



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
ESPUMABILIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL DINÁMICA DE SISTEMAS
POLIDIMETILSILOXANO-POLIOL

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. OSCAR ARCINIEGA SAAVEDRA

TUTOR: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO D.F. MARZO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESPUMABILIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL DINÁMICA DE SISTEMAS
POLIDIMETILSILOXANO-POLIOL**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. OSCAR ARCINIEGA SAAVEDRA

TUTOR: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

FACULTAD DE QUÍMICA



MÉXICO D.F.

AÑO: 2016

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al CONACYT por el apoyo económico brindado, número de Becario; 177362

A DGAPA por el apoyo económico obtenido a través del proyecto PAPIIT IN-14015

Agradezco especialmente a mis padres por su ayuda
constante a lo largo de este proyecto.

A mi hermano y sus hijas por su apoyo incondicional.

Al Dr. Jesús Gracia por dirigir este trabajo y compartir sus conocimientos.

Jurado Asignado

Presidente Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza

Vocal Dra. Jaqueline Quintana Hinojosa

Vocal Dr. Alberto Rojas Hernández

Vocal Dr. Héctor Domínguez Castro

Secretario Dr. Jorge Balmaseda Era

Candidato al grado M. en C. Oscar Arciniega Saavedra

Asesor Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de superficies. Departamento de Fisicoquímica

Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

Artículos publicados:

O. Arciniega, J. Gracia. Open. Phys. Chem J. 2 (2012) 189-194.

O. Arciniega, J. Gracia. Int. J. Chem. Kinet. 47(12) (2015) 783-794.

Artículo aceptado:

COLSUA-D-15-01769R1 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS.....	3
OBJETIVO.....	3
1. ANTECEDENTES.....	4
1.1 Espumas.....	4
1.2 Espumabilidad en columna.....	6
1.3 Espumas de poliuretano.....	10
1.4 Fisicoquímica de Superficies.....	12
1.4.1 Tensión superficial.....	12
1.4.2 Presión superficial.....	14
1.4.3 Ecuación de Adsorción de Gibbs.....	14
1.4.4 Tensoactivos	17
1.4.5 Concentración micelar crítica	18
1.4.6 Isoterma de adsorción de Langmuir	19
1.4.7 Tensión superficial Dinámica.....	21
2. ESPUMAS.....	25
2.1 Efecto Marangoni.....	25
2.2 Elasticidad de Gibbs.....	25
2.3 Predicción de estabilidad de espumas.....	26

3. CINETICA DE FORMACION DE ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE.....	39
3.1 Generalidades.....	39
3.1.1 Reacción de obtención de poliuretano.....	39
3.2 Obtención de poliuretano.....	40
3.2.1 Polioles	41
3.2.2 Isocianatos.....	43
3.2.3 Tensoactivos en la fabricación de espuma de poliuretano.....	43
3.2.4 Catalizadores.....	44
3.3 Cinética de Reacción de de espuma de poliuretano flexible.....	45
3.3.1 Modelo cinético.....	49
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	54
4.1 Materiales y métodos.....	54
4.2 Métodos para medir la tensión superficial	56
4.2.1 Presión máxima de burbuja	56
4.2.2 Método de gota pendiente	57
4.2.3 Determinación de tensión superficial dinámica.....	61
4.3 Espumabilidad en columna	62
4.4 Espuma de poliuretano.....	65
4.4.1 Formulación de espuma de poliuretano.....	65
4.4.2 Pruebas de espuma en columna.....	66
4.4.3 Definiciones y cálculos.....	67
4.4.4 Cantidad de isocianato requerido para una formulación.....	68

4.4.5 Medición de cinética de reacción	69
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	71
5.1 Tensión superficial dinámica.....	71
5.2 Espumabilidad.....	78
5.3 Tensión superficial instantánea.....	81
5.4 Modelo de Langmuir Atractivo	82
5.5 Predicción de espumabilidad.....	85
5.6 Mecanismo y cinética de reacción.....	88
CONCLUSIONES.....	100
BIBLIOGRAFÍA.....	102

RESUMEN

El módulo de elasticidad de Gibbs representa una importante herramienta para predecir la espumabilidad de espumas transitorias y permanentes como son los sistemas de poliuretano flexible. En el presente trabajo la elasticidad es relacionada a la espumabilidad y así utilizada como sinónimo para el propósito de ésta investigación, es propuesto un método y modelo termodinámico para analizar la espumabilidad de mezclas binarias, polidimetilsiloxano en polioliol, utilizando datos de tensión superficial, se describe la espumabilidad a través del modulo de elasticidad de Gibbs expresado en términos de primera y segunda derivada de presión superficial vs composición de bulto. Además de esto, la ecuación de adsorción de Gibbs y la correspondiente ecuación de estado de superficie basada en una modificación de la isoterma de Langmuir, resulta en una ecuación con solución analítica. Esto es mostrado de acuerdo a modelos de sistemas de espumas de solución de tensoactivo en polioliol usados en procesos comerciales, se ajustan a la concentración óptima de tensoactivo obtenida en éste trabajo por la ecuación de adsorción de Gibbs y el máximo en el módulo de elasticidad alrededor de la concentración crítica.

La cinética de reacción de polipropilenglicol con un diisocianato, ha sido estudiada como modelo para sistemas de uretano similares. Los valores de altura en la columna, se han utilizado para monitorear la reacción, lo cual permite una medición directa de la rapidez de reacción de los grupos hidroxilo e isocianato, con los resultados obtenidos ha sido posible proponer un modelo cinético de segundo orden. Las espumas de poliuretano son conocidas por su extenso campo de aplicación, éstas juegan un rol importante en la manufactura de espumas en crecimiento libre y

moldeadas. En el presente trabajo, el comportamiento de espuma ha sido utilizado para describir el avance de reacción de sistemas de poliuretano flexibles comerciales. Se describe un método para medir la cinética de reacción de sistemas de espuma de poliuretano basado en un modelo representativo del isocianato en una mezcla multicomponente.

ABSTRACT

The Gibbs elasticity modulus represents an important tool to predict the foamability for transient and permanent foams like polyurethane flexible systems. Elasticity is related to foamability and so is used as a synonym for the purpose of this research, is proposed a method and a thermodynamic model to analyze the espumability of polydimethylsiloxanes in polyol binary mixtures using surface tension data. The present work describes foamability through the Gibbs elasticity modulus expressed in terms of first and second derivatives of surface pressure vs bulk composition. Furthermore, the Gibbs adsorption equation and the corresponding novel surface equation of state based on a modification of the Langmuir isotherm resulted in an elasticity equation with analytical solution. It is shown that according to foam model systems of surfactant solution in polyol used at commercial processes, optimum concentration level of surfactant obtained at this article by Gibbs adsorption equation and maximum on elasticity modulus finally match. Polydimethylsiloxane was evaluated at low concentrations by means of surface dynamic tension to compare his behavior with different polyols, their foam behavior was transient type with maximum foamability around critical concentration. The kinetics of the reaction of polypropilenglycol with a diisocyanate has been studied, as a model for similar urethane systems. Height values on column have been used to monitor the reaction, which allows direct measurement of the rate reaction of isocyanate and hydroxyl groups, with the results obtained it has been possible to propose a second order kinetic model.

It is well known that the using the foam growth trials at automotive industry is generally accepted although almost all of the final products are molded foams. In the present work, the height of foam column has been used to monitor the reaction

progress of polyurethane flexible commercial systems. It is described a method for reaction kinetic measurement of polyurethane foam system based on a representative model of isocyanate in a multicomponent mixture.

INTRODUCCIÓN

Las espumas poliméricas son de gran importancia en la industria química. Las espumas de poliuretano ocupan un lugar preponderante por su destino en la fabricación de componentes para distintas industrias como la automotriz, recubrimientos, construcción y mobiliaria entre otras. Una espuma de poliuretano se produce a partir de glicoles o polioles de alto peso molecular, isocianatos, catalizadores y tensoactivos. Durante la formación de espuma de poliuretano, el abatimiento de la tensión superficial se logra con el empleo de un tensoactivo, que no debe reaccionar con ninguno de los componentes involucrados durante la reacción. Estos tensoactivos se sintetizan a partir de siloxanos simples y se conocen como polidimetilsiloxanos. La mezcla en fase líquida de glicoles y polioles de alto peso molecular con polidimetilsiloxanos permite obtener, una espuma estable de poliuretano. En el presente trabajo se evalúan las propiedades de superficie de sistemas binarios polidimetilsiloxano-poliol. Es a través de la tensión superficial que se puede evaluar el comportamiento de una espuma y la estabilidad del sistema. El estudio de las mezclas de siloxanos y polioles, a partir de fundamentos fisicoquímicos y el equilibrio solución superficie, permite adquirir un mayor entendimiento acerca de las espumas poliméricas.

Las propiedades fisicoquímicas de las mezclas binarias constituyen la base fundamental que permite extender sus aplicaciones hacia mezclas multicomponentes, a través de ecuaciones de estado superficial y los modelos fenomenológicos que describen el comportamiento de la tensión superficial en equilibrio y en función del tiempo. Durante la formación de espuma de poliuretano, es en el inicio del proceso que de manera simultánea se abate la tensión superficial del sistema y se comienza a generar el polímero cuando aún el sistema se encuentra en fase líquida, para lo cual es necesaria la caracterización y

cinética de la formación del poliuretano flexible. Existen técnicas propuestas por distintos autores para medir la cinética de reacción de poliuretano, en el actual trabajo se determinó la cinética de reacción en columnas cilíndricas, mediante el crecimiento y formación de la espuma. La cinética de reacción de toluendiisocianato con polipropilenglicol se describe a través de dos ecuaciones de segundo orden, el avance de reacción se evalúa por el decremento de la concentración inicial de isocianato en función del tiempo, proporcional al incremento de volumen durante la formación de espuma de poliuretano.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de la tensión superficial dinámica y al equilibrio de sistemas no acuosos, polidimetilsiloxano y polioliol, obteniendo un modelo y una ecuación a partir de datos de tensión superficial dinámica y al equilibrio. Los resultados y su respectivo análisis de acuerdo a los modelos dinámicos representados por los sistemas polioliol-polidimetilsiloxano y el estudio de la cinética de reacción, se pueden aplicar como metodologías prácticas en la industria de tensoactivos y poliuretano.

La cinética de reacción, las pruebas de espumabilidad y los datos de tensión superficial analizados de manera simultánea en ésta investigación contribuyen con una descripción completa del proceso de formación de espuma de poliuretano.

La importancia de obtener un modelo integral por medio de la cinética de reacción, la espumabilidad y la tensión superficial permiten predecir y describir el comportamiento de una espuma polimérica, lo cual representa un importante avance en la industria de adhesivos, recubrimientos y acojinamientos. La metodología propuesta permite determinar si polímeros que actualmente se están desarrollando podrían ser representados en forma de espuma.

HIPÓTESIS:

La tensión superficial dinámica y de equilibrio son los principales contribuyentes a la estabilidad y estructura de las espumas de poliuretano.

OBJETIVO:

Fundamentar e interpretar el comportamiento, cinética y estabilidad, de la espuma durante la reacción de formación del poliuretano en sistemas polidimetilsiloxano–poliol en fase líquida.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Espumas

Una espuma es una dispersión de un gas en un líquido. Es un sistema compuesto por burbujas de gas dispersas en un volumen de líquido. Para generar una espuma, es necesaria la presencia de algún material que abata la tensión superficial ya que de lo contrario al introducir una burbuja al bulto de un líquido puro, el gas se eleva a la superficie e inmediatamente escapa de la superficie sin dar lugar a la formación de espuma. Cuando una burbuja de gas es formada bajo la superficie de un líquido, pronto abandona el líquido, sin embargo en soluciones donde un tensoactivo está presente, existe una adsorción desde la fase acuosa hacia la superficie. Como la densidad de las burbujas es menor ascienden a la superficie y ahí se rodean de una segunda capa de moléculas adsorbidas con una solución líquida intermedia que evitan que las burbujas rompan. Las espumas son sistemas fuera de equilibrio que contienen una gran área superficial y la tendencia natural es la de minimizar el área.

Las espumas son termodinámicamente inestables, debido a que contienen una gran área superficial y una mayor energía libre superficial que la que presenta el aire segregado y la solución líquida, de manera que tienden a colapsar y formar una gota de líquido espontáneamente. La formación de espuma es un proceso complejo ya que se encuentra en condiciones dinámicas, bajo éstas condiciones, las propiedades del sistema ejercen diferente efecto que en condiciones estáticas. Con base al grado de estabilidad (tiempo de vida de la burbuja), se pueden

clasificar en espumas inestables o transitorias, con periodos de vida de algunos segundos y en espumas persistentes con vidas que pueden ser medidas en días. Las espumas permanentes se forman cuando existe algún mecanismo que previene la ruptura de la película del líquido en la espuma.

Una columna de espuma consiste de un conjunto de burbujas esféricas en el seno del líquido. Las burbujas se encuentran separadas unas de otras por una delgada película denominada lamela. Existen espumas formadas por cavidades esféricas de gas, tanto en sistemas acuosos como no acuosos, y a estas últimas se les prefiere llamar emulsiones o dispersiones gaseosas. Los métodos más comunes de preparar espumas son, el dispersar un gas dentro de un líquido por un orificio de diámetro muy reducido o vía un objeto poroso, agitar el líquido en presencia de aire y sobresaturar el líquido con un gas⁽¹⁾.

Las películas individuales que constituyen las paredes de la celda de la espuma son superficies lisas con curvatura uniforme. Una película es plana únicamente cuando las dos celdas adyacentes son idénticas. Una película curva indica una diferencia de presión entre celdas adyacentes; la presión es mayor en la celda del lado cóncavo de la superficie. La característica principal de una espuma, es la complejidad de su forma geométrica y los principios físicos que la determinan. Una espuma tiende a contraerse en virtud de su tensión superficial y una baja tensión podría esperarse que estuviera acompañada de una buena calidad de formación de espuma. El crecimiento, la estabilidad, tamaño de celda de las espumas transitorias o permanentes se pueden describir a partir de las mismas técnicas y metodologías, en éste caso el uso de columnas permite analizar la expansión, formación y tiempo de vida de una espuma.

1.2 Espumabilidad en columna

Para entender el comportamiento de una espuma es necesario conocer los conceptos de espumabilidad y estabilidad de espuma en columna. Una espuma se forma por la dispersión de un gas en un líquido, generando burbujas. Las burbujas formadas en el fondo de la solución ascienden a la superficie, donde se concentran y comienzan a formar la espuma. Cuando el número de burbujas que migran a la superficie, supera al número de burbujas que se destruyen, se forma una columna de espuma. La espumabilidad puede medirse en una columna de vidrio con un vidrio poroso en el fondo a través del cual se introduce gas con un flujo controlado, en un volumen conocido del tensoactivo en solución, así la espuma se forma al introducir el aire en la solución (Fig. 1.1). La espumabilidad es consecuencia de la presencia de un componente que abata la tensión superficial. La espumabilidad de espumas permanentes aumenta con un incremento en la concentración del tensoactivo hasta las vecindades de la concentración crítica donde la espumabilidad alcanza un valor máximo⁽¹⁾.

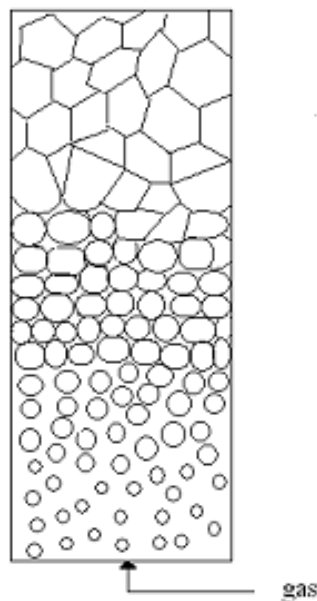


Fig. 1.1 Espumabilidad en columna.

Durante la producción de espuma se presenta un gradiente de concentración tanto en la superficie como en solución, éste perfil es la manifestación de la espumabilidad definida como el volumen de espuma producido por un volumen de tensoactivo a una determinada concentración. La espumabilidad depende de la composición, presión del ambiente, fracción volumétrica, solubilidad del gas, temperatura y estructura química del tensoactivo, otra de las propiedades de la espuma concierne a la estabilidad con respecto al tiempo. A mayor número de moléculas de tensoactivos absorbidas en la superficie, más se evitará la ruptura de burbujas, por tanto la espuma tendrá un mayor tiempo de vida y una mayor estabilidad. Temperaturas muy altas causan la pérdida de material por evaporación lo que disminuye la estabilidad de la espuma. Cambios abruptos en la presión provocan que las burbujas colapsen. Las espumas transitorias duran algunos segundos o permanecen estables cuando se mantiene un flujo de gas, se observan en soluciones de moléculas de bajo peso molecular, como alcoholes, ácidos grasos y glicolíteres⁽¹⁸⁾. Las espumas formadas a partir de éstas soluciones, muestran un máximo en una concentración característica, para espumas permanentes corresponde a la concentración micelar crítica.

Para cuantificar la espumabilidad de una espuma transitoria como propiedad característica de una solución, Bikerman propuso en 1938 como unidad de espumabilidad la relación entre el volumen promedio estacionario de espuma, V , formado en condiciones dinámicas con un flujo volumétrico F de gas inyectado a la solución. Los primeros reportes del comportamiento de espumas para sistemas binarios representados al interior de diagramas de fase fueron representados por Ross y Nishioka⁽⁴⁷⁾.

Existen también métodos estáticos para determinar la espumabilidad de una espuma transitoria, por ejemplo: vía fotografías, sensores tipo fibras ópticas, mediciones de la presión sobre la espuma formada y por reflexión-transmisión de la luz⁽⁴⁵⁾.

El trabajo necesario para producir una espuma es proporcional a la tensión superficial multiplicada por el cambio de área, tal que el comportamiento de la tensión superficial en mezclas binarias y multicomponente constituye una herramienta útil para evaluar las propiedades de la espuma, entre menor sea la tensión superficial, mayor será el volumen de espuma bajo el mismo trabajo mecánico, sin embargo, la formación de espuma es una función de la razón de decremento de la tensión superficial, que en el caso de espumas transitorias, depende de la concentración.

