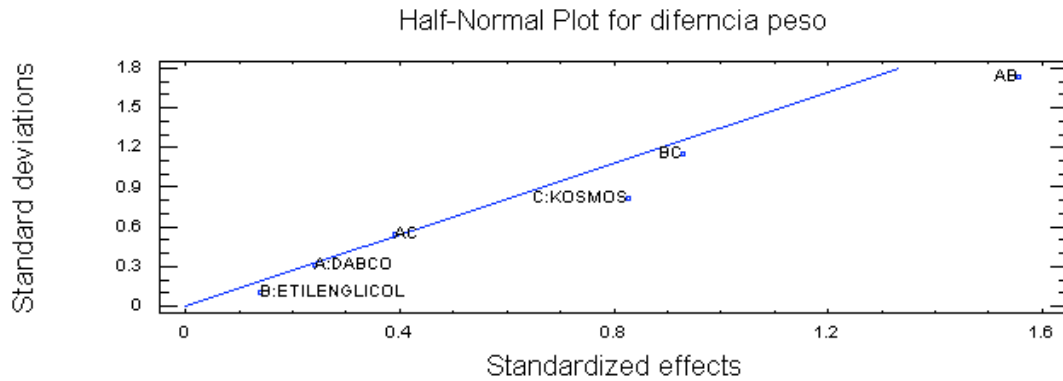
The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 80.7785% of the variability in Diferencia peso. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 0.0%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.242891. The mean absolute error (MAE) of 0.085875 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file.

4.4.4 Gráfico probabilístico norma 1 del 3er diseño experimental.

El gráfico probabilístico normal 1 del tercer diseño experimental (gráfica 4.4) de este tercer diseño experimental, nos muestra, que ahora los componentes de menor interés son el catalizador de amina y el iniciador, dejando al catalizador de estaño en tercer lugar de importancia.

Al analizar que la interacción AB que corresponde a la que se genera del catalizador de amina con el iniciador ocupa el primer lugar de importancia sobre la variable respuesta, se descarta la idea de que estos dos compuestos de manera independiente afectan

significativamente a la espuma, si no se supone que es cuando se ponen en contacto cuando ocasionan los mayores problemas, es por esto que se decidió eliminar a estos dos compuestos del análisis dejando a la interacción AB, BC y el catalizador de estaño para continuar con el estudio.

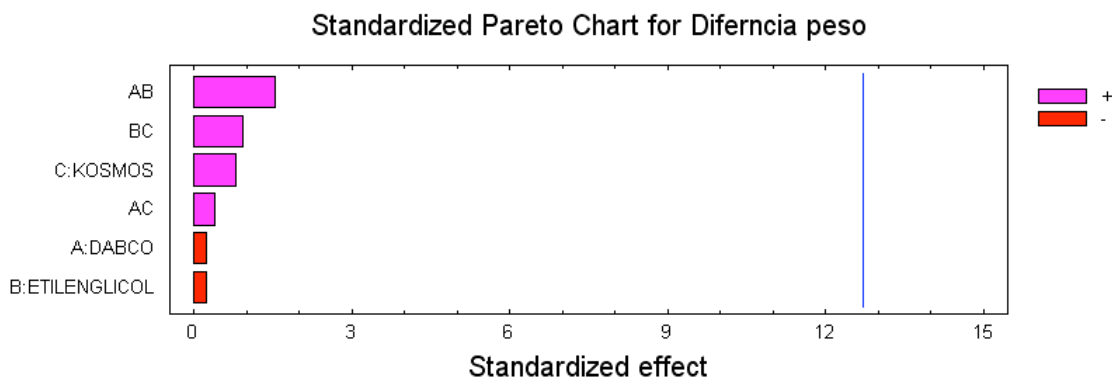


Gráfica 4.4 Gráfico probabilístico normal del tercer diseño experimental.

4.4.5 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 1 del 3er diseño experimental.

En la tabla de Pareto 4.27 se puede corroborar que los componentes de menor interés son el catalizador de amina, el iniciador y la interacción AC.