Las espumas formadas a base de proteínas, ácidos grasos de cadenas largas, pueden presentar un intervalo de vida de minutos a horas. Generalmente la vida de éstas espumas se incrementa con la adición del componente con actividad superficial. En estos sistemas el tiempo de adelgazamiento de la película es relativamente corto comparado con el tiempo de vida de la espuma y la estabilidad es controlada por un balance de fuerzas interfaciales, el cual equilibra a las películas después de que el líquido drena entre lamelas. Estas espumas, después de suspender el flujo de gas o la agitación, no se abaten y en ausencia de perturbaciones externas como evaporación, vibración, gradientes de temperatura y difusión del gas, pueden permanecer estables indefinidamente. Las espumas líquidas en sistemas acuosos están constituidas generalmente por aire y un bajo porcentaje de líquido, aproximadamente un 1% en peso de la solución por tensoactivos y otros aditivos como alcoholes y polímeros⁽¹⁸⁾.

En una columna de espuma el colapso ocurre en la capa superior de la columna, la duración de las películas de líquido de la parte superior de la espuma y su habilidad para inducir fuerzas viscoelásticas que amortigüen todas las condiciones (propiedades superficiales dinámicas de equilibrio) determina la estabilidad de la espuma total. Otros factores que afectan la formación y estabilidad de una espuma son la fracción del volumen de gas, la solubilidad del gas en la fase líquida, la temperatura, la presión ambiente, así como las propiedades interfaciales relacionadas con la concentración.

Las espumas líquidas poseen estructuras características y propiedades específicas en el caso de las espumas transitorias, una de las propiedades más estudiadas es su espumabilidad, o la tendencia de un líquido para formar y mantener una espuma. Una espuma persistente tiene un tiempo de vida largo, su espumabilidad puede determinarse tanto con su habilidad para formar espumas, como con su estabilidad. La habilidad se asocia comúnmente con el volumen máximo generado de espuma para un determinado tiempo o con la pendiente del volumen de espuma-flujo de gas. La estabilidad se ha determinado con numerosos métodos y equipos como el tiempo de vida de burbujas sencillas y el tiempo de colapso de la espuma luego de formarla, la relación entre la altura de la espuma y el flujo de aire inyectado, o la altura de la espuma que se mantiene luego de cinco segundos de formación⁽³⁵⁾. Cualquiera que sea el caso, el volumen formado depende del método de formación y la altura temporal que responde a un equilibrio estacionario entre la velocidad de formación (habilidad) y colapso (estabilidad).

1.3 Espumas de Poliuretano

Una de las ramas de la industria de los plásticos que mayor auge tecnológico ha tenido en los últimos años es el de las espumas de poliuretano, que ha venido desplazando paulatinamente del mercado mundial por razones de precio y comodidad a materiales que tradicionalmente han sido usados como acojinamientos, aislantes térmicos, acústicos y para la construcción. Estos materiales surgieron como un sustituto de la espuma de látex y de algunos materiales (algodón, resortes), que se utilizaban en la industria fabricante de muebles⁽⁸⁾. El número de aplicaciones se ha incrementado debido a su gran versatilidad y propiedades mecánicas. La tecnología de poliuretanos está en continuo desarrollo y nuevos procesos haciendo las espumas de poliuretano cada vez más competitivas con respecto a otros polímeros^(37,42). En la actualidad las espumas de poliuretano pueden diseñarse (dependiendo del proceso y las materias primas), flexibles, semirígidas o rígidas, pueden tener densidades muy distintas y prácticamente se les puede adaptar a cualquier dureza requerida, donde se pueden controlar propiedades como la resistencia a la tensión o al desgarre o espumas prácticamente indeformables aún después de un uso prolongado^(44,49).

El desarrollo de poliuretanos está estrechamente relacionado con nuevas tecnologías en producción de polioles e isocianatos. En el año 1849, (Wurtz), se sintetizaron los primeros isocianatos alifáticos y se estudiaron sus reacciones con alcoholes y aminas, éstas reacciones han derivado en diversas aplicaciones en la actualidad por su importancia comercial, en los años siguientes se investigaron diferentes mecanismos de reacción y se sintetizaron nuevos isocianatos. En 1937, Otto Bayer sintetizó materiales con propiedades que los hacían de interés en el área de plásticos y fibras especialmente como sustitutos de cuerdas y cepillos. Fue desarrollada la reacción de polimerización fundamental entre diisocianatos y

alcoholes para producir polímeros de alto peso molecular en Alemania por la empresa “I.G. Farben Industrie”. Durante la segunda guerra mundial, cuando las resinas y fibras naturales estaban escasas en Alemania, se ampliaron las investigaciones en el campo de los poliuretanos. En 1952 fueron introducidos en Estados Unidos y Canadá sistemas para la elaboración de espumas flexibles con polioles poliésteres, que producían en la espuma características como alta dureza y baja densidad, sin embargo éstas espumas, aunque apropiadas y económicas para algunas aplicaciones resultaban costosas, por lo que la investigación se orientó hacia la búsqueda de materias primas más económicas⁽²⁵⁾.

En 1957 se inicia la producción de espumas de poliuretano derivadas de polioles poliésteres, que ofrecían características mejoradas de acojinamiento y durabilidad desplazando el uso de espumas flexibles de poliéster. A partir de 1958, se inició el uso de catalizadores organometálicos (estaño) y tensoactivos (polisiloxanos) como agentes estabilizadores, con lo que a su vez se desarrollaron tecnologías para mejorar procesos continuos y discontinuos así como equipos en plantas de producción. Las espumas de poliuretano son aglomeraciones tridimensionales de gas separadas una de otras por películas delgadas de un medio sólido, estructuras que forman espacios constituidos por polímero, éste tipo de espumas son caracterizadas por una amplia área superficial y unidades estructurales variables en cuanto a tamaño y geometría⁽²⁶⁾.

1.4 Termodinámica de superficies

1.4.1 Tensión Superficial

La tensión superficial es el resultado de fuerzas de atracción intermoleculares en la superficie, éstas fuerzas provocan una fuerza perpendicular a la superficie dirigidas hacia el seno del líquido. La tensión superficial (σ) se define como la energía necesaria para expandir una superficie en una unidad de área (A). Para incrementar la superficie se tendrían que trasladar moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie, por lo que se requiere hacer un trabajo. El trabajo necesario (W) para generar más superficie es proporcional a la superficie creada₍₂₎.

$$dW = \sigma dA \quad [1.1]$$

La tensión superficial varía de un líquido a otro, depende principalmente de las fuerzas atractivas entre sus moléculas, aquellos con fuerzas intermoleculares pequeñas tendrán una baja tensión superficial. La tensión superficial se expresa en unidades mN/m o ergios/cm². Un aspecto importante respecto a las fuerzas intermoleculares se ve reflejado en sus respectivos puntos de ebullición y sus presiones de vapor, los líquidos con fuerzas intermoleculares mayores tienen puntos de ebullición y tensiones superficiales más elevadas, generalmente se cumplen estas características aunque existen excepciones₍₂₎.

Es posible aplicar trabajo a un sistema multicomponente con dos fases y dividido por una superficie, como resultado las funciones de estado cambiarán. Las expresiones para los potenciales termodinámicos son;

.

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [1.2]$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [1.3]$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [1.4]$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad [1.5]$$

El cambio de la energía debido a modificaciones en la composición lo considera el término $\mu_i dn_i$ donde μ_i es el potencial químico del componente i . Con la presencia de una superficie plana, la condición de equilibrio requiere que la temperatura, la presión y los potenciales químicos sean idénticos en todo el sistema. La energía libre de Gibbs se puede emplear para demostrar que en el equilibrio es el mismo en todas las fases.

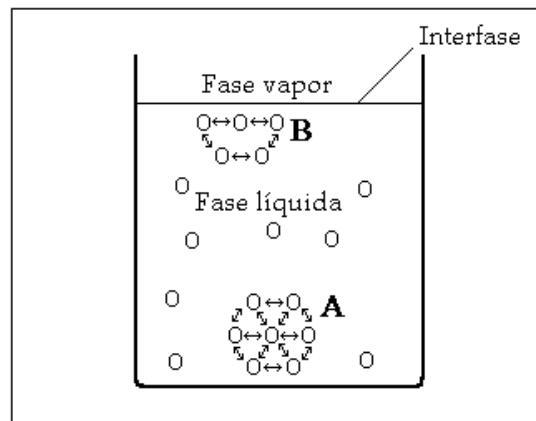


Figura 1.2 Interacciones moleculares en el interior y la superficie de un líquido.

Al utilizar una de las ecuaciones fundamentales, en donde G es la energía libre de Gibbs del sistema, con T y P constantes y para un número n de moles fijos del sistema, la ecuación [1.4] se expresa de la siguiente manera:

$$\sigma = (\partial G / \partial A)_{T,P,n} \quad [1.6]$$

La contracción de la superficie ($-\delta A$) provoca que δG disminuya, δG sería negativo, la superficie se contrae, σ es positivo. El valor que se obtiene corresponde al estado de menor energía para el sistema, bulto y superficie.

1.4.2 Presión Superficial

El decremento en la tensión superficial de un líquido se debe a la fuerza por unidad de área de una monocapa en expansión que tiene una oposición a la contracción normal de la interfase libre. La presión superficial π está definida como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro σ^o menos la tensión superficial de mezcla σ :

$$\pi = \sigma^o - \sigma \quad [1.7]$$

al diferenciar la ecuación [1.7]:

$$-d\sigma = d\pi \quad [1.8]$$

1.4.3 Ecuación de Adsorción de Gibbs

En sistemas de más de un componente las concentraciones de sustancias en la interfase difieren a las concentraciones en el seno de las fases volumétricas⁽²⁾. Considerando la zona interfacial entre dos fases fluidas α , β y una superficie, la energía interna se expresa como;

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad [1.9]$$

donde U, S, V, A, n_i son las variables extensivas y T, P, σ y μ_i son las variables intensivas. Los términos de los dos trabajos PdV y σdA tienen signos opuestos,

esto se puede observar que un gas al expandirse ($dV > 0$) y una superficie líquida tiende a contraerse ($dA < 0$). Al integrar la ecuación [1.9] se obtiene:

$$U = TS - PV + \sigma A + \sum \mu_i n_i \quad [1.10]$$

La diferencial total de la ecuación anterior menos la ecuación [1.9] conduce a la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + Ad\sigma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad [1.11]$$

La ecuación anterior puede ser escrita para cada fase separadamente:

$$S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum n_i^\alpha d\mu_i^\alpha = 0 \quad [1.12]$$

$$S^\beta dT - V^\beta dP + \sum n_i^\beta d\mu_i^\beta = 0 \quad [1.13]$$

Al restar las ecuaciones [1.12] y [1.13] de la ecuación [1.9] y utilizando la condición de equilibrio $d\mu_i = d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta$ se llega a :

$$(S - S^\alpha - S^\beta)dT - (V - V^\alpha - V^\beta)dP + Ad\sigma + \sum (n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta)d\mu_i = 0 \quad [1.14]$$

En la superficie las siguientes propiedades quedan definidas como:

$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \quad [1.15]$$

$$V^\sigma = V - V^\alpha - V^\beta \quad [1.16]$$

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \quad [1.17]$$

De esta forma, la ecuación [1.11] se expresa de la siguiente manera:

$$Ad\sigma + S^\sigma dT - V^\sigma dP + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad [1.18]$$

que a presión y temperatura constante da como resultado la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$-d\sigma = \sum(n_i^\sigma/A)d\mu_i = \sum\Gamma_i d\mu_i \quad [1.19]$$

Donde:

$$\Gamma = n_i^\sigma/A \quad [1.20]$$

Para un sistema de dos componentes la ecuación [1.19] es expresada de la siguiente manera:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad [1.21]$$

La tensión superficial puede expresarse como presión superficial en la forma;

$$d\pi = -d\sigma \quad [1.22]$$

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad [1.23]$$

Bajo la convención de Gibbs, en la región diluida $\Gamma_1 \approx 0$, y al omitir los subíndices, se obtiene:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad [1.24]$$

Al hacer uso de la definición del potencial químico ideal, donde x es la fracción mol del soluto:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad [1.25]$$

y su diferencial;

$$d\mu = RT d \ln x \quad [1.26]$$

al sustituir la ecuación [1.26] en la [1.24] la ecuación de adsorción de Gibbs para soluciones ideales diluidas toma la siguiente forma:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad [1.27]$$

Dividiendo la ecuación [1.27] entre Γ_s resultado de la región de saturación (región donde se ha adsorbido la máxima cantidad de soluto)

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{1}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad [1.28]$$

Donde Γ/Γ_s es la fracción de espacios ocupados definido como θ ;

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad [1.29]$$

la ecuación [1.28] puede quedar expresada de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad [1.30]$$

1.4.4 Tensoactivos

El conocimiento de la estructura de los Tensoactivos permiten clasificarlos de acuerdo a cada uso y aplicación, en el caso de la industria del poliuretano se requieren tensoactivos que no reaccionen en una mezcla multicomponente (no iónicos). Tensoactivos se define como aquellos materiales que tienen actividad superficial. La actividad superficial de un soluto es definida como la habilidad

para reducir la tensión superficial; propiedad que se debe a la estructura anfifílica, conformada por una cadena hidrocarbonada y un grupo polar. La fracción hidrocarbonada es poco soluble en agua, por lo que se le llama hidrofóbica. La repulsión entre la porción hidrofóbica y el agua provoca que el tensoactivo migre del bulto (o seno de la solución) a la superficie. Muchos de los solutos con actividad superficial utilizados como detergentes, emulsificantes, dispersantes, humectantes y espumantes, están compuestos por componentes hidrofílicos y lipofílicos, la parte hidrofílica es afín al agua y la parte lipofílica es afín al aceite. Los tensoactivos se clasifican en aniónicos, catiónicos o no iónicos dependiendo la carga que tenga la parte con actividad superficial. Los tensoactivos aniónicos se disocian en un anfifilo con cabeza hidrofílica cargada negativamente, los tensoactivos catiónicos se disocian en anfifilos positivamente cargados, los tensoactivos no iónicos no se disocian. La parte hidrofílica de los tensoactivos solubles como son jabones y detergentes es de tipo iónico. Los iones con afinidad al agua, debido a su atracción hacia los dipolos del agua pueden arrastrar a la solución cadenas de hidrocarburo.

1.4.5 Concentración Micelar Crítica

En el presente trabajo, la concentración micelar crítica se utiliza como un parámetro para establecer la región de máxima estabilidad en una espuma. Las soluciones de tensoactivos tienen propiedades físicas poco comunes, existen asociaciones espontáneas para dar como resultado la formación de agregados coloidales de los iones del tensoactivo con las cadenas de hidrocarburo hacia adentro y los grupos hidrofílicos hacia fuera en contacto con el medio acuoso, éstos agregados de moléculas son llamados micelas₍₂₎.

La evidencia experimental de la presencia de micelas es obtenida de la medición de ciertas propiedades en las soluciones, algunos ejemplos son, tensión

superficial, presión osmótica, dispersión luminosa, velocidad del sonido, disminución en la presión de vapor o incremento en el punto de ebullición. La concentración en la cual la formación de micelas es apreciable se denomina concentración micelar crítica CMC, y es a ésta concentración donde ocurren cambios drásticos en ciertas propiedades.

1.4.6 Isoterma de Adsorción de Langmuir

La isoterma de adsorción de Gibbs permite la transformación de una isoterma a una ecuación de estado de superficie en este caso la isoterma de Langmuir. En la ecuación de adsorción de Langmuir, la adsorción es monomolecular, no existen interacciones entre los adsorbatos en la superficie, los sitios de adsorción son igualmente probables y la adsorción está localizada en sitios específicos₍₂₎.

De acuerdo a la siguientes ecuaciones;

Velocidad de adsorción

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)x \quad [1.31]$$

Velocidad de desorción

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad [1.32]$$

En el equilibrio;

$$V_{ads} = V_{des} \quad [1.33]$$

$$K_{ads}(1 - \theta)x = K_{des}\theta \quad [1.34]$$

En donde θ representa la fracción de espacios ocupados en la superficie, $1 - \theta$ son los espacios libres y K_{ads} y K_{des} son las constantes de proporcionalidad para la adsorción y para la desorción respectivamente.

$$\left(\frac{K_{ads}}{K_{des}} \right) x = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad [1.35]$$

$$\beta = \left(\frac{K_{ads}}{K_{des}} \right) \quad [1.36]$$

$$\beta x = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad [1.37]$$

Las constantes de adsorción y desorción están relacionadas en la variable $\beta = K_{ads}/K_{des}$ por lo que β cuantifica la capacidad del soluto de permanecer en el seno del líquido. Dado que la tendencia del soluto a establecerse en la superficie provoca que la velocidad de adsorción sea mayor que la de desorción, en consecuencia β tendría un valor mayor a 1. Los solutos con tendencia a permanecer en el seno del líquido tienen una mayor velocidad de desorción, con β menor a 1.

De donde se obtiene la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta x}{(1 + \beta x)} \quad [1.38]$$

Al acoplarse la isoterma de Langmuir con la ecuación de adsorción de Gibbs [1.30] resulta en una función que relaciona la presión de superficie con la concentración y los parámetros de Langmuir, esto es, una ecuación de estado de la superficie que establece la dependencia de las variables de la interfase con las del seno del líquido:

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{(1 + \beta x)} \quad [1.39]$$

La integral definida de [1.39] es:

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta dx}{(1 + \beta x)} \quad [1.40]$$

De donde se obtiene la ecuación de estado de Langmuir en función de la presión superficial y de la fracción mol:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad [1.41]$$

1.4.7 Tensión Superficial Dinámica

En el momento de la creación de una nueva superficie, a partir del valor inicial de tensión superficial del disolvente que corresponde al valor máximo en la mezcla, los valores de tensión superficial disminuyen y los de presión superficial aumentan desde el momento que la interfase aparece y concluye cuando la tensión superficial no cambia. Indica que el sistema está en condiciones de equilibrio. El decremento en tensión superficial en función del tiempo, puede ser expresado mediante presión superficial dinámica, en este caso la presión superficial a tiempo cero es cero y con el transcurso del tiempo aumenta hasta encontrar condiciones de equilibrio⁽⁵⁴⁾.