Tabla 4.27 1ª tabla de Pareto del tercer diseño experimental.



4.4.6 Tabla ANOVA 2 del 3er diseño experimental.

Al realizar la eliminación de los tres componentes insignificantes (catalizador de amina, iniciador y la interacción AC) se obtuvo como resultado la siguiente tabla ANOVA (tabla

4.28), en donde se ve que el componente que tiene un P-Valor menor al 0.05, corresponde a la interacción AB, lo que quiere decir, que con un nivel de confianza del 95% se sabe que esta interacción es la que afecta principalmente a las espumas en el colapso.

Tabla 4.28 2ª tabla ANOVA del tercer diseño experimental.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
C:KOSMOS	0.0404701	1	0.0404701	2.17	0.2150
AB	0.140713	1	0.140713	7.53	0.0516
BC	0.0510401	1	0.0510401	2.73	0.1736
Total error	0.0747046	4	0.0186761		
Total (corr.)	0.306928	7			

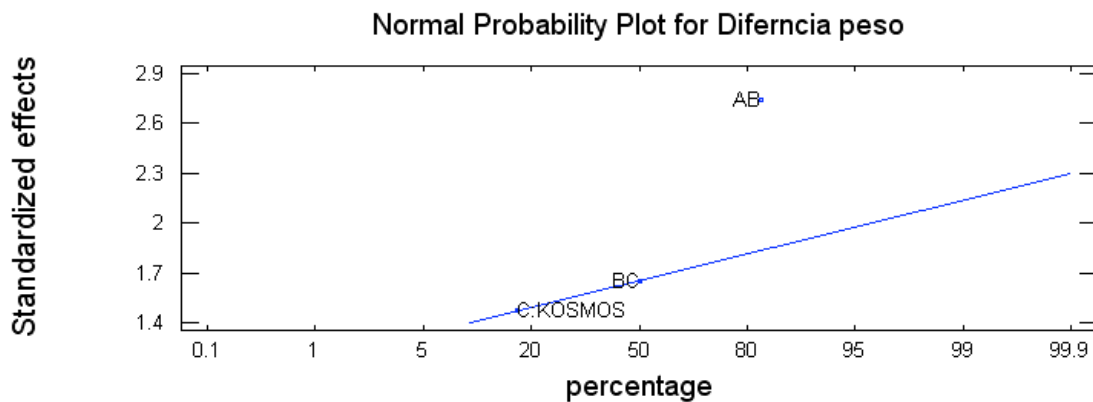
R-squared = 75.6606 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 57.406 percent
Standard Error of Est. = 0.136661
Mean absolute error = 0.085875
Durbin-Watson statistic = 1.69609 (P=0.3383)
Lag 1 residual autocorrelation = 0.0569269

The StatAdvisor

The ANOVA table partitions the variability in Diferencia peso into separate pieces for each of the effects. It then tests the statistical significance of each effect by comparing the mean square against an estimate of the experimental error. In this case, 0 effects have P-values less than 0.05, indicating that they are significantly different from zero at the 95.0% confidence level. The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 75.6606% of the variability in Diferencia peso. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 57.406%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.136661. The mean absolute error (MAE) of 0.085875 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0.05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals.

4.4.7 Gráfico probabilístico normal 2 del 3er diseño experimental.

En el gráfico probabilístico norma 2 (gráfica 4.5), se puede ver que el componente catalizador de estaño ocupa el tercer nivel de significancia.

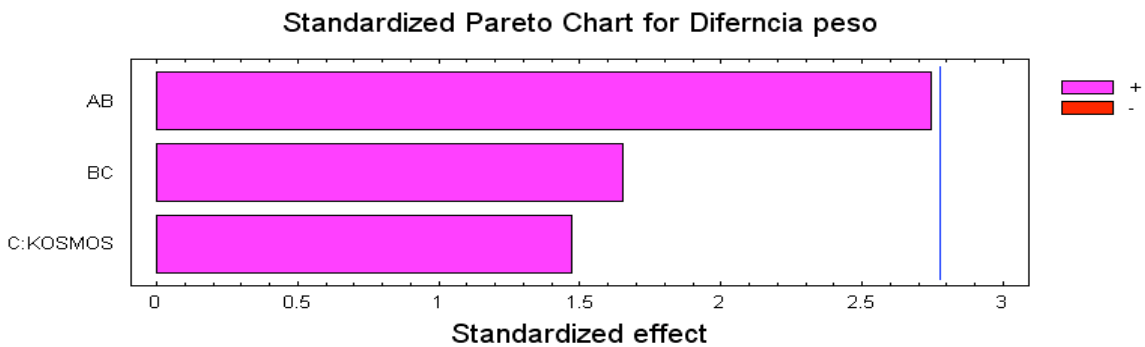


Gráfica 4.5 Gráfico probabilístico normal del tercer diseño experimental.

4.4.8 Tabla de efectos de los componentes sobre la variable de interés (Pareto) 2 del 3er diseño experimental.

La siguiente tabla de Pareto (tabla 4.29) corrobora que la interacción AB es la más significativa en este diseño.

Tabla 4.29 2ª tabla de Pareto del tercer diseño experimental.



4.4.9 Tabla de predicción del 3er diseño experimental.

En la tabla de predicción (tabla 3.30) podemos ver que el mejor tratamiento que se obtuvo en este tercer diseño experimental fue el tratamiento 1, debido a que obtuvo el valor más bajo en la columna de valor idóneo (3ª columna, Fitted value), además de haber mostrado las mejores características físicamente.

Sin embargo, debe mencionarse en este análisis que el tratamiento 5 obtuvo también muy buenas características físicamente e incluso mejores que las del tratamiento 1.

Tabla 4.30 Tabla de predicción del tercer diseño experimental.

Estimation Results for Diferncia peso					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95.0% CI for Mean	Upper 95.0% CI for Mean	
1	0.415	0.296282	0.032192	0.560372	
2	0.478	0.598282	0.334192	0.862372	
3	0.368	0.421986	0.149544	0.694429	
4	0.402	0.561014	0.288571	0.833456	
5	0.49	0.439486	0.167044	0.711929	
6	0.781	0.686718	0.422628	0.950808	
7	0.943	0.863014	0.590571	1.13546	
8	0.694	0.704218	0.440128	0.968308	

The StatAdvisor

This table contains information about values of Diferncia peso generated using the fitted model. The table includes:
 (1) the observed value of Diferncia peso (if any)
 (2) the predicted value of Diferncia peso using the fitted model
 (3) 95.0% confidence limits for the mean response

En la figura 4.9 se puede ver la fotografía de las espumas correspondientes de este tercer diseño experimental, en donde se muestran subrayadas las dos mejores espumas de este estudio.



Fig. 4.9 Espumas de los tratamientos 1 y 5 del tercer diseño experimental.

4.5 Análisis de resiliencia.

Finalmente con la siguiente tabla se demuestran los porcentajes de resiliencia que tuvo el material espumoso en general, para 5 muestras tomadas de manera aleatoria.

Tabla 4.31 Pruebas de resiliencia.

Muestras.	Porcentaje de resiliencia (%).
Muestra 1	54
Muestra 2	54.5
Muestra 3	48.5
Muestra 4	47.5
Muestra 5	49.4

5. CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones del proyecto de tesis, a las que se llegaron después de haber realizado el análisis de resultados que se describe en el capítulo anterior.

Es importante mencionar que cada una de las metodologías que se estudiaron en este proyecto para la elaboración de la espuma tuvieron gran importancia ya que el planificar adecuadamente un experimento como se hizo en los tres diseños experimentales así como en la metodología de cambio de variables una a una hizo que se ahorrara tiempo, recursos y además se obtuvieron los resultados esperados.

Del desarrollo del primer diseño experimental, se concluye que como ya se analizó en el capítulo anterior los tratamientos 2 y 4 fueron los que presentaron las mejores características según el diseño experimental para el caso del tratamiento 4 y según las características físicas que presentó la espuma en el caso del tratamiento 2.