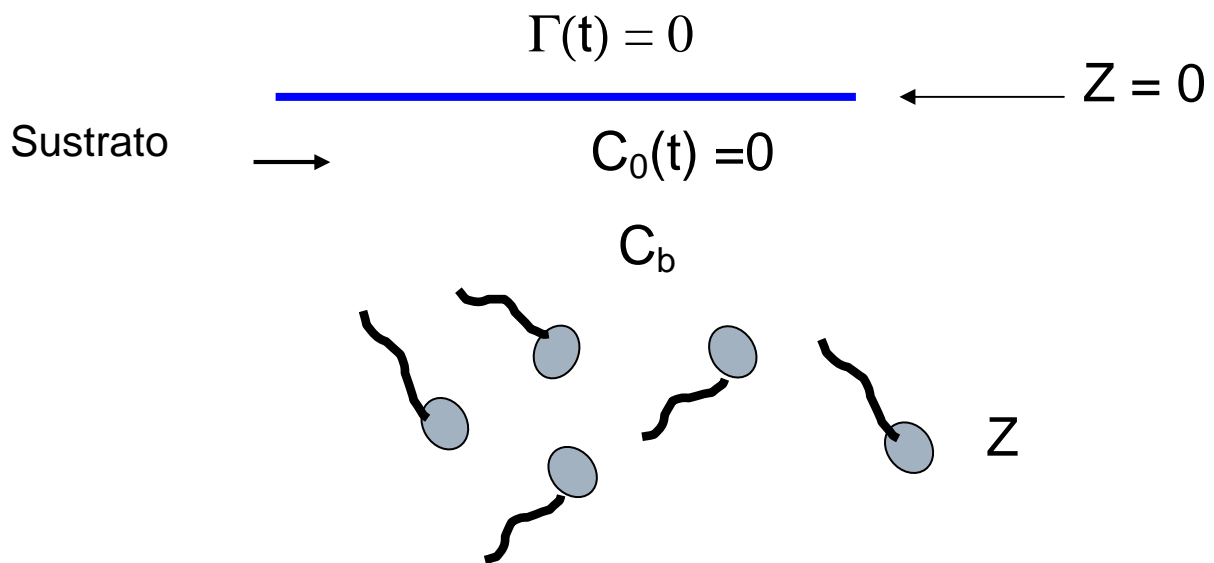


Figura 1.3 Distribución del tensoactivo en la superficie recién creada.

La difusión es uno de los posibles mecanismos que controla el proceso dinámico en la superficie. Si ésta hipótesis es correcta el proceso de difusión puede ser expresado utilizando la Ley de Fick ⁽⁵⁴⁾, cuya solución a tiempos cortos puede ser acoplada a una ecuación de estado de superficie⁽³⁶⁾. La difusión ocurre de la solución a la superficie adyacente llamado sustrato, a partir del cual se presenta

un gradiente de concentración entre el bulto y la superficie recientemente formada. La difusión concluye cuando las moléculas alcanzan la región del sustrato, de ésta manera tendrán una especial dirección hacia la superficie a través de un mecanismo de adsorción. Existen tres diferentes comportamientos dinámicos que dependen de mecanismos de difusión y adsorción. 1) Durante todo el proceso que disminuye la tensión el mecanismo de difusión es el que controla, 2) durante todo el proceso que disminuye la tensión superficial el mecanismo de adsorción es el que controla y 3) durante parte del proceso, el mecanismo de difusión es el que controla₍₂₁₎.

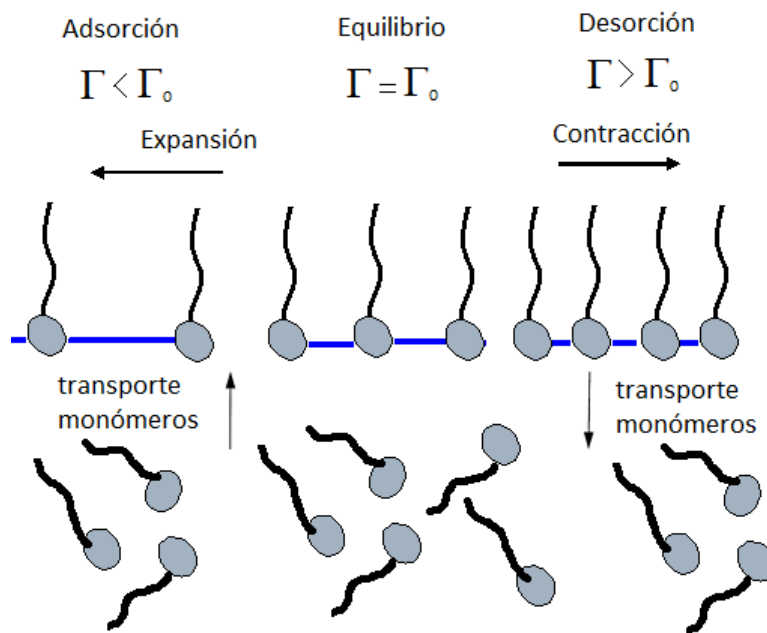


Figura 1.4 Etapas de difusión y adsorción del tensoactivo

Si la difusión es el proceso controlante, la adsorción debe ser mas rápida que la difusión, una vez que las moléculas de tensoactivo se dirigen a través del bulto, en dirección preferencial hacia la superficie, con la tendencia a establecer un equilibrio termodinámico entre ambas regiones. Para probar ésta hipótesis es

necesario construir una curva de equilibrio así como condiciones iniciales y finales; proceso gobernado por la segunda Ley de Fick expresado por una ecuación diferencial de segundo orden.

Segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad [1.42]$$

Para resolver la ecuación diferencial de la Ley de Fick, se puede plantear inicialmente como un problema de difusión en un medio infinito en una sola dirección;

Al considerar un intervalo en z;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad 0 < z < \infty \quad [1.43]$$

Donde C es la concentración del soluto, D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo y z es la distancia. En el sistema se considera un equilibrio termodinámico entre sustrato y superficie, puede ser descrito construyendo una curva de equilibrio y una ecuación de estado de superficie utilizando la ecuación de Adsorción de Gibbs_(33,34). La solución de la ecuación [1.42] en condiciones a la frontera resulta en la ecuación obtenida por Tordai y Ward para tiempos cortos:

$$\Gamma(t) = 2Cb \sqrt{\left(\frac{Dt}{\Pi}\right)} \quad [1.44]$$

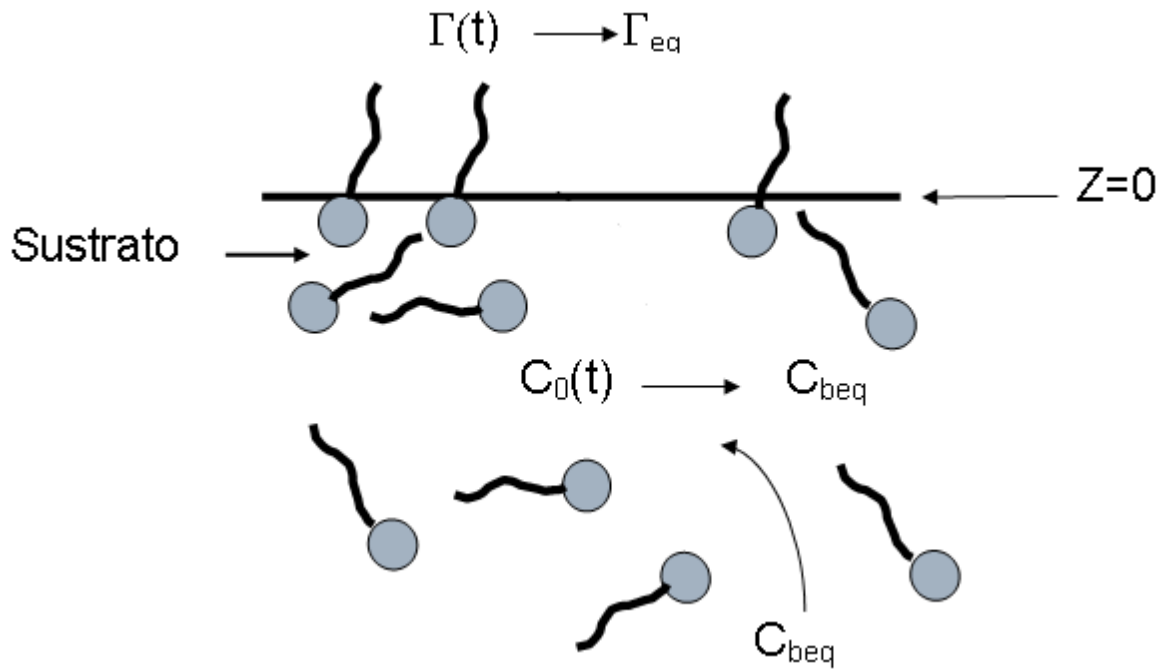


Figura 1.5 Difusión y adsorción de tensoactivo en la interfase

donde $\Gamma(t)$ es la concentración en la superficie (mol/cm^2) en función del tiempo, C_b es la concentración en el bulto, Π es 3.1416 y “t” es el tiempo_(36,54). Ésta ecuación describe la variación de la concentración en la superficie en función del tiempo, involucrando el fenómeno de difusión para tiempos cortos. Para una superficie diluida, la ecuación de gas ideal;

$$\pi(t)A(t) = RT \quad [1.45]$$

$A(t)$ es el área superficial dinámica por molécula;

$$\Gamma(t) = \frac{\pi(t)}{RT} \quad [1.46]$$

$$A(t) = \frac{1}{\Gamma(t)} \quad [1.47]$$

De las ecuaciones anteriores se expresa en función de la presión superficial dinámica;

$$\pi(t) = 2RT \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} C_b t^{1/2} \quad [1.48]$$

CAPÍTULO 2

ESPUMAS

2.1 Efecto Marangoni

En las espumas, la cantidad de material adsorbido en la interfase líquido-gas y los cambios de elasticidad se presentan por efectos Gibbs y Marangoni. El efecto Marangoni corresponde al cambio en tensión superficial con respecto al tiempo. La energía superficial tiende a un mínimo por lo que la interfase entre los dos líquidos adopta formas que hagan esto posible a lo largo de las superficies de tensión mínima. La estabilidad de la espuma durante su formación y crecimiento es función de estructura y efectos del tensoactivo, temperatura, composición, presión, flujo de gas y viscosidad. Con el continuo crecimiento de las celdas, una cantidad de material es drenado y se presenta el adelgazamiento de las paredes, se forman espacios entre las celdas que se conocen como bordes de Plateau⁽³⁵⁾.

2.2 Elasticidad de Gibbs

El área de las películas líquidas al ser sometidas a perturbaciones mecánicas o fluctuaciones térmicas se ven incrementadas, por lo que se produce un adelgazamiento en la película y un incremento local en la tensión superficial debido a la disminución del número de moléculas de anfifilo adsorbidas en la interfase. El cambio en la tensión superficial provoca que el líquido fluya de áreas de baja tensión superficial para frenar el drenaje hidrodinámico y restablecer el espesor de película. Las moléculas de anfifilo se adsorberán y difundirán en la superficie recién formada para restaurar el equilibrio. La elasticidad de Gibbs se define como el cambio de la tensión superficial en relación al logaritmo del área

asociada. Esta expresión mide la variación de la tensión superficial con la expansión o contracción de área, sin considerar la existencia de gradientes de concentración dentro del sistema y descartando efectos cinéticos como la velocidad de adsorción y de difusión del componente en la interfase líquido-gas⁽²⁾.

Al extender una película, la concentración de anfifilo disminuye y la tensión superficial en la región extendida aumenta; la superficie tiende a contraerse para disminuir la tensión superficial y restablecer el equilibrio. En películas de líquidos puros la tensión superficial permanece constante cuando las películas se expanden o se contraen; no se presenta elasticidad. Este fenómeno se puede explicar a través de la ecuación de Young-Laplace en su versión esférica.

El análisis básico de la dinámica de la formación de espumas comenzó con los trabajos de Young y Laplace a inicios del siglo diecinueve. En 1873, Plateau realizó importantes contribuciones al observar los bordes de una espuma y su curvatura convexa debido a una diferencia de presión entre celdas adyacentes. En 1938, Bikerman estableció la unidad de espumabilidad para una espuma transitoria, la capacidad de formación de una espuma es una propiedad característica de un líquido e independiente del aparato y procedimiento utilizado⁽³⁵⁾.

2.3 Predicción de la estabilidad de espumas

La predicción de las propiedades de la espuma se ha reportado con modelos de crecimiento y drenado de la espuma por variaciones en los flujos de gas comparando la velocidad del aire con la succión capilar, así como el efecto de la formación de espuma en la geometría y el comportamiento del drenado, coalescencia y colapso de espumas. La espumabilidad transitoria y permanente se

puede presentar relacionándola con el módulo de elasticidad de Gibbs₍₉₎. Cuando las películas son sujetas a fluctuaciones mecánicas o térmicas que incrementan el área superficial, se produce un adelgazamiento de la película y un incremento local en la tensión superficial debido a la disminución del número de moléculas de anfifilo por unidad de área adsorbidas en la interfase. Este cambio en la tensión superficial provoca que el líquido fluya de áreas de baja tensión superficial hacia áreas de alta tensión superficial para frenar el drenaje hidrodinámico y restablecer el grosor de la película. Las moléculas de anfifilo se adsorberán y difundirán en la nueva superficie para restaurar el equilibrio local₍₉₎.

Cuando una película se extiende, la concentración de anfifilo decrece y la tensión superficial en la región extendida aumenta; como resultado la región tiende a contraerse para disminuir la tensión superficial y restablecer el equilibrio₍₅₀₎, éste fenómeno se puede explicar a partir de la ecuación de Young-Laplace para geometría esférica;

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad [2.1]$$

Donde σ es la tensión superficial, R es el radio de la esfera y ΔP es la diferencia entre las presiones interna y externa de la esfera. Considérese una expansión o compresión de una superficie esférica, con un incremento o decremento en el radio de curvatura de magnitud dR , entonces el cambio en ΔP se obtiene a partir de la ecuación [2.1] como:

$$\frac{d\Delta P}{dR} = \frac{2d\sigma}{RdR} - \frac{2\sigma}{R^2} \quad [2.2]$$

Cuando el radio de curvatura aumenta, la diferencial de presión disminuye, existe una relación inversa entre éstas variables, en consecuencia;

$$\frac{d\Delta P}{dR} \leq 0 \quad [2.3]$$

Al sustituir la ecuación [2.3] en la [2.2] se obtiene;

$$\frac{1}{R} \frac{d\sigma}{dR} - \frac{\sigma}{R^2} \leq 0 \quad [2.4]$$

Reordenando;

$$\frac{d\sigma}{dR} \leq \frac{\sigma}{R} \quad [2.5]$$

$$\frac{d\sigma}{d \ln R} \leq \sigma \quad [2.6]$$

El lado izquierdo de la ecuación [2.6] corresponde por definición al modulo de elasticidad de Gibbs, ϵ .

$$\epsilon = \frac{d\sigma}{d \ln R} \quad [2.7]$$

Al sustituir el área de superficie asociada a una lamela (a) de radio de curvatura R se obtiene el módulo de elasticidad de Gibbs, el cual puede escribirse en términos del área asociada :

$$\epsilon = \frac{2d\sigma}{d \ln a} \quad [2.8]$$

Esta ecuación mide la variación de la tensión superficial con la expansión o contracción de área, sin considerar la existencia de gradientes de concentración dentro del sistema y descartando efectos cinéticos como la velocidad de adsorción y de difusión del componente en la interfase líquido-gas₍₁₁₎. Sólo películas obtenidas de soluciones de anfifilos pueden presentar este comportamiento y por lo tanto producir espuma. Como consecuencia un líquido puro no puede espumar, ya que no existe cambio entre la tensión superficial al expandir o contraer el área.

Al aumentar la elasticidad de Gibbs, la resistencia de la lamela aumenta y por lo tanto, la espuma es más estable. La elasticidad de Gibbs de la lamela, se puede expresar en términos de la variación de la concentración superficial Γ (concentración en exceso en la superficie en mol por centímetro cuadrado; el inverso del área) en función de la tensión superficial de la solución. La elasticidad de Gibbs mide el cambio de la tensión superficial con la expansión de área superficial en un estado de equilibrio, se puede obtener mediante isothermas de adsorción (Gibbs) o ecuaciones de estado (ecuación de estado ideal bidimensional) (2). En soluciones diluidas, el cambio de la tensión superficial es pequeño, no diferirá mucho de la del disolvente puro; cuando la burbuja se expanda y la lamela se adelgace habrá una difusión limitada del anfifilo desde el seno del líquido hacia la lamela, como consecuencia ésta se seguirá adelgazando hasta romperse de modo que se tendrá una espumación pobre. En soluciones muy concentradas, la diferencia de tensión superficial será restaurada rápidamente por el abastecimiento de anfifilo₍₁₈₎. El cual se difundirá en la superficie expandida, pero dicha restauración se hará cuando la lamela esté adelgazada y como éste fenómeno es muy rápido no permitirá que ésta vuelva a estabilizarse como estaba en un principio, por lo que seguirá adelgazándose hasta romperse, teniendo en éste caso también una espumación pobre.

La presión superficial, definida en el capítulo 1 como una energía relativa que cuantifica el decremento energético de la superficie con respecto al soluto puro y expresada como la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la tensión superficial de la mezcla soluto-solvente a cualquier composición; $\pi = \sigma^0 - \sigma$, donde σ^0 es la tensión superficial del solvente puro y σ es la tensión superficial de la mezcla. A partir del módulo de elasticidad de Gibbs, donde la presión superficial se puede expresar como;

$$d\sigma = -d\pi \quad [2.9]$$

Si se intercambia el área asociada por el área específica o área por mol y ésta a su vez por Γ , parámetro definido como el área de superficie por mol de soluto, y se aplica el logaritmo a ambos lados de la ecuación;

$$\ln A = -\ln \Gamma \quad [2.10]$$

El módulo de elasticidad de Gibbs toma la forma;

$$\varepsilon = 2 \frac{d\pi}{d \ln \Gamma} \quad [2.11]$$

La ecuación 2.11 expresada en términos de la fracción de espacios cubiertos θ , definida como $\theta = \Gamma / \Gamma_{máx}$, ($\Gamma_{máx}$ es la concentración máxima o de superficie) es :

$$\varepsilon = 2 \frac{d\pi}{d \ln \theta} \quad [2.12]$$

En términos de las derivadas correspondientes respecto a x , las cuales pueden ser evaluadas a partir de datos experimentales se obtiene;

$$\varepsilon = 2\theta \frac{d\pi / d \ln x}{d\theta / d \ln x} \quad [2.13]$$

La elasticidad de Gibbs entonces puede expresarse por el cambio entre la variación de presión superficial y la fracción de espacios cubiertos, en función de la concentración de bulo₍₃₁₎. Sea la ecuación de adsorción de Gibbs que permite determinar las concentraciones superficiales del soluto Γ en todo el intervalo de

composición a partir de los datos de σ o π en función de la composición o el logaritmo en turno;

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln x} \quad [2.14]$$

Donde Γ está en moles/cm², π en Erg/cm² y temperatura en K.