Las razones por las cuales las seis restantes espumas de este diseño presentaron los diversos problemas, pueden deberse a múltiples factores, entre los cuales se pueden mencionar como los más importantes a las variables experimentales (%H, T y agitación) más que a las cantidades adicionadas de cada componente en las formulaciones, aunque no por esto debe creerse que estas no tienen importancia; se hace énfasis en las variables experimentales en esta primera etapa del proyecto debido a que como puede verse en la tabla 4.1.1, la humedad, siendo un factor que influye de manera directa y significativa sobre las espumas no se mantuvo controlada, teniendo variaciones entre una formulación y otra de hasta el 26% de diferencia; es por esto que se supone que esta variable afectó significativamente a las espumas, para que estas se colapsaran, se sintieran húmedas y pegajosas.

Otra variable que no se había manifestado como muy importante a lo largo del proyecto, pero a la cual atribuyo que se hayan presentado principalmente los problemas de formación de burbujas en la superficie de las espumas, es la agitación, que en este primer diseño experimental se considera que no fue suficientemente efectivo. Por lo cual, a partir de la metodología de cambio de variables una a una se introdujo un nuevo mezclador al equipo, con una aspa que cubrió las necesidades de la agitación.

La velocidad de mezclado fue otro factor que puede considerarse como causante de la poca elevación de la espuma, colapso y sensación húmeda que presentaron algunas de

estas seis espumas; ya que si no se tiene una velocidad de agitación arriba de las 1500 RPM, y de manera uniforme en el mezclado, se pueden llegar a presentar los problemas que ya se mencionaron; en este primer diseño experimental, desafortunadamente se tuvo que trabajar con un mezclador que no alcanzaba esta velocidad de mezclado y se considera que fue uno de los factores que ocasionaron problemas.

Por lo cual a partir de la metodología por cambio de variables una a una, se introdujo un nuevo equipo de mezclado (taladro) que satisfizo las necesidades del proceso, ya que este alcanzaba velocidades arriba de las 1500 RPM.

Por otro lado, en relación a la temperatura, no se pudo identificar con claridad algún efecto que este causara al estar variando, pero si se puede decir que se obtuvieron mejores resultados cuando la temperatura y la humedad no son tan altos.

Es por esto, que con relación a las variables experimentales, se concluye que si cualquiera de estas varía un poco, puede ocasionar grandes cambios en las propiedades de la espuma; debe tratarse de mantenerlas lo más constantes posibles para obtener repeticiones de interés.

Al estudiar y analizar las seis variables del proceso que se manejaron en este proyecto que son: catalizador de amina, catalizador de estaño, iniciador, surfactante, índice de TDI y agua, se concluye que la cantidad de catalizador y la cantidad de iniciador, así como la interacción de estas dos como puede verse en la segunda tabla de Pareto correspondiente al tercer diseño experimental, y haciendo una reflexión durante la realización y bajo las observaciones que se hicieron durante el comportamiento de las espumas en su formación, se puede decir que sí, los dos componentes más importantes son los ya mencionados, pero no por esto debe creerse que los componentes restantes no son de interés, aunque estos no presentan graves problemas, si pueden llegar a modificar de manera significativa las características de las espumas, y es por esto que deben manejarse con el mismo cuidado al ser adicionadas como el catalizador de amina y el iniciador.

Otra posible fuente de error que se manifestó durante la realización de las espumas fue la de la dosificación de cada componente, ya que se manejan cantidades muy pequeñas y cualquier error puede causar graves variaciones. En el caso de este proyecto, esta variable fue difícil de controlar y principalmente para adicionar la cantidad de iniciador ya que se estuvo trabajando con cantidades alrededor de los 0.008g y se considera que este fue un factor que ocasionó que al realizar las repeticiones no se obtuvieran las

características idénticas o muy semejantes de las espumas elaboradas bajo las mismas condiciones.

Ya habiendo mencionado todos aquellos factores que afectan de manera directa e indirecta en el proceso de elaboración y formación de las espumas, se puede concluir con respecto a los objetivos e hipótesis del proyecto que se lograron cumplir dos de los objetivos buscados, los cuales fueron el obtener una espuma de poliuretano flexible con la característica de tener uniformidad en el tamaño de las celdas y que cumple con la propiedad de resiliencia.

En el caso de la coloración blanca, se concluye que ésta no logró obtenerse, debido a que por razones de tiempo no se pudieron hacer las pruebas necesarias con los antioxidantes y estabilizadores de luz que se requieren para lograr este objetivo. Pero para esto, se registran en el capítulo dos, los antioxidantes y estabilizadores de luz que pueden ser empleados, así como algunas sugerencias en la aplicación de los mismos para darle seguimiento si así se desea, a esta última etapa del proyecto.

Con relación a la hipótesis, se puede concluir que efectivamente, el elaborar un diseño experimental, así como el emplear una metodología por cambio de variables, fue la manera más acertada para llegar al producto deseado.

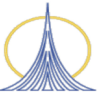
5.1 RECOMENDACIONES.

- ❖ Mantener cada uno de los componentes de la formulación en buen estado, procurando colocarlos en lugares frescos y bien cerrados.
- ❖ Emplear dosificadores para cada uno de los componentes que puedan ser manipulados de manera fácil así como con precisión (se sugieren jeringas).
- ❖ Mantener todo el equipo de mezclado, así como los contenedores donde se realicen las espumas, libres de grasas, polvo o cualquier materia que pueda contaminar la mezcla.
- ❖ Colocar las espumas para su formación y secado en un área donde la temperatura y la humedad puedan ser controladas.
- ❖ Asegurarse que el tiempo de mezclado sea constante para todas las repeticiones.
- ❖ Para que el mezclado sea efectivo, este debe ser como mínimo de 1500 rpm y uniforme.

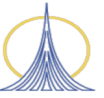


BIBLIOGRAFÍA

- [1] Malcom P, Stevens.
Polymer Chemistry: an Introduction.
Tercera edición, Oxford University Press Inc. 1999.
- [2] Geroge Woods.
The ICI Poliurethanes Book.
Sgunda edición, John Wiley & Sons. 1999.
- [3] Study on the Effect of Atmospheric Pressure in the Manufacture of the One Shot Flexible Urethane Foam.
Rprinted from the Journal of Cellular Plastics, Vol 5, No. 4, July/August 1969.
- [4] Herrington Ron, Hock Kathy.
Flexible Polyurethane Foams.
Segunda edición, Te Dow Chemical Company.
- [5] R. Gachter and H. Müller.
Plastics Additives Handbook.
Tercera edición, Hanser Publishers, Munich Vienna and New York.
- [6] www.udc.es/dep/mate/estadistica_2/indice_gral.html
- [7] J.M. Burst and H. Gudgeon.
Polyurethane Technology.
John Wiley Interscience Publishers.
- [8] Michael Szycher, Ph. D.
HandBook of Polyurethanes.
CRC Press.
- [9] ASTM. ANSI/ASTM d1564-71 Sección 89-95.
Flexible Cellular Materials-Slab Urethane Foam.