La ecuación de adsorción de Gibbs [2.14] en términos de la fracción de espacios cubiertos es;

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{1}{\Gamma_{\max} RT} \frac{d\pi}{d \ln x} \quad [2.15]$$

Al derivar la ecuación [2.15] con respecto a la fracción mol; se establece una correspondencia entre la fracción de espacios ocupados y la segunda derivada de la presión superficial con respecto a x

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{x}{\Gamma_{\max} RT} \frac{d^2\pi}{dx^2} + \frac{1}{\Gamma_{\max} RT} \frac{d\pi}{dx} \quad [2.16]$$

Sustituyendo las ecuaciones [2.15] y [2.16] en la ecuación [2.13] se obtiene el módulo de elasticidad de Gibbs expresado en función de la primera y segunda derivada de la presión superficial con respecto a la fracción mol:

$$\varepsilon = 2x \frac{\left(\frac{d\pi}{dx}\right)^2}{x\left(\frac{d^2\pi}{dx^2}\right) + \left(\frac{d\pi}{dx}\right)} \quad [2.17]$$

Al acoplar las ecuaciones [2.13] y [2.15] se obtiene el módulo de elasticidad de Gibbs expresado en términos de la variación de la presión superficial con respecto al logaritmo de la concentración;

$$\varepsilon = 2 \frac{\left(\frac{d\pi}{d \ln x}\right)^2}{\left(\frac{d^2\pi}{d \ln x^2}\right)} \quad [2.18]$$

La elasticidad en función de la primera y segunda derivada del logaritmo de la presión superficial con respecto al logaritmo de la composición, permite establecer una relación directa de la ecuación de adsorción de Gibbs y la concentración de solución al equilibrio. La información contenida en el módulo de elasticidad constituye una herramienta esencial para describir la estabilidad de la espuma bajo el principio de equilibrio local entre la concentración de bulto y de superficie. La composición y la presión superficial se obtienen experimentalmente, información que permite predecir la elasticidad, entendida como espumabilidad₍₉₎. Las tres regiones que describen el comportamiento de la presión superficial en función del logaritmo de la concentración, mantienen relación con el comportamiento de la espumabilidad y presentan las mismas regiones. La primera región está descrita por un continuo aumento de la espumabilidad conforme aumenta la concentración de solución ($\ln x$) y en relación con la ecuación de

adsorción de Gibbs (primera derivada) hay un aumento en la concentración de superficie Γ :

$$\frac{d\pi}{d \ln x} > 0 \quad \frac{d^2\pi}{d \ln x^2} > 0 \quad [2.19]$$

En la segunda región, la derivada tiende a un máximo, lo mismo que Γ tiende a $\Gamma_{\text{máx}}$ y la segunda derivada tiende a cero. Así que de acuerdo a la ecuación [2.19] la elasticidad diverge.

$$\frac{d\pi}{d \ln x} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \text{máx} \frac{d^2\pi}{d \ln x^2} \rightarrow 0 \quad [2.20]$$

Después de la concentración micelar crítica, la presión superficial se mantiene constante y Γ corresponde a la concentración de superficie de saturación, por lo tanto la elasticidad disminuye y tiende a cero para espumas transitorias:

$$\frac{d\pi}{d \ln x} \rightarrow \text{máx} \frac{d^2\pi}{d \ln x^2} \approx 0 \quad [2.21]$$

En la tercer región, la presión superficial se mantiene constante con respecto al logaritmo de la concentración, por lo tanto la primera y segunda derivadas de la presión superficial con respecto al logaritmo de la concentración son cero.

Las espumas permanentes presentan máxima espumabilidad en la concentración micelar crítica. El significado de la observación empírica de M. Rosen, relacionado a la máxima altura en la espuma en una columna en la concentración micelar crítica es explicado a través de análisis termodinámico básico. La aproximación teórica relaciona la máxima altura de una espuma con factores como

la concentración de tensoactivo, concentración micelar crítica, tensión superficial, área superficial molar de la espuma. Los resultados teóricos concuerdan con los factores que afectan la altura inicial de espuma tal como es determinada por el método Ross-Miles₍₄₆₎. La contribución de Milton Rosen se observa en el caso de espumas transitorias como 2-butoxietanol-agua. En publicaciones previas₍₁₈₎, se reporta el comportamiento de la tensión superficial y capacidad de espumación de sistemas binarios butoxietanol-agua a diferentes temperaturas, donde la máxima espumación ocurre en la concentración micelar crítica a tres diferentes temperaturas, 4 , 25 y 48°C.

La isoterma de adsorción de Gibbs permite transformar una isoterma en una ecuación de estado superficial. De la isoterma de Langmuir y la ecuación de Gibbs se obtiene la ecuación presentada en el capítulo1;

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{1+\beta x} \quad x \leq x_{cmc} \quad [1.38]$$

En éste caso la integral permite obtener la expresión [1.41], ecuación de estado superficial;

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad x \leq x_{cmc} \quad [1.41]$$

El método propuesto para demostrar la máxima espumabilidad alrededor de la cmc, es a través del término $d\pi/d\ln x$, se resuelve con la derivada en la ecuación

[1.41], ecuación de estado superficial donde $x \leq x_{cmc}$. La primera derivada del numerador en el extremo derecho de la ecuación [2.13],

$$\varepsilon = 2\theta \frac{d\pi/d \ln x}{d\theta/d \ln x} \quad [2.13]$$

puede ser calculado de la ecuación de estado superficial y se expresa como;

$$\frac{d\pi}{d \ln x} = \Gamma_s RT \frac{\beta x}{1+\beta x} = \Gamma_s RT \theta \quad [2.22]$$

Para ser consistentes con la ecuación [2.22], la isoterma de adsorción debe ser modificada para obtener el término; $d\theta/d \ln x$, las ecuaciones fundamentales requeridas son desarrolladas para el caso del denominador en el extremo derecho de la ecuación [2.13], pueden ser calculados de la ecuación [1.38];

$$\frac{d\theta}{d \ln x} = \frac{\beta x}{1+\beta x} - \frac{\beta^2 x^2}{(1+\beta x)^2} \quad [2.23]$$

Donde;

$$\frac{\beta x}{1+\beta x} - \frac{\beta^2 x^2}{(1+\beta x)^2} = \theta - \theta^2 \quad [2.24]$$

$$\theta - \theta^2 = \theta(1 - \theta) \quad [2.25]$$

Sustituyendo las ecuaciones [2.22] y [2.23] en la ecuación [2.13], la dependencia del módulo de elasticidad de Gibbs de θ está dada por;

$$\epsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\theta}{1-\theta} \quad [2.26]$$

En la vecindad de la concentración micelar crítica, la elasticidad de Gibbs puede ser obtenida en condiciones a la frontera, en este caso;

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad [2.27]$$

$$\pi \rightarrow \pi_{cmc} \quad [2.28]$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad [2.29]$$

$$\theta \rightarrow 1 \quad [2.30]$$

donde π_{cmc} es el máximo o la presión de saturación de superficie y x_{cmc} es la fracción molar micelar crítica ; para $\theta \rightarrow 1$, $1-\theta$ se aproxima a cero, la elasticidad diverge (máxima espumabilidad) en la concentración micelar crítica como lo menciona M. Rosen en su aproximación empírica y experimental⁽⁴⁵⁾. Es importante mencionar que la elasticidad de Gibbs de la película es una medida directa de la espumabilidad a través de la ecuación [2.26].

En los últimos años se han desarrollado nuevos métodos para estudiar la espumabilidad y la estabilidad en espumas. El término espumabilidad introducido por Bikerman consiste en una corriente de gas constante a través de una solución que es medido en una columna estacionaria⁽²⁾. La espumabilidad se mide como el cociente entre el volumen de espuma y la rapidez del flujo de gas el cual debe ser seleccionado para mantener el equilibrio de adsorción entre las soluciones de tensoactivo y la formación de burbujas.

El colapso en una espuma procede no solamente en la superficie de la espuma, también sucede en el bulto, esto cambia la dispersidad a lo largo de la columna, así que el mecanismo más poderoso en la destrucción de la superficie de la espuma (responsable del volumen) es relacionado con el grado de dispersión el cual es muy diferente al que se tiene al inicio. Si la espuma inicialmente es monodispersa, el cambio en el grado de dispersión provoca la polidispersidad, lo cual vuelve al sistema más complejo₍₁₎. La espumabilidad y la estabilidad de espuma de soluciones de tensoactivos son dependientes principalmente de la composición química y propiedades de las moléculas de tensoactivo adsorbidas, influenciados por diversos factores como son la razón de adsorción de la solución a la interfase gas-líquido, la reología de la capa adsorbida, la difusión gaseosa dentro y fuera de las burbujas, la distribución del tamaño de burbujas, la tensión superficial del líquido, la viscosidad del líquido en el bulto, la presencia de electrolitos, la temperatura y la presión.

La estabilidad de la espuma es incrementada una vez que la viscosidad del bulto en la solución y la viscosidad en la superficie de la capa de tensoactivo en la interfase aire/agua se incrementan₍₃₁₎. La estabilidad de la espuma disminuye en la presencia de electrolitos, porque la repulsión eléctrica entre las moléculas de tensoactivo iónico en la interfase decrece₍₂₎.

Existe estratificación durante el adelgazamiento de películas líquidas formadas de soluciones micelares de tensoactivos aniónicos. El adelgazamiento ocurre debido a la remoción capa por capa de una estructura ordenada de capas micelares desde la película. El espesor de cada paso de adelgazamiento corresponde al diámetro de la micela. El gradiente del potencial químico de las micelas en la capa periférica causa paso a paso adelgazamiento.

La espumabilidad de una solución micelar es influenciada por el tiempo de vida promedio de las micelas. Si las micelas son estables, no pueden rápidamente proveer monómeros de tensoactivo a la superficie nueva creada, así la habilidad para hacer espuma sería pobre, pero si las micelas son relativamente inestables, su desintegración provee, los monómeros de tensoactivo que pueden rápidamente adsorber a la superficie nuevamente creada⁽⁹⁾. Existe otro efecto que se conoce como Maduración de Ostwald que consiste en que las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas debido a una mayor solubilidad de las más pequeñas y a la difusión molecular a través de la fase continua.

CAPÍTULO 3

CINÉTICA DE FORMACIÓN DE ESPUMA DE POLIURETANO FLEXIBLE

3.1 Generalidades.

La espuma de poliuretano se elabora mediante el mezclado de; isocianato, polioli, catalizadores, tensoactivos y componentes que contribuyen a la expansión de la espuma. Las propiedades finales de la espuma dependen de otros aditivos como son pigmentos, colorantes, sales orgánicas e inorgánicas⁽²⁶⁾. El conocimiento del comportamiento de la tensión superficial de los tensoactivos, (polidimetilsiloxanos diluidos en un polioli), permite obtener un mayor entendimiento sobre el crecimiento de la espuma en un sistema en reacción y del cual se obtiene un polímero. Los polidimetilsiloxanos que se emplean en las formulaciones de poliuretano tienen nula reactividad con cualquiera del resto de aditivos y reactivos en la espuma. Los polidimetilsiloxanos (PDMS) son tensoactivos que ayudan en la nucleación y en la estabilización de la espuma⁽³⁰⁾.

3.1.1 Reacción de obtención de poliuretano

El proceso de obtención de espuma de poliuretano está basado en la reacción del isocianato con grupos que contienen hidrógenos activos. Los isocianatos son compuestos que contienen uno o más grupos activos ($-N=C=O$) que reaccionarán con átomos de hidrógeno que son enlazados a átomos más electronegativos que el carbono (figura 3.1). La reactividad del grupo isocianato puede ser explicada considerando las posibles estructuras de resonancia.

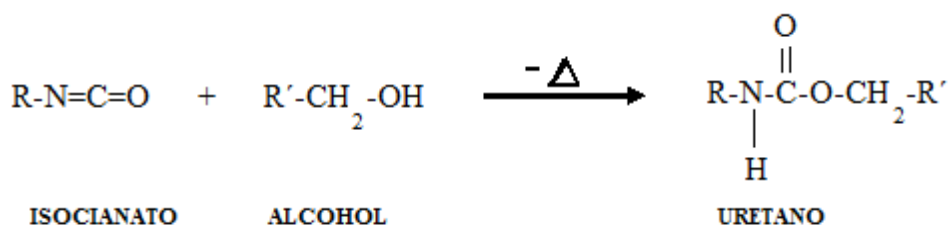


Figura 3.1 Reacción de obtención de uretano

La formulación básica de espuma de poliuretano contiene un polioliol, isocianato, tensoactivo y catalizadores. La preparación de una formulación básica de espuma de poliuretano, tiene por objetivo evaluar el comportamiento de los componentes principales que corresponden al sistema polioliol-tensoactivo, con los cuales se efectuaron las respectivas pruebas de espumabilidad_(26,56).

3.2 Obtención de espuma de poliuretano

Para generar una espuma, el polímero debe ser expandido a través de la formación de burbujas por medio de un gas. Una fuente conveniente de gas es el dióxido de carbono producido por la reacción de un grupo isocianato con agua (figura 3.2). El producto intermedio de ésta reacción es ácido carbámico, inestable que espontáneamente se descompone a una amina y dióxido de carbono₍₂₅₎. La difusión del dióxido de carbono en éste medio genera la espuma.

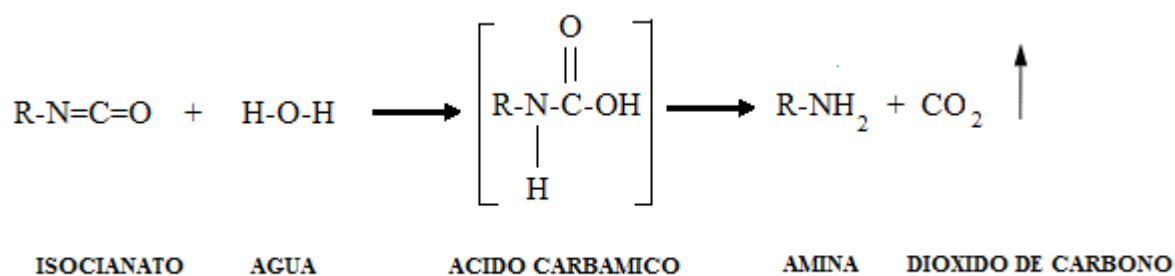


Figura 3.2 Reacción del agua e isocianato para la obtención de dióxido de carbono.

El proceso de expansión puede ser generado por la adición de algún componente de bajo punto de ebullición, líquido no reactivo que se añada en el proceso de mezclado en la formulación, los más comunes son clorofluorocarbonos, cloruro de metileno y tricloroetano. Al evaporarse éstos líquidos por el calor generado por las reacciones exotérmicas se desarrolla la expansión.

3.2.1 Polioles

Un polioliol es una fuente de grupos hidroxilo. Las propiedades de la espuma pueden ser afectadas directamente por la estructura del polioliol. Un polioliol poliéter es el producto de la reacción entre un óxido orgánico y un compuesto iniciador que contiene dos o más átomos de hidrógeno activos₍₂₆₎. La mayoría de las espumas flexibles se producen a partir de polioles poliéter. Dentro de éstos polioles se pueden agrupar las siguientes categorías; dioles, trioles, dioles y trioles de óxido de etileno, dioles y trioles de óxido de propileno, dioles y trioles de óxido de etileno y propileno, copolímeros graft que consisten en dispersiones de sólidos o partículas poliméricas dispersas en la fase líquida.

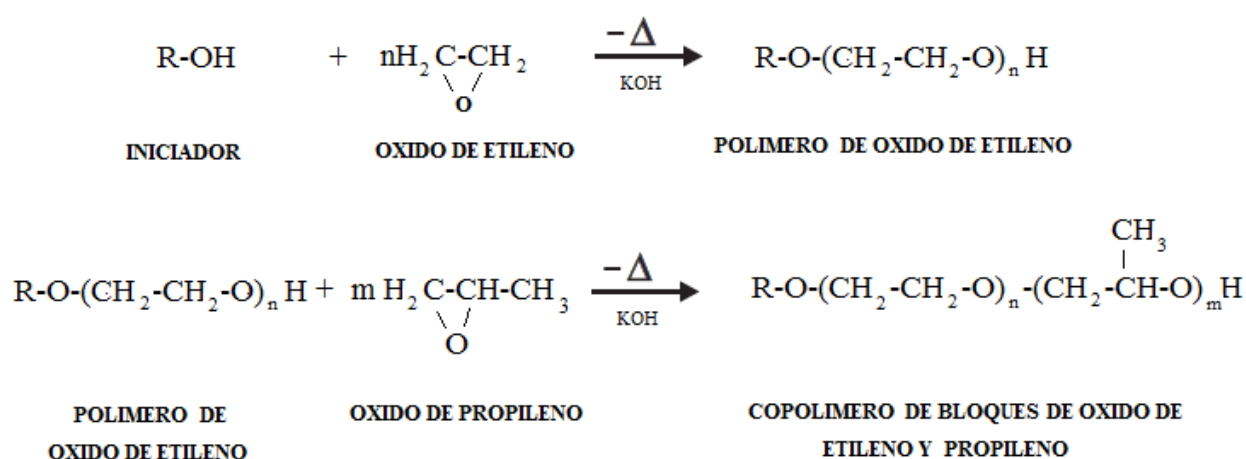


Fig. 3.3 Mecanismo de reacción en la obtención de un copolímero de bloques de óxido de etileno y propileno

Los copolímeros de tribloque de óxido de etileno y óxido de propileno son compuestos de cadenas hidrofílicas e hidrofóbicas. Las cadenas terminales (extremos de la molécula) de óxido de etileno son la porción hidrofílica de la molécula mientras que el oxido central de óxido de propileno presenta un comportamiento hidrofóbico.

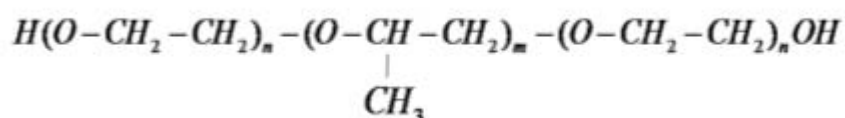


Fig. 3.4 Copolímero de bloque de óxido de etileno propileno y óxido de propileno

Existen moléculas con un orden inverso, donde los bloques terminales son de carácter hidrofóbico, bloques de óxido de propileno, el bloque central hidrofílico, bloque de óxido de etileno. Se les denomina, polímero invertido. Los nombres comerciales son Pluronic (Poliolos S.A. de C.V.), Synperonic PE (Imperial Chemical Industries). Existen en estado sólido, como pastas y como líquidos, el estado de agregación depende de la masa molecular del polímero, de 1300 g/mol a valores mayores de 50000 g/mol. Como resultado de la flexibilidad en su producción existen un gran número de compuestos pertenecientes a ésta familia, puede modificarse la longitud de los bloques hidrofílicos e hidrofóbicos alterando el comportamiento de la molécula, ésta versatilidad permite que existan moléculas con propiedades en solución similares, incluso si su tamaño es completamente distinto.

3.2.2 Isocianatos

Los isocianatos son compuestos orgánicos formados por grupos $-N=C=O$ y grupos alquilo o arilo enlazados al átomo de Nitrógeno, con ésta nomenclatura $R-N=C=O$ es un isocianato de alquilo. La mayoría de los isocianatos que se utilizan en la industria contienen al menos dos grupos isocianato por molécula. Los isocianatos contienen los grupos NCO que reaccionan con los grupos OH del polirol y agua.

En espumas flexibles, el isocianato más común es el toluendiisocianato (TDI). La mezcla de isómeros, 2,4 y 2,6 toluendiisocianato, se usa comúnmente a nivel comercial.

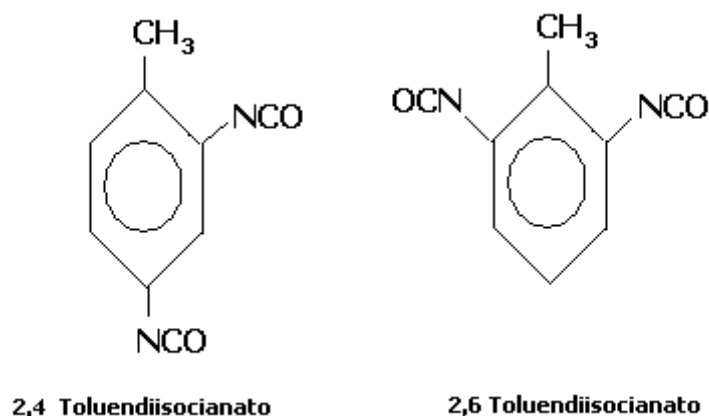


Figura 3.5 Isómeros del Toluendiisocianato

3.2.3 Tensoactivos en la fabricación de espuma de poliuretano

Las espumas de poliuretano flexible requieren de tensoactivos no iónicos (siloxanos), éstos componentes cumplen con varias funciones dentro de la formulación:

- 1) Disminuir la tensión superficial
- 2) Emulsificar componentes incompatibles
- 3) Promover la formación de burbujas durante el mezclado
- 4) Estabilizar el tamaño y reducir la tensión durante el adelgazamiento de las paredes de las celdas.

Los tensoactivos previenen la coalescencia durante la formación instantánea de la espuma y durante el proceso de polimerización⁽¹⁰⁾. Los polidimetilsiloxanos se clasifican en hidrolizables o no hidrolizables, los polidimetilsiloxanos hidrolizables son tensoactivos que en presencia de agua forman moléculas de polioliol y siloxano. Los polidimetilsiloxanos no hidrolizables, no forman moléculas de polioliol y siloxanos en presencia de agua, el enlace silicio-carbono genera mayor estabilidad en la molécula.

3.2.4 Catalizadores

Durante la preparación de espuma de poliuretano flexible se utiliza al menos un catalizador. Las aminas y los compuestos organometálicos son los más comunes en la industria del poliuretano. Existen mezclas de catalizadores que permiten un óptimo balance entre la formación de las cadenas del polímero (isocianato y grupos hidroxilo) así como los posibles mecanismos de soplado que se involucren por medio de reacciones alternas (isocianato y agua). La rapidez de formación del polímero debe ser sincronizada con la rapidez de distribución del gas en el proceso de expansión.

Las aminas son los catalizadores que aceleran el proceso de formación del polímero. Las aminas terciarias son las que más comúnmente se emplean en la

industria, contribuyen al proceso de gelación⁽²⁵⁾. La actividad catalítica se debe al par de electrones libres en el átomo de nitrógeno. La concentración se calcula dependiendo del tipo de proceso, perfil de crecimiento y tiempo de gelación.

3.3 Cinética de reacción de espuma de poliuretano flexible

La química del poliuretano abre oportunidades hacia la exploración de nuevos materiales como son recubrimientos, adhesivos, elastómeros, fibras y espumas. Basada en una reacción de poliadición, el poliuretano proporciona polímeros versátiles. Los sistemas de poliuretano más importantes consisten en 4,4 difenilmetandiisocianato (MDI) y toluendiisocianato (TDI) basados en segmentos poliéter o poliéster. El poliuretano es un polímero muy versátil que permite generar nuevos materiales debido a la forma como son sintetizados y a los distintos componentes involucrados, diversidad en productos químicos permite la diferencia en propiedades físicas así como biocompatibilidad (pueden ser degradados en medios biológicos debido a la posibilidad de variar su composición química).

En el presente trabajo, la cinética de reacción del toluendiisocianato con polipropilenglicol ha sido estudiada en concentraciones estequiométricas, así las concentraciones de grupos OH y NCO pueden ser consideradas equivalentes durante todos los experimentos como un modelo para sistemas de poliuretano similares. Existen otras técnicas para medir la cinética entre grupos OH y NCO durante la reacción de formación de poliuretano, como la titulación, cromatografía líquida, análisis termogravimétrico (TGA), análisis calorimétrico diferencial dinámico (DSC) y espectroscopía infrarroja por transformada de

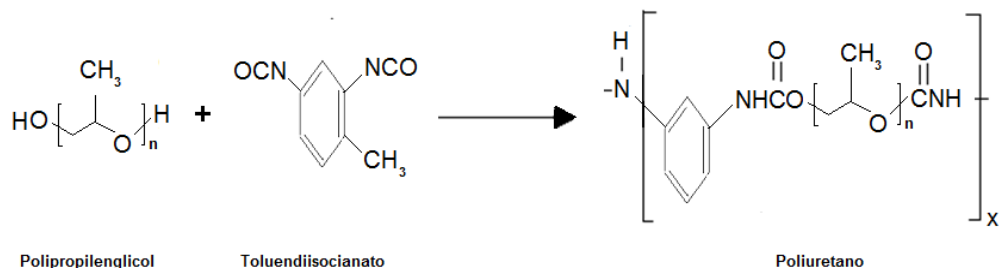
Fourier (FT-IR). En el presente trabajo la altura de la espuma en función del tiempo ha sido usada para conocer el avance de la reacción.

El conocimiento en los parámetros cinéticos es esencial en el diseño y procesamiento del polímero. La predicción de la cinética así como el patrón de solidificación en un amplio intervalo de temperatura es también de interés. Los aspectos cinéticos de las reacciones de polimerizaciones del polipropilenglicol con toluendiisocianato han sido analizados. La cinética de polimerización fue estudiada en condiciones isotérmicas utilizando octoato de estaño como catalizador⁽¹⁷⁾. La cinética de las reacciones catalizadas son descritas por dos ecuaciones de segundo orden provenientes del grupo NCO. Muchos poliuretanos importantes en la industria son preparados de TDI y polioles, sin embargo, estudios referentes a la cinética y superficies son escasos. Algunos estudios en la cinética de reacción de TDI con polipropilenglicoles han sido publicados⁽⁴⁾, existe poca información acerca de cinéticas de reacción de TDI y Polipropilenglicoles con agua como agente soplante. El objetivo del presente análisis es determinar el efecto de la cinética de formación en la estabilidad de la espuma de poliuretano, interpretar parámetros como la gelación a una temperatura determinada y la concentración óptima de catalizador.

Los catalizadores que aceleran el proceso de solidificación hacia la parte final de la formación de espuma forman parte importante en la estabilidad del sistema. Los compuestos organometálicos (sales de estaño), son los que principalmente se usan para acelerar el proceso de solidificación, la concentración se calcula dependiendo del tipo de proceso⁽²⁰⁾.

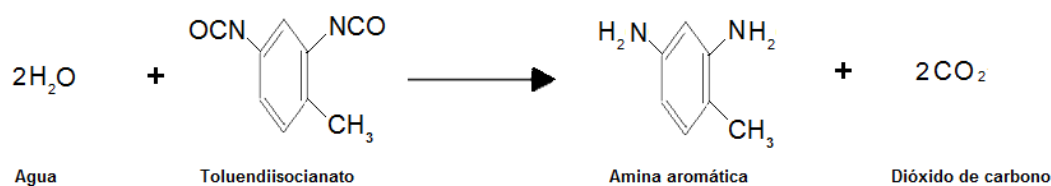
La formación de espuma de poliuretano flexible es un proceso que involucra al menos dos reacciones simultáneas. La formación de uretano ocurre entre el

isocianato y el polioli, ésta es una simple reacción de adición en donde los reactivos polifuncionales dan como resultado una ruta directa para la formación de un poliuretano.



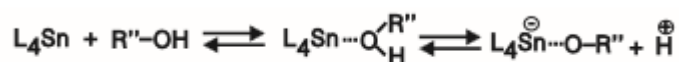
[3.1]

Durante la formación de espuma de poliuretano, el polímero se expande por la generación de dióxido de carbono. El gas carbónico es producido por la reacción de un grupo isocianato con agua.



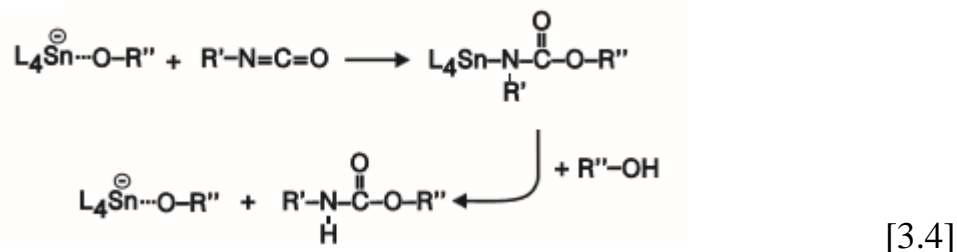
[3.2]

La formación del polímero producido a partir del isocianato y el polioli es favorecida por los catalizadores organometálicos. Estos compuestos actúan como ácidos de Lewis e interactúan con los sitios básicos del isocianato y el polioli.

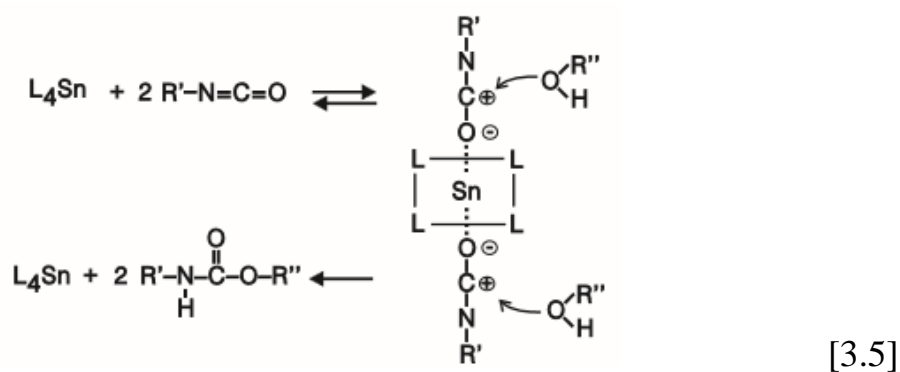


[3.3]

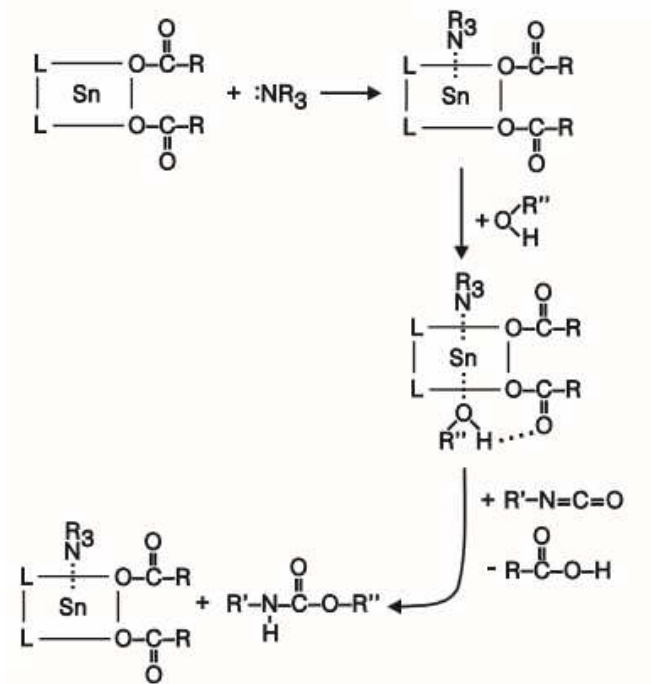
El polioli es activado por la formación de un complejo con el catalizador (Octoato). L simboliza un ligando sustituyente de la molécula de octoato, el alcóxido puede reaccionar con el isocianato para generar un carbamato (ecuación 3.4), el cual reacciona con el polioli adicional para extender el polímero y generar las especies catalíticas.



El siguiente mecanismo propuesto involucra la activación de las moléculas de isocianato (ecuación 3.5). El polirol ataca éste complejo en el átomo del carbono del isocianato para extender el polímero y regenerar el catalizador.



El último paso relaciona el comportamiento observado entre los compuestos organometálicos y los catalizadores amínicos (ecuación 3.6). El complejo amina-octoato aceptaría una molécula de polirol para activar el complejo y promover la formación de un alcóxido, por lo tanto un grupo carboxilato acepta el protón y abre una posición para el ataque de un grupo isocianato, el complejo con el polirol adicional extiende el polímero y las especies catalíticas.



[3.6]

3.3.1 Modelo cinético

El mecanismo de la cinética de reacción entre un alcohol y un isocianato ha sido investigado anteriormente, la mayoría de éstos estudios concuerdan con una reacción típica de segundo orden^(4,17,20). Algunas desviaciones del segundo orden de reacción han sido explicadas debido al efecto catalítico del grupo uretano o debido a la influencia del disolvente. El primer paso de reacción es la adición del nucleófilo al carbonilo electrofílico. Si los isocianatos siguen la regla general de ésta clase de compuestos, la formación de uretano inicia con la reacción entre el carbón del grupo carbonilo correspondiente al isocianato y el oxígeno del alcohol.

El cociente puede ser proporcional al cuadrado de la concentración de un reactivo, esto es poco frecuente con sustancias más estables, desde que se descomponen reaccionando consigo mismos. Considerar la rapidez siguiente;

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO]^2 \quad [3.7]$$

La integración entre los límites usuales permite llegar a la expresión;

$$\frac{1}{[NCO]_t} = \frac{1}{[NCO]_0} + kt \quad [3.8]$$

Una gráfica de $1/[NCO]_t$ en función del tiempo sería lineal con pendiente k

Considerar una reacción que consume un mol de los reactivos NCO y OH, ocurriendo a una rapidez que es proporcional al producto de dos concentraciones⁽¹⁹⁾.

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH] \quad [3.9]$$

El reactivo en exceso es designado como [OH], de la estequiometría 1:1 su concentración es;

$$[OH]_t = [OH]_0 - [NCO]_0 + [NCO]_t = \Delta_0 + [NCO]_t \quad [3.10]$$

Sustituyendo y arreglando la ecuación de rapidez;

$$-\frac{d[NCO]}{[NCO](\Delta_0 + [NCO])} = kdt \quad [3.11]$$

La cual puede ser directamente integrada por fracciones parciales⁽¹⁹⁾, la solución después de aplicar los límites usuales para definir la constante de integración es;

$$\ln\left(\frac{[NCO]_t}{[OH]_t}\right) = \ln\left(\frac{[NCO]_0}{[OH]_0}\right) + k\Delta_0 t \quad [3.12]$$

Si se tiene una reacción que sigue la ecuación $-d[NCO]/dt = k[NCO][OH]$ con $[NCO]_0 = [OH]_0$ el caso se reduce cuando $d[NCO]/dt = -k[NCO]^2$. Analizando la ecuación [3.12], éste límite adquiere la forma indeterminada 0/0. El límite correcto puede ser encontrado utilizando la regla de l'Hopital en una serie de

expansión. La condición $[NCO]_0=[OH]_0$ aplicada a la reacción con $-d[NCO]/dt=k[NCO][OH]$ no distingue el caso $k[NCO]^2$ o $k[OH]^2$ manejar concentraciones estequiométricas es posiblemente la mejor manera de representar éste sistema₍₁₉₎. Aún si es complicado manejar con exactitud las concentraciones estequiométricas en un inicio los datos pueden ser tratados con concentraciones promedio. Existen métodos analíticos que se utilizan para las mediciones directas. Cualquier propiedad directamente proporcional a la concentración puede ser usada, tal como el ángulo de rotación óptica, absorbancia o el área de un pico de Resonancia Magnética Nuclear. En el más simple de los casos, cuando el reactivo $[NCO]$ contribuye a la lectura del instrumento, se puede verificar que la propiedad relacionada con la concentración de isocianato, representa un cambio proporcional en $[NCO]$, con lo cual se procede a completar la reacción. La altura se denomina como “H” y corresponde a la propiedad relacionada con la concentración de isocianato.

$$[NCO]_t = [NCO]_0 \frac{H_t - H_{eq}}{H_0 - H_{eq}} \quad [3.13]$$

Para una cinética de segundo orden con $-d[NCO]/dt=k[NCO]^2$ dos formas en las cuales las ecuaciones son análogas pueden ser escritas como;

$$\frac{1}{H_t - H_{eq}} = \frac{1}{H_0 - H_{eq}} + \frac{[NCO]_0 kt}{H_0 - H_{eq}} \quad [3.14]$$

Esta forma es posible presentarla linearizada mediante análisis gráfico, representa la ecuación de una línea recta. Una gráfica de $(H_t - H_{eq})^{-1}$ en función del tiempo será una línea recta en donde k puede ser calculada.