- [10] Humberto Reyes M.
Espumas Plásticas Estructurales.
Primera edición, Diana México.
- [11] Walpole, Myers y Myers.
Probabilidad y Estadística para Ingenieros.
- [12] www.cyta.com.ar/elearn/inbiblio/teoricos/estadística.htm
- [13] George E. P. Box, William G. Hunter, J Stuart Hunter.
Estadística para Investigadores. Introducción al Diseño de Experimentos, Análisis de Datos y Construcción de Modelos.
- [14] www.est.uc3m.esp/esp/nueva_docencia/leganes/ing_telecomunicaciones.htm
- [15] www.statgraphics.net/Tutoriales/Tsdexpe.htm
- [16] Thomas Allen DesMarais. Flexible Polyurethane Foam. US Patent 4,06,832. 1978.
- [17] Kiyotake Morimoto, Koshigaya; Yasushi Takagi, Tokyo; Isao Kato, Tokyo; Masahiko Nakata, Tokyo. Method for Producing Non-Yellowing Polyurethane Urea Foam. US Patent 5,147,897. 1992.
- [18] Arthur Lambert and James Harry Wild. Process for Preparing Foamed Polyurethane Materials. US Patent 3,108,975. 1963.
- [19] Roland J. Lamplugh, Chester, and Frederick W. Meisel. Flexible Open-Cell, Non-Discoloring Polyurethane Foam. US Patent 3,772,218. 1973.
- [20] Norman A. Hiarr, Hamden; Harold G. Wolf, Waterbury; Robert A. Hlavacek. Light-Stable Thermoplastic Polyurethanes. US Patent 3,925,319. 1975.



[21] Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Estrategia Química para Afrontar el TLC y/o las Demandas Ecologicas.

1er Simposio-Exposición México –Europa de Tecnología al Servicio de la Industria Mexicana. Noviembre 1993, México, DF.

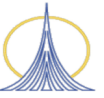


APÉNDICE A.

METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL % DE OH's.

Procedimiento.

- 1) Pesar cuidadosamente dos muestras que contengan 3 y 4 mili moles del poliol en un matraz con tapón en 125 mL.
- 2) Adicionar con una pipeta exactamente 5 mL de anhídrido acético 2M en acetato de etilo o piridina. Agitar los sólidos o los líquidos inmiscibles hasta disolverse.
- 3) Dejar reposar por 5 min a temperatura ambiente (algunos alcoholes requieren más tiempo).
- 4) Si se utiliza piridina adicionar 2 mL de agua.
- 5) Adicionar 10 mL de solución de piridina-agua 3:1 y dejar reposar 5 min.
- 6) Titular con 0.55 M de hidróxido de sodio hasta que el indicador cambie de amarillo a violeta. Para polioles, se recomienda 0.1 M. Para muestras de color oscuro titular hasta pH 9.8 aparente.
- 7) Lleve a cabo una prueba testigo (blanco) de exactamente 5 mL de reactivo de acetilación en un matraz de 125 mL con 1 a 2 mL de agua.
- 8) Adicionar 10 mL de solución de piridina-agua 3:1, esperar 5 min.
- 9) Titular, después de adicionar unas gotas de indicador.
(Disponer después de los productos de forma adecuada, no calentar).



$$V = V_s - V_b$$

V_s : volumen de NaOH gastado en la muestra.

V_b : volumen de NaOH gastado en el blanco.

$$\%OH = [(V)(N_{NaOH})(P_{M_{OH}}) / (g_{muestra})(1000)](100)$$

APÉNDICE B.

DETERMINACIÓN DEL INTERVALO DE CONFIANZA PARA EL DISEÑO EXPERIMENTAL.

Para este diseño experimental se consideró un nivel de confianza del 95% ($1-\alpha$) y un nivel de significancia del 5% (α).

Ya que se haya determinado el tamaño de la muestra, se considerará, si el intervalo de confianza se encontrará con el método de intervalo de confianza para un promedio.

$$X\left(-1.96 \times \frac{s}{\sqrt{n}}\right) \leq \mu \leq X + \left(1.96 \times \frac{s}{\sqrt{n}}\right) \dots\dots(1)$$

Para este caso se requiere que el tamaño de la muestra no sea muy pequeña > 30 .

Si el tamaño de la muestra es pequeño < 30 será necesario determinar el intervalo de confianza por el método distribución t de Student (con $n-1$ grados de libertad, siendo n el tamaño de la muestra).

$$X - t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < X + t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots(2)$$

$v =$ grados de libertad

donde $t =$ t-distribución y se obtiene de la tabla A4 (valores críticos de la distribución t) del libro *Probabilidad y estadística para ingenieros de los Autores Walpole, Myers y Myers*.

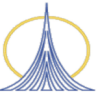
$X =$ media muestral promedio de los datos obtenidos de los experimentos.