Para una reacción de segundo orden del tipo, $-d[\text{NCO}]/dt=k[\text{NCO}][\text{OH}]$ Se obtendría la siguiente expresión a partir de las ecuaciones [3.8], [3.10], [3.11] y [3.13]:

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta_0(H_0 - H_{eq})}{[\text{NCO}]_0(H_t - H_{eq})}\right) = \ln\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{NCO}]_0} + \Delta_0 kt \quad [3.15]$$

Las concentraciones de reactivos y las alturas al inicio y durante el proceso de crecimiento de la espuma, son valores determinados experimentalmente. Para simplificar la ecuación [3.15], los valores de altura y concentración se agrupan en un solo término;

$$\lambda = \frac{\Delta_0(H_0 - H_{eq})}{[\text{NCO}]_0(H_t - H_{eq})} \quad [3.16]$$

Reacciones concurrentes de mezclas.

Si se añade NCO a una mezcla de sustancias A_1 y A_2 , cada componente reacciona separadamente con NCO y se obtienen productos independientes;



La razón de rapidez de formación de cada producto es;

$$\frac{d[P_1]/dt}{d[P_2]/dt} = \frac{d[P_1]}{d[P_2]} = \frac{k_1[A_1]}{k_2[A_2]} \quad [3.19]$$

Considerando que el mismo par de reacciones ahora con concentraciones tales como $[A_1]$ y $[A_2]$ no son demasiado grandes como para permanecer constantes, en éste caso la ecuación diferencial es;

$$\frac{d[P_1]}{d[P_2]} = \frac{k_1([A_1]_0 - [P_1])}{k_2([A_2]_0 - [P_2])} \quad [3.20]$$

Y la razón de reactividad está dada por;

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln\left\{\frac{[A_1]_0}{[A_1]_0 - [P_1]_{eq}}\right\}}{\ln\left\{\frac{[A_2]_0}{[A_2]_0 - [P_2]_{eq}}\right\}} \quad [3.21]$$

Datos experimentales proporcionan el cociente de reactividades, se requieren inicialmente los valores de $[A_1]_0/[A_2]_0$.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

Los tensoactivos empleados en la producción de espuma de poliuretano (silicones) juegan un importante papel en la estructura y las propiedades mecánicas como la permeabilidad y tamaño de celda. Existen investigaciones previas sobre métodos de medición de tensión dinámica de tensoactivos en líquidos (polioles), modelos representativos de éstos componentes en la mezcla que forma la espuma, *G. Besmans, L. Colman y R. Vandensande* utilizaron el método de presión máxima de burbuja para medir el comportamiento dinámico de éstos tensoactivos en un medio con una viscosidad similar a la del polioliol₍₁₀₎. Este método ha sido probado para medir la respuesta dinámica de tensoactivos en medio acuoso, en éste caso los problemas específicos surgen de las propiedades en la composición del polioliol. La espuma de poliuretano se elabora a partir de la mezcla de un isocianato y un polioliol, se adiciona al polioliol componentes para alcanzar las propiedades mecánicas finales de la espuma, entre éstos aditivos se encuentran sales inorgánicas, pigmentos, catalizadores y tensoactivos₍₅₆₎. Los polidimetilsiloxanos constituyen la familia más común de tensoactivos para la fabricación de espuma de poliuretano flexible.

4.1 Materiales y Métodos.

Existen copolímeros constituidos por unidades de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP), al reaccionar óxido de etileno y óxido de propileno se obtienen copolímeros de bloque. Los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno se presentan de la forma (OE-OP-OE), (OP-OE-OP) o de forma aleatoria

(OE,OP,OP,OE,OP). En los copolímeros (OE-OP-OE) y (OP-OE-OP) al incrementarse directamente las unidades de óxido de etileno (OE), crece el efecto hidrofílico y la viscosidad, al aumentar directamente las unidades de óxido de propileno (OP), crece el efecto hidrofóbico y la viscosidad.

El copolímero de bloque óxido de propileno-óxido de etileno (Pluronic L61) está constituido por unidades de óxido de etileno y propileno de la forma $[OE]_n-[OP]_m-[OE]_n$, peso molecular 2000 g/mol, de composición de 45 % en peso de óxido de etileno y 55 % en peso de óxido de propileno. Polipropilenglicol [25322-69-4], peso molecular de 2700 g/mol, (marca Sigma-Aldrich pureza de 95%) número de hidroxilo 57 y funcionalidad 2. Trietilenglicol [112-27-6], peso molecular de 150.17 g/mol, (marca Sigma Aldrich pureza de 99%). El polidimetilsiloxano fue proporcionado por la empresa Momentive, el peso molecular promedio del polidimetilsiloxano (Tegostab BF2370) es 8800 g/mol.

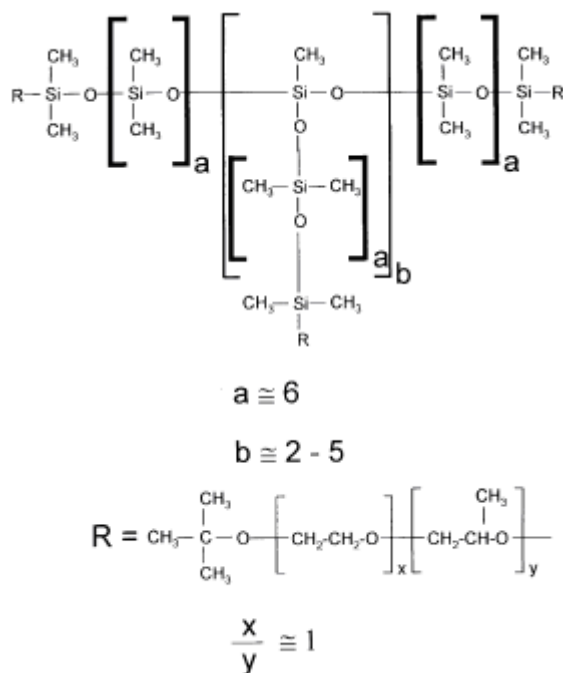


Figura 4.1 Polidimetilsiloxano, PDMS (Tegostab BF 2370)

4.2 Métodos para medir la tensión superficial

El estudio de la presión y la geometría permite explicar fenómenos de inestabilidad o coalescencia de burbujas, y se puede llevar a cabo a través de la ecuación de Young-Laplace. La ecuación de Young-Laplace establece la relación entre la diferencia de presiones de las fases de un sistema, su geometría y su tensión superficial o interfacial. En este caso el sistema de interés es una esfera de radio R, donde σ es la tensión superficial y ΔP es la diferencia entre las presiones interna y externa de la esfera. La importancia de la ecuación de Young-Laplace es que permite cuantificar la diferencia entre la presión en el gas y la presión hidrostática en el líquido.

4.2.1 Presión Máxima de Burbuja

Un gas inerte (nitrógeno o aire) es introducido lentamente a través de dos tubos de diferente radio que a su vez son inmersos en el fluido a evaluar. El burbujeo del nitrógeno que pasa por los tubos produce un diferencial de presión (ΔP) el cual es directamente relacionado a la tensión superficial del fluido. Restando la presión P_2 del tubo largo de la presión P_1 del tubo más pequeño resulta en una ecuación que expresa una diferencia de presión que manteniendo los dos tubos a la misma profundidad permite cancelar los efectos por el nivel del líquido⁽¹⁵⁾.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\sigma}{r_1}\right) - \left(\rho gh + \frac{2\sigma}{r_2}\right) = \frac{2\sigma}{r_1} - \frac{2\sigma}{r_2} \quad [4.1]$$

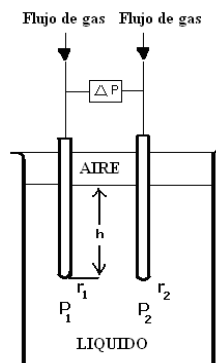


Figura 4.2 Método de presión máxima de burbuja

4.2.2 Método de gota pendiente

Tensión superficial dinámica

Para determinar la tensión superficial de una solución a través del método de gota pendiente se requiere determinar el perfil de una gota sin contacto directo con la superficie, con una imagen digitalizada con una cámara de video. El equilibrio entre la fuerza de gravedad y la fuerza de superficie determinan el perfil de una gota o de una burbuja ambos descritos por la ecuación generalizada de Laplace para una superficie curva:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad [4.2]$$

La forma de gota que cuelga de un capilar (figura 4.3), está determinada por un balance de fuerzas que incluye la tensión superficial del líquido bajo estudio⁽²³⁾. Bajo campos externos, como el de la gravedad, la ecuación de Young-Laplace requiere de un término adicional:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho g z \quad [4.3]$$

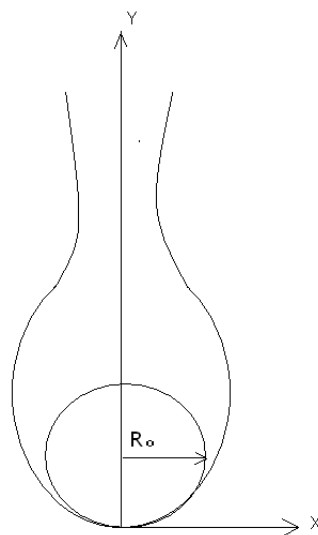


Figura 4.3 Geometría de una gota

Donde σ es tensión superficial, ΔP es la diferencia entre los fluidos en la interfase, g es la aceleración de la gravedad, z es la altura hidrostática, y R es el radio de curvatura en el ápice de la gota. El primer término a la derecha de la ecuación, corresponde a la condición esférica mientras que el segundo término es la contribución a la deformación de la gota dada por la influencia de la presión hidrostática y la gravedad. Al sustituir la ecuación [4.2] en la ecuación [4.3] después de dividir ambos términos entre σ y normalizar en términos de R y de z , se obtiene;

$$\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} = 2 + \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\sigma} y^* \quad [4.4]$$

donde $R'_i = R_i/R_0$ y $y^* = y/R_0$ de la ecuación [4.4] se obtiene el factor forma β , expresado como:

$$\beta = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\sigma} \quad [4.5]$$

La altura normalizada es y^* . En la expresión [4.6] el segundo término de la derecha ($\Delta\rho g R_0^2/\sigma$) reúne las propiedades del fluido y corresponde al parámetro de forma representado por β

$$\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} = 2 + \beta y^* \quad [4.6]$$

Cuando los radios de curvatura cambian punto a punto con la posición hidrostática, la ecuación [4.6] requiere necesariamente de su forma diferencial. Para la construcción de la definición de radio de curvatura se considera una sección de arco cualquiera y un conjunto de circunferencias tangentes a un punto con centro el origen y radio R cuya ecuación es;

$$x^2 + y^2 = R^2 \quad [4.7]$$

La tangente en un punto cualquiera de éstas circunferencias corresponde a la primera derivada de la ecuación [4.7] y produce un número infinito de circunferencias tangentes en determinado punto. La primera derivada implícita de la ecuación [4.7] respecto a x es:

$$2x + 2yy' = 0 \quad [4.8]$$

De donde;

$$x = -yy' \quad [4.9]$$

Sustituyendo en la ecuación [4.9]

$$y^2(1 + y'^2) = R^2 \quad [4.10]$$

Sustituyendo [4.9] en [4.10] el primer radio de curvatura es;

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1 + y'^2)^{1/2}} \quad [4.11]$$

El radio máximo de curvatura de las circunferencias tangentes a un punto se obtiene con la segunda derivada de la ecuación [4.7];

$$1 + yy'' + y'^2 = 0 \quad [4.12]$$

Despejando y:

$$y = \pm \frac{1 + y'^2}{y''} \quad [4.13]$$

Sustituyendo en [4.13];

$$\frac{1}{R_2} = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \quad [4.14]$$

La ecuación de curvatura para superficies requiere de su forma diferencial que se construye introduciendo [4.11] y [4.14] en [4.7]:

$$\left(\frac{y'}{(1+y^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y^2)^{1/2}} \right) = 2 + \beta y^* \quad [4.15]$$

Tomando la geometría de la gota (Figura 4.4) y el ángulo φ que se forma a partir de la tangente y un punto cualquiera de la curva, se obtienen las ecuaciones [4.16], [4.17] y [4.18].

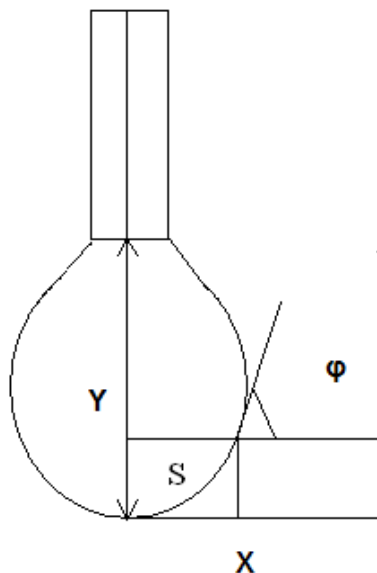


Figura 4.4 Ángulo que se forma a partir de la tangente en un punto cualquiera de la gota

$$dX / dS = \cos \varphi \quad [4.16]$$

$$dY / dS = \text{sen } \varphi \quad [4.17]$$

$$d\varphi / dS = 2 + \beta Z - \text{sen } \varphi / X \quad [4.18]$$

Donde $Y=y/R_0$, $Z=z/R_0$, $S=s/R_0$. Las ecuaciones (4.16), (4.17) y (4.18) conforman al sistema de ecuaciones diferenciales que debe resolverse numéricamente para determinar la tensión superficial del líquido.

Para obtener la tensión superficial se utilizan las imágenes de la gota, las expresiones (4.16), (4.17) y (4.18) y se varían los parámetros βR_0^2 y R_0 con el método de análisis del perfil de una gota simétrica a un eje. La resolución numérica se basa generalmente en el método de Runge-Kutta de cuarto orden. La función error requerida para el proceso iterativo está definida por la desviación de la curva teórica con respecto al perfil experimental. Un proceso de optimización minimiza a la función objetivo, la mejor aproximación corresponde al valor real de la tensión superficial.

4.2.3 Determinación de tensión superficial dinámica

La tensión superficial dinámica de sistemas poliol-polidimetilsiloxano fue determinada por el método de gota pendiente. Se utilizó un tensiómetro KSV CAM 200 (KSV Instruments LTD, Helsinki, Finland), ajustado a una videocámara con un dispositivo CCD con óptica telecéntrica y una fuente de luz LED monocromática estroboscópica. Las imágenes son grabadas por la cámara a intervalos de tiempo especificados en el programa. Los cálculos de tensión superficial son efectuados por el programa mediante el ajuste no lineal de la ecuación de Young-Laplace. Todas las mediciones fueron elaboradas por triplicado.

La fuente de luz ilumina una celda en la que se coloca una jeringa en cuya aguja se encuentra la muestra de líquido. La gota se forma con el émbolo de la jeringa dentro de la celda. La señal de video se transmite a una computadora que analiza la imagen y efectúa los cálculos. Se requiere llevar a cabo una calibración previa

de la imagen con una esfera de dimensiones conocidas. El esquema general de un tensiómetro basado en el método de gota pendiente se muestra en la figura 4.5

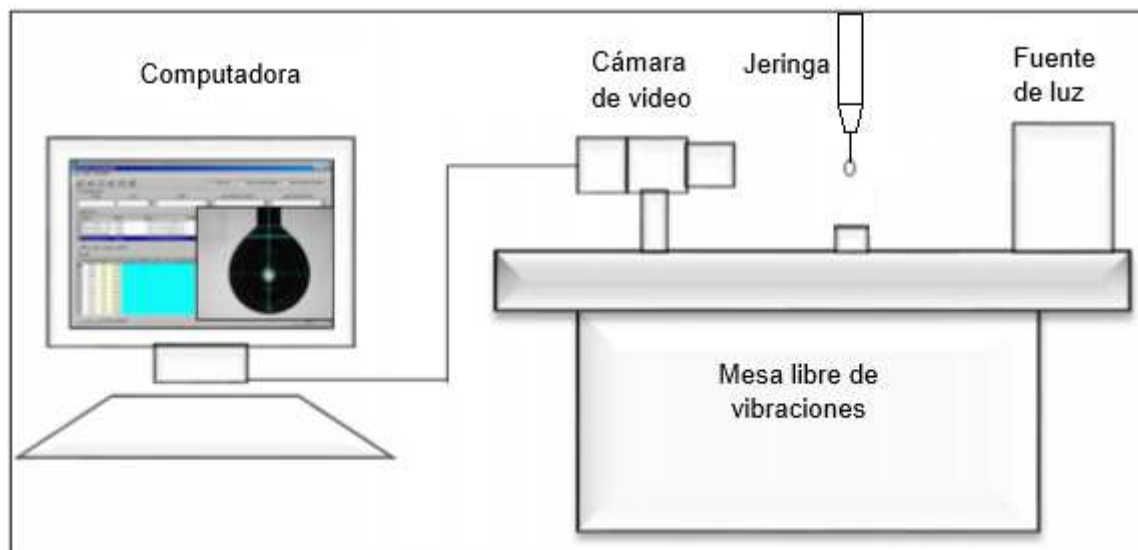


Figura 4.5 Esquema del tensiómetro de gota pendiente.

4.3 Espumabilidad en columna

Determinación de la espumabilidad de la espuma transitoria

La espumabilidad de las espumas transitorias de los sistemas de interés se determinó siguiendo el método de Bikerman (Bikerman, 1973), quien definió usar al parámetro Σ como una medida del índice de espumabilidad en espumas transitorias producidas con un método dinámico. En este método, se introduce un gas inerte a través de la disolución a estudiar por medio de un vidrio poroso y se determina la relación entre el volumen de espuma producido V en función del flujo volumétrico de gas Q , V_0 es el volumen inicial a gasto cero de líquido en la columna (ecuación 4.19). De esta manera el parámetro Σ tiene unidades de tiempo (segundos) y su significado es el tiempo de vida que tiene una burbuja durante el

intervalo que atraviesa la espuma formada. Mientras mayor es Σ mayor es la estabilidad de la espuma en segundos.

$$V=V_0 + \Sigma Q \quad [4.19]$$

La generación de espuma bajo las diferentes condiciones fueron operadas en una columna de vidrio de 1000 ml con disco poroso de vidrio en el fondo (figura 4.6). El intervalo de concentración de tensoactivo fue de 0.0034 a 0.014 en porcentaje en peso. Las mezclas de polidimetilsiloxano+poliol fueron vertidas en la columna, la espuma se produce a una temperatura de 30° C inyectando el gas por el vidrio poroso, (diámetro de poro de 0.2 μ m) a un flujo controlado de 40 ml/min durante 10 minutos. Los resultados fueron expresados como espumabilidad y el volumen máximo alcanzado de espuma producido por peso de tensoactivo en poliol.

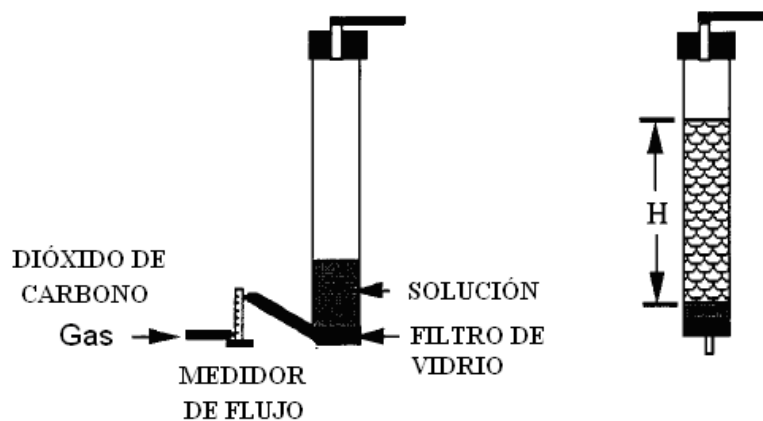


Figura 4.6 Espumabilidad en columna.

Aunque existen diferentes modos de formar espuma en una disolución, generalmente consisten de celdas cilíndricas en cuyo interior se ubica un disco de vidrio poroso por donde transita el gas y se dispersa. Este es el equipo que se

utilizó en este trabajo. El gas empleado en este estudio fue dióxido de carbono (Infra de alta pureza) proveniente de un cilindro. Para garantizar el control y medición precisos del flujo durante las mediciones, se conectó un control volumétrico de flujo entre la salida del tanque y la entrada a la celda cilíndrica. Para la determinación de la estabilidad de la espuma transitoria de las mezclas polioliol-tensoactivo, se esperó que el espumómetro alcanzara el equilibrio térmico a la temperatura seleccionada para cada sistema. Después se prepararon de forma independiente las disoluciones de distinta composición en porcentaje en peso, se agitó antes de burbujear dióxido de carbono a diferentes flujos volumétricos, lo que además, garantiza la humectación de las paredes internas de la celda y evita que la espuma se colapse antes de alcanzar el equilibrio. En cada flujo es importante identificar el alcance de un régimen estacionario (que se logra generalmente en los primeros minutos), se mide la altura de la espuma hasta obtener valores reproducibles, se modifica el flujo y se mide nuevamente la altura, procedimiento que se repite hasta que se alcanza un flujo mayor. Para cada sistema se obtienen pares de datos, flujo volumétrico en cm^3/min , altura en cm, en cada composición y temperatura seleccionada. La altura H en centímetros de las espumas transitorias se obtiene midiendo con un catetómetro, desde la interfase líquido-gas hasta donde empieza a colapsarse la espuma, los datos de altura (H en cm) se transforman en valores de volumen V;

$$V = \Pi \ r^2 \ H \quad [4.20]$$

Una vez que ya se tiene una colección de datos de volumen contra flujos volumétricos para cada composición, se determina la estabilidad Σ en segundos. La estabilidad de espuma transitoria Σ en segundos se obtiene de la pendiente de la regresión lineal de los datos.

4.4 Espuma de Poliuretano

Materiales

El Toluendiisocianato empleado en éste trabajo (mezcla 80: 20 de isómeros 2,4 y 2,6) fué obtenido de Bayer. El agua destilada se sometió a pruebas de tensión superficial y se obtuvo un valor de 72 ± 2 mN/m. Los catalizadores Dabco 33-LV (33 % en peso de trietilendiamina en dipropilenglicol) y Dabco T-9 (octoato de estaño) se obtuvieron de Air Products and Chemicals. Se utilizó acetona como agente soplante, peso molecular de 58.08 g/mol (marca Sigma-Aldrich pureza de 99.9 %). El instrumento utilizado para medir la rapidez de reacción es un catetómetro marca Eberbach E5160.

Reacción

La reacción se efectuó en una columna cilíndrica. Las muestras de Polioliol y TDI fueron adicionadas a la columna en cantidades estequiométricas $NCO/OH=1$. Para relacionar los cambios en la concentración de isocianato con los cambios en la altura de la columna, se utilizó el catetómetro para medir la altura de la espuma en función del tiempo. Los datos fueron obtenidos con distintos agentes de soplado.

4.4.1 Formulación de espuma de poliuretano

En la Tabla 4.1 se presentan los componentes básicos para la obtención de espuma de poliuretano en columna. El proceso de solidificación y maduración de las espumas de poliuretano se efectuó a temperatura ambiente por al menos 48 horas antes de ser extraída y seccionada para posteriores análisis de estructura.

Tabla 4.1 Formulaciones de espuma de poliuretano

Reactivos	A ^a	B ^a	C ^a
Polipropilenglicol ^a	100	100	100
Dabco 33-LV ^b	0.23	0.23	0.23
Dabco T-9 ^c	0.3	0.3	0.3
Silicon (tensoactivo ^d)	0.95	0.95	0.95
Acetona	12	0	0
Agua	0	1	0
TDI T-80 (Indice) ^e	50.5	50.5	50.5

^a *Peso base de polioliol en gramos.*

^b *33 % trietilendiamina en dipropilenglicol (Air Products and Chemicals)*

^c *Octoato de estaño (Air Products and Chemicals)*

^d *Polidimetilsiloxano (Momentive)*

^e *Mezcla 80:20 de 2,4 y 2,6 toluendiisocianato (Bayer)*

4.4.2 Pruebas de espuma en columna.

Existen compuestos con alta presión de vapor, que no reaccionen con ninguno de los componentes presentes en la formulación de espuma de poliuretano y generan el proceso de expansión. Clorofluorocarbonos, cloruro de metileno, acetona y dióxido de carbono en fase líquida, son compuestos que contribuyen al proceso de expansión y comúnmente se utilizan en la fabricación de espuma de poliuretano flexible, los clorofluorocarbonos se han dejado de usar debido al impacto que tienen en la atmósfera (capa de ozono).

Se diseñaron formulaciones de espuma de poliuretano utilizando compuestos que generan el proceso de expansión; que no reaccionen con ninguno de los componentes presentes en la formulación, así como compuestos que generan la

expansión y reaccionen con alguno de los componentes de la formulación, en éste caso el agua. La acetona fué el agente físico de expansión (formulación A, Tabla 1) lo que generó el crecimiento, hasta que la espuma adquirió el máximo nivel. El agua se empleó como agente químico de expansión y produce dióxido de carbono generando el crecimiento en la columna (formulación B, Tabla 1).

4.4.3 Definiciones y cálculos

Para conocer la cantidad estequiométrica que reacciona entre grupos funcionales OH del agua y el poliol, con grupos funcionales NCO del isocianato, se necesitan conceptos básicos que facilitan el cálculo de la cantidad en peso de poliol, isocianato, agua, catalizadores y tensoactivo en una formulación de espuma de poliuretano flexible. La funcionalidad para el caso de polioles e isocianatos, son los puntos o lugares reactivos en una molécula, grupos OH o grupos NCO por molécula respectivamente. El número de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar el ácido acético generado durante la reacción de acetilación por un gramo de muestra ASTM D 1957-86⁽⁵⁾. El número de ácido se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar ácidos carboxílicos contenidos en un gramo de muestra ASTM D 1980-87 ⁽⁶⁾. Para determinar la cantidad estequiométrica de isocianato es necesario conocer el peso equivalente de isocianato, definido como el peso de isocianato por sitio activo en una molécula, calculado a partir del contenido de NCO ASTM D 1786 ⁽⁷⁾.

4.4.4 Cantidad de isocianato requerido para una formulación

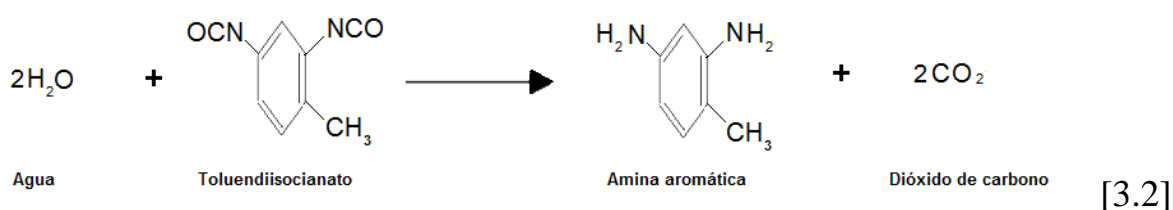
Para calcular la cantidad estequiométrica de polioli e isocianato en una formulación de espuma de poliuretano, se necesita conocer el volumen que ocupa la espuma al final del proceso de reacción en la columna cilíndrica. Como primera aproximación, se considera que el volumen total de la espuma corresponde al volumen del proceso de expansión, por el gas generado o introducido en el sistema, en éste caso dióxido de carbono bajo condiciones ambientales.

La ecuación de gas ideal es suficiente para calcular el número de moles de dióxido de carbono generadas durante la reacción;

$$PV=nRT \quad [4.21]$$

Donde P es la presión, V el volumen de la columna, R es la constante de gases ideales, T la temperatura absoluta y n el número de moles de CO₂

Al conocer el número de moles de dióxido de carbono y la estequiometría de la reacción del isocianato con el agua, como se presenta en el capítulo 3 Fig. 3.2 y ecuación 3.2, se puede calcular el número de moles y peso del agua.



En la Tabla 4.2 se presentan los cálculos de peso, peso equivalente, equivalentes y número de moles de los componentes de una formulación de espuma de poliuretano.

Tabla 4.2 Ejemplo de cálculo de isocianato requerido estequiométricamente para la preparación de espuma de poliuretano flexible en columna.

COMPONENTE	PESO	PESO EQUIVALENTE	EQUIVALENTES	Núm de moles	Num OH	Peso molecular
POLIOL BASE	29.57	977.31	0.1023	0.0151	57.3	1954.62
AGUA	1.27	9	0.4778	0.0707		18
Amina	0.07					
Tensoactivo	0.28					
Sal de estaño	0.09					
Acetona	0.00					
TDI	14.94	87.1	50.53	0.0858		174.2
	46.23					

4.4.5 Medición de cinética de reacción

La producción de espumas se efectuó en columnas cilíndricas de polietileno de 6 cm de diámetro interno y 65 cm de altura, para observar evolución, velocidad de expansión y el límite máximo de crecimiento. Las mezclas (poliol, agua, catalizadores, acetona y tensoactivo) con composiciones diferentes fueron preparadas por gravimetría (utilizando una balanza digital Mettler modelo PM 400, con una precisión de 0.001 g), se colocan en una celda de vidrio de 9.5 cm de altura por 4.5 cm de diámetro rodeada por una camisa de vidrio por la que circula agua que proviene de una baño (Cole Parmer Instrument, modelo 128-14) que mantiene el sistema a temperatura constante. Mediante un agitador magnético se homogeniza el sistema para alcanzar la temperatura deseada (20, 25, 28, 30, 34 y 38 °C) que se registra con un termómetro digital (Cole Parmer modelo 8403). Se adiciona el isocianato y se mantiene el sistema en agitación durante quince segundos. Se coloca en la base de la columna la mezcla (poliol, agua, catalizadores, tensoactivo e isocianato), se mide el tiempo y la altura durante el proceso de crecimiento de la espuma.

La cinética de reacción se midió en un sistema abierto a presión atmosférica (585 mm Hg). La temperatura reportada corresponde al valor registrado por el termómetro digital cuando la mezcla aún se encuentra en fase líquida. Para medir la conversión de isocianato en función del tiempo se mide la altura (H) de la espuma con el catetómetro a intervalos iguales de tiempo (figura 4.7).

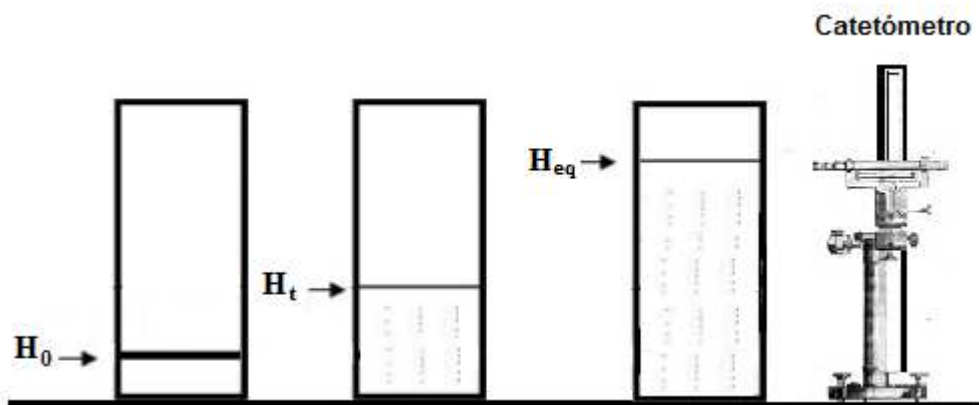


Figura 4.7 Medición de altura de espuma de poliuretano en columna.

En la figura 4.7, H_0 es la altura a $t=0$, la mezcla se encuentra en fase líquida, inicia el proceso de reacción y crecimiento en la columna. H_t es la altura medida a cualquier tiempo durante el proceso de expansión de la espuma en la columna. H_{eq} es la altura de crecimiento alcanzada en condiciones de equilibrio. El tiempo de maduración y solidificación de la espuma de poliuretano es de 35 a 50 minutos.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En éste capítulo se presentan y discuten los datos experimentales de espumabilidad, de mezclas binarias de polidimetilsiloxano-trietilenglicol, polidimetilsiloxano-Pluronic L-61 y polidimetilsiloxano-polipropilenglicol, así como propiedades superficiales obtenidas por el método de gota pendiente y presión máxima de burbuja calculadas con las ecuaciones de estado de superficie expuestas en el primer capítulo. Se presenta la resolución de la ecuación de Ward-Tordai para caracterizar el comportamiento dinámico a tiempos cortos de sistemas polioliol-polidimetilsiloxano y se discute la cinética de reacción entre isocianato y polioliol para obtener espuma de poliuretano en presencia de un polidimetilsiloxano como tensoactivo.

5.1 Tensión superficial dinámica

La cinética de adsorción de polidimetilsiloxano en polioliol está basada en un mecanismo difusivo, por un mecanismo de adsorción, o por una combinación de ambos. Para determinar si la adsorción del polidimetilsiloxano en la superficie es controlada por difusión, se evaluaron los datos de tensión superficial dinámica con el modelo de Ward y Tordai.

Con el tensiómetro de gota pendiente descrito en el capítulo 4 se determinó la tensión superficial dinámica de las disoluciones binarias polidimetilsiloxano-polioliol y polidimetilsiloxano-glicol a 30°C. La tensión superficial de las disoluciones decrece con el tiempo hasta alcanzar condiciones de equilibrio; en la región de tiempos cortos la tensión superficial tiende al valor del polioliol (intervalo de 0 a 10 s

en figuras 5.1, 5.2, y 5.3), lo cual concuerda con las condiciones planteadas en el modelo difusional de Ward y Tordai en el que al tiempo cero la concentración de la superficie es cero.

Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 muestran la tensión superficial dinámica del polidimetilsiloxano+trietilenglicol, polidimetilsiloxano+Pluronic L-61 y polidimetilsiloxano+polipropilenglicol . Se puede observar en la figura 5.1 que el tensoactivo alcanzan un valor de equilibrio a partir de 625 s para la muestra de mayor concentración, a partir de éste tiempo característico la tensión superficial es invariante, esto se puede percibir al no presentarse un decremento en la tensión superficial de los últimos puntos, para el resto de las concentraciones, está lejos el valor de equilibrio desde que la tensión superficial aún decrece más de 1 mN/m en un intervalo de 300 a 600 s.

En la figura 5.2 el tensoactivo alcanza el valor de equilibrio a partir de 500 s para la mayor concentración, para el resto de las concentraciones a 550 y 575 s respectivamente. La ecuación [1.42] permite el cálculo del coeficiente de difusión del Modelo de Ward y Tordai, “D” se calcula utilizando la pendiente de una regresión lineal de la presión superficial dinámica a tiempos cortos. Para obtener los valores del coeficiente de difusión, se grafica $\pi/2RTC_b$ en función del tiempo elevado a la $1/2$. La pendiente corresponde al término $(D/\Pi)^{1/2}$, del cual se obtiene el coeficiente de difusión “D”. A tiempos largos existen fluctuaciones con decrementos e incrementos en los valores de tensión superficial próximos a las condiciones de equilibrio.

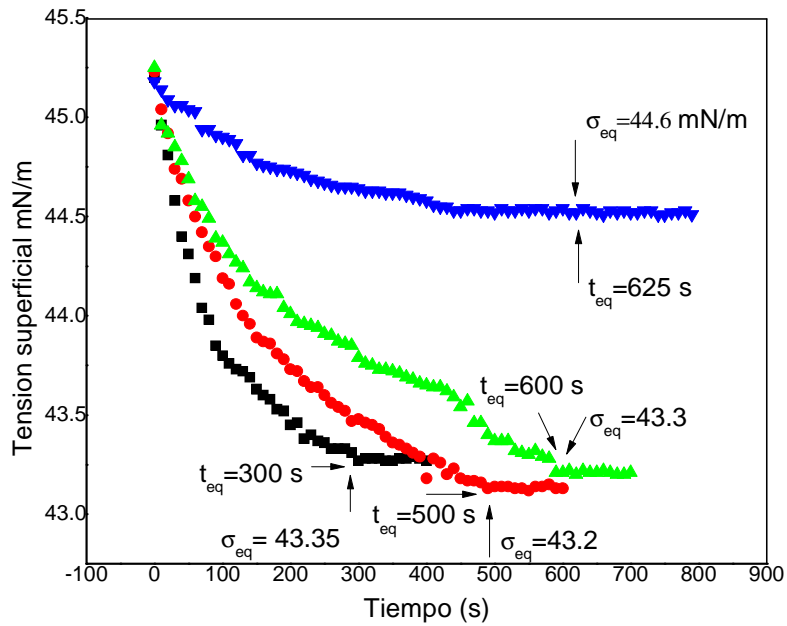


Figura 5.1 Tensión superficial dinámica. Sistema Trietilenglicol-PDMS, (por ciento en peso de PDMS, ■ 0.075, • 0.05, ▲ 0.03, ▼ 0.024) a 30°C.