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X}{n} \dots\dots\dots(3)$$

$n =$ no. de pruebas.

$s =$ desviación estándar muestral.

$s^2 =$ varianza muestral



$$\sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}{n-1}} \dots\dots(4)$$

Si se conoce la media muestral X y la media poblacional μ , entonces t distribución se puede calcular de la siguiente manera.

$$t = \frac{X - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \dots\dots(5)$$

Para la realización de este proyecto se utilizó la ecuación 2, para determinar los rangos de los intervalos, entre los cuales se encontraron las cantidades de cada uno de los componentes para llevar a cabo la reacción. [11]

APENDICE C.

METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA PROPIEDAD DE RESILIENCIA EN LAS ESPUMAS DE POLIURETANO.

La resiliencia de una espuma es medida con la prueba del rebote de una pelota. La prueba consiste en dejar caer una pelota de acero sobre la espuma muestra y visualmente medir la altura del rebote. Existen equipos automáticos para llevar a cabo esta prueba.

Aparatos.

El medidor del rebote de la bola consistirá en un tubo de plástico transparente vertical tal como el acrilato con un diámetro interno de 35mm (1.5in), en el cual una bola de acero de 15.9mm (0.625in) de diámetro (masa de 16.3g) es liberada sujetado de un imán u otro mecanismo.

La bola de acero debe ser liberada de tal manera que durante su caída no haya rotación. El centrado de la bola es asegurado por un hueco en la base del magneto.

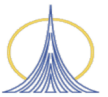
La altura de la caída será de 457mm (18in).

Desde esta altura es conveniente notar la posición de la superficie de la bola en rebote. La altura a la que debe encontrarse la superficie de la bola es de 473mm (18.625in), sobre la superficie de la espuma. De esta manera el rebote cero será de 15.9mm (0.625in) (el diámetro de la bola) sobre la superficie de la muestra. La escala en la espalda del tubo será calibrada directamente en porcentajes de la siguiente manera: cada 5 por ciento un círculo completo será marcado y cada 1 por ciento a 120 grados de arco será marcado. Los círculos completos son una parte esencial del equipo ya que estos son utilizados para eliminar el error de paralaje.

Prueba de las muestras.

Las pruebas de las muestras tendrán las superficies inferior y superior paralelas.

La prueba de la muestra consistirá en que esta debe encontrarse intacta o convenientemente una porción de esta, excepto que en ningún caso el espesor debe ser



menor a 50mm (2in), o el área menor a 102 por 102mm (4 por 4in). Los especímenes menores a 5.08cm (2in) de grueso deben estar ejercidos hacia arriba sin el uso de pegamento, a un mínimo de 50mm (2in)

Número de muestras.

Tres especímenes por muestra serán probadas. Los tres especímenes pueden ser obtenidos usando puntos separados o diferentes ubicaciones con respecto a un punto dado.

Procedimiento.

Centra el espécimen a la base del tubo y ajusta la altura del tubo de tal manera que el rebote cero sea de 15.9mm (0.625in) sobre la superficie del espécimen espuma.

Sube la bola de acero, en el equipo para liberar, después deja caer la bola de acero y marca la máxima altura que alcance la bola en el rebote. Si la bola golpea el tubo durante la caída o el rebote, el valor obtenido será inválido. Esto llega a ocurrir debido a que la posición del tubo no se encuentra vertical o que existen irregularidades en la superficie de la espuma muestra. A fin de minimizar el error de paralaje, los círculos en el tubo en la región donde el porcentaje de rebote es leído deben aparecer como líneas.

Realiza una o dos repeticiones de la caída para cada una de las muestras.

Cálculos.

Calcula la media del los tres valores obtenidos. Si cualquier valor se desvía más del 20 por ciento de este promedio, realiza dos caídas adicionales más y calcula la media para las cinco caídas.

Reporte.

Reporta el valor del promedio de las tres muestras como el valor de resiliencia del rebote de la bola en por ciento. [9]