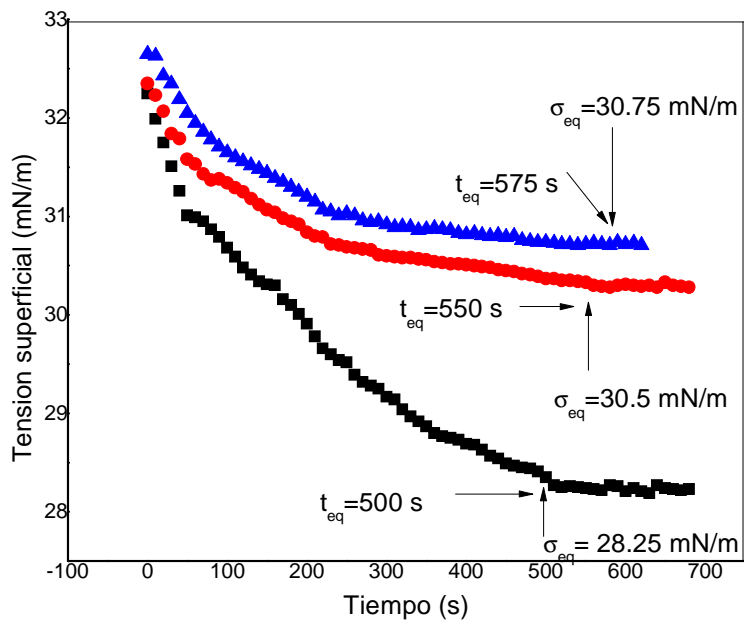


Figura 5.2 Tensión superficial dinámica. Sistema Copolímero de óxido de propileno-etileno (Pluronic L-61)-PDMS (por ciento en peso de PDMS ■ 0.014, • 0.0065, ▲ 0.0034) a 30°C

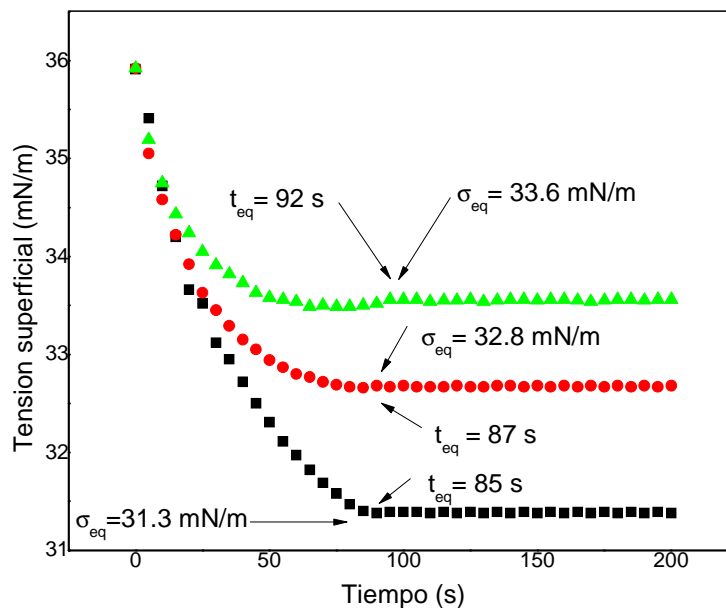


Figura 5.3 Tensión superficial dinámica. Sistema polipropilenglicol-PDMS, (porcentaje en peso de PDMS), ■ 0.012, • 0.006, ▲ 0.004 a 30°C.

El aumento de la concentración en las disoluciones de polidimetilsiloxano en polioliol, causó el transporte de las moléculas hacia la interfase polioliol-aire, lo que propicia el contacto energéticamente favorable de los grupos siloxano con los grupos hidroxilo del polioliol. La energía libre de una molécula de anfifilo en la interfase es menor que la molécula solubilizada en el seno del líquido, la adsorción en la interfase disminuye la energía de superficie y en consecuencia la tensión superficial disminuye. Los porcentajes en peso de PDMS se seleccionaron en base a las concentraciones más estables en pruebas de espumabilidad, desarrollos de formulaciones de espumas de poliuretano y tensión dinámica (10,30). Se puede observar en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 que al incrementarse la concentración de tensoactivo se alcanza más rápido la concentración de equilibrio y los valores de tensión superficial de equilibrio son menores, debido a que a mayor concentración de PDMS, la rapidez con la que se satura la superficie (en la interfase) es mayor.

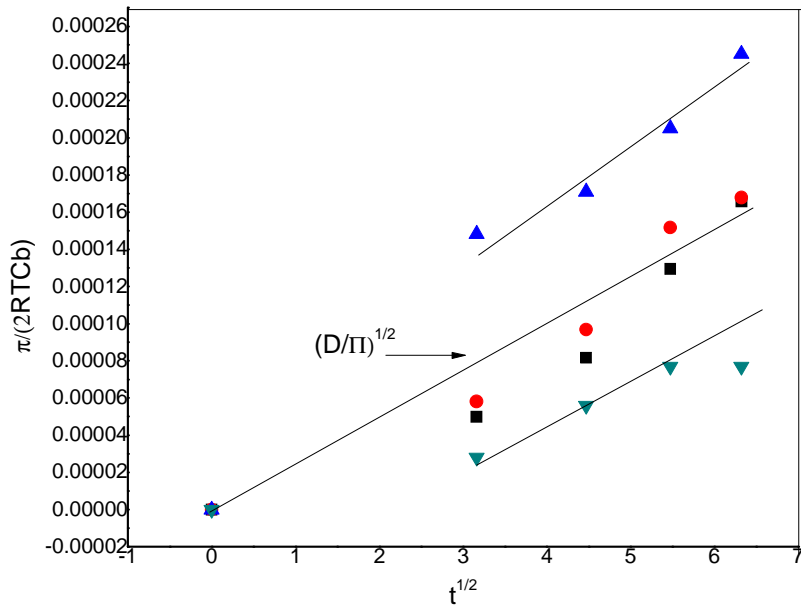


Figura 5.4 Ecuación 1.65 $\pi/(2RTCb)$ vs $t^{1/2}$. Sistema Trietilenglicol-PDMS. Por ciento en peso de PDMS ■ 0.075, • 0.05, ▲ 0.03, ▼ 0.024 a 30°C.

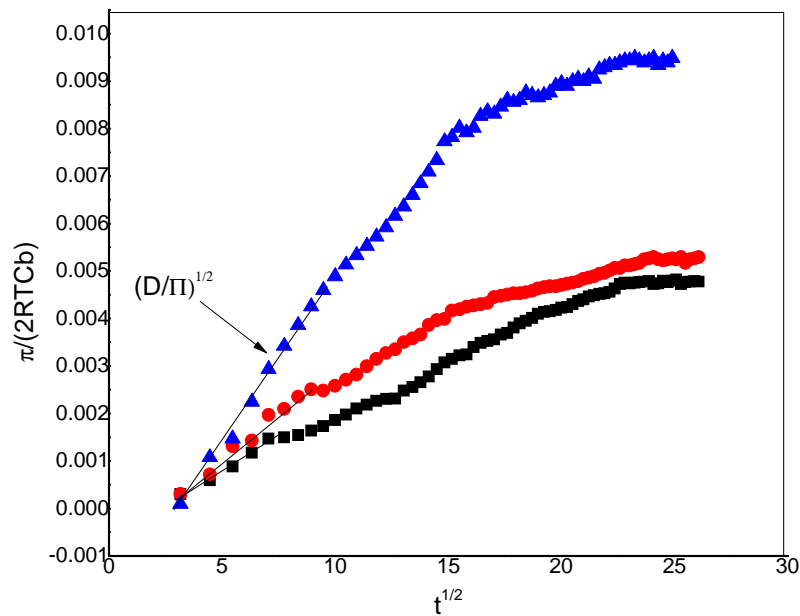


Figura 5.5 Ecuación 1.65 $\pi/(2RTCb)$ vs $t^{1/2}$. Sistema Copolímero de óxido de etileno-propileno-PDMS. Por ciento en peso de PDMS, ■ 0.014, • 0.0065, ▲ 0.0034 a 30°C.

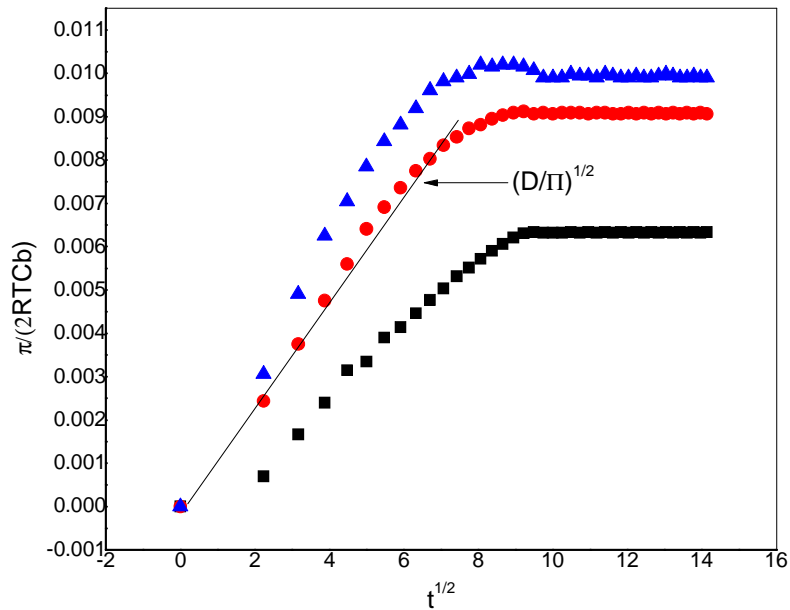


Figura 5.6 Ecuación 1.65 $\pi/(2RTCb)$ vs $t^{1/2}$. Sistema Polipropilenglicol-PDMS a 30°C. Por ciento en peso ■ 0.012, •0.006, ▲ 0.004

La ecuación 1.48 permite calcular el coeficiente de difusión a partir del modelo de Ward and Tordai utilizando una regresión lineal de los datos de presión superficial en función del tiempo (figuras 5.4, 5.5 y 5.6). La ecuación 1.48 permite predecir cuando los valores de tensión superficial son alcanzados en la zona de saturación_(13,16,29). En las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se presenta la presión superficial de distintos sistemas en función de $t^{1/2}$, en ésta ecuación los datos son linearizados a tiempos cortos. La zona de la gráfica que se puede utilizar para calcular un coeficiente de difusión es hasta $7 \text{ s}^{1/2}$ (figura 5.4) y $9 \text{ s}^{1/2}$ (figura 5.6) respectivamente, a mayores tiempos no se presenta un comportamiento lineal en función de $t^{1/2}$, la tensión superficial permanece prácticamente constante (figuras 5.1, 5.2 y 5.3). La ecuación 1.48 no es válida para el cálculo de coeficientes de difusión a tiempos largos.

En la tabla 5.1 se presentan los valores del coeficiente de difusión obtenidos mediante el ajuste lineal de la ecuación de Ward and Tordai a tiempos cortos y el cálculo del error estándar (E) para el coeficiente de difusión.

Tabla 5.1 Ajuste lineal de $\pi/(2RTCb)$ en función de $t^{1/2}$

Trietilenglicol			Pluronic L-61			Polipropilenglicol		
% en peso (PDMS)	$D \times 10^{-10}$ (cm^2/s)	E (cm^2/s)	% en peso (PDMS)	$D \times 10^{-8}$ (cm^2/s)	E (cm^2/s)	% en peso (PDMS)	$D \times 10^{-8}$ (cm^2/s)	E (cm^2/s)
0.075	4.25	6.5×10^{-11}	0.014	20.72	1.3×10^{-9}	0.012	95.26	3.3×10^{-9}
0.05	4.26	7.1×10^{-11}	0.0065	4.57	7.6×10^{-9}	0.006	41.36	4.3×10^{-9}
0.03	2.9	4.6×10^{-11}	0.0034	0.11	6.4×10^{-10}	0.004	31.57	7.8×10^{-9}
0.024	0.87	1.3×10^{-12}						

Los coeficientes de difusión calculados del polidimetilsiloxano en tritilenglicol, copolímero de bloque óxido de propileno-óxido de etileno (Pluronic L61) y polipropilenglicol (Tabla 5.1), son consistentes con los obtenidos en publicaciones previas (15, 27). El polipropilenglicol tiene un mayor peso molecular que el Pluronic L-61, por lo tanto un mayor probabilidad de material superficialmente activo, una mayor razón de decremento en la tensión superficial, por lo tanto los coeficientes de adsorción y difusión mayores. La relación de los coeficientes de difusión y su efecto en las espumas de poliuretano, no solamente depende del peso molecular, es función de las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno (10). La tensión superficial de las disoluciones de polidimetilsiloxano en poliol a 30°C disminuye en función del tiempo hasta alcanzar una zona donde la variación es mínima; en ésta región se establecen condiciones de equilibrio en la superficie. Los tiempos de equilibrio varían con la concentración, a mayores concentraciones en la fase volumétrica se requiere menor tiempo para llegar al equilibrio. Esto sugiere que la

difusión es el mecanismo controlante en la cinética de adsorción, ya que el aumento de la concentración establece un gradiente entre la superficie y el seno de la disolución. Si la difusión controla el arribo de las moléculas a la interfase, el tiempo de equilibrio debe ser menor al aumentar la concentración del seno del líquido (región diluida). En el planteamiento de Ward y Tordai, las moléculas provenientes del seno del líquido se adsorben sin resistencia en la superficie, cuya concentración está en equilibrio local e instantáneo con la concentración del sustrato.

5.2 Espumabilidad

Los polidimetilsiloxanos forman espumas transitorias en polioles, la espuma está presente mientras permanezca el flujo de gas. El volumen máximo de espuma del polidimetilsiloxano en trietilenglicol es incipiente y las burbujas colapsan a pocos segundos de haberse formado y en su totalidad al interrumpirse el flujo de gas. El volumen máximo de espuma (espumabilidad) del polidimetilsiloxano en copolímero de óxido de propileno-etileno (Pluronic L-61) y propilenglicol (Figura 5.8) aumentó con la concentración hasta alcanzar un máximo y después disminuyó, situación observada en espumas de tipo transitorio. El copolímero de óxido de etileno-propileno (Pluronic L-61) mostró espumabilidad baja con burbujas colapsando casi tan pronto el gas se ha dejado de suministrar. El propilenglicol mostró mejor espumabilidad con un máximo que coincide con la concentración crítica.

Las mezclas estudiadas forman espumas transitorias con un máximo en el índice de estabilidad de espuma (Σ), a una concentración característica. A mayores valores de índice de estabilidad, la solución presentará más espumabilidad. La figura 5.7 muestra el comportamiento típico de la altura de espuma en función del

flujo volumétrico a una composición de bulto fija. En la gráfica se observa que a partir de los datos experimentales de volumen en función de gasto volumétrico se obtiene la pendiente, de donde se puede calcular el índice de espumabilidad a concentración fija y se obtiene un valor en función de la composición. Los valores de índice de espumabilidad obtenidos a distintas concentraciones (figura 5.8) permiten determinar la zona de mayor estabilidad para sistemas binarios disolvente-tensoactivo. La figura 5.8 presenta los resultados de estabilidad de espumas transitorias formadas por polidimetilsiloxano en copolímero de óxido de etileno-propileno y propilenglicol.

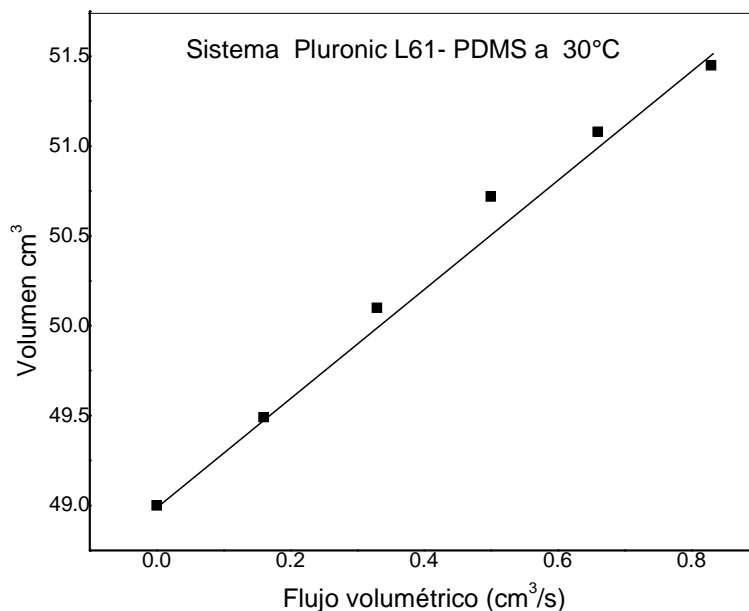


Figura 5.7 Volumen de la espuma transitoria en función del flujo volumétrico de gas. Sistema Pluronic L61-PDMS a una temperatura de 30°C y concentración de 0.014% en peso

La baja espumabilidad del poliidmetilsiloxano en el trietilenglicol tiene relación con su baja solubilidad. Además, los resultados obtenidos de la tensión superficial dinámica mostraron que el polidimetilsiloxano en el trietilenglicol

requiere tiempos mayores para alcanzar el equilibrio; La formación de espuma amplifica las características de una sola superficie y es un proceso dinámico que requiere que las moléculas de siloxano se adsorban rápidamente a las superficie recién creada en la espuma y depende de la rapidez de difusión del siloxano a la interfase.

Aunque las propiedades superficiales para ambos tipos de polioles son similares, el comportamiento de la espuma presentó diferencias. El índice de espumabilidad alcanza un valor máximo alrededor de la concentración crítica y entonces disminuye, comportamiento esperado en una espuma transitoria.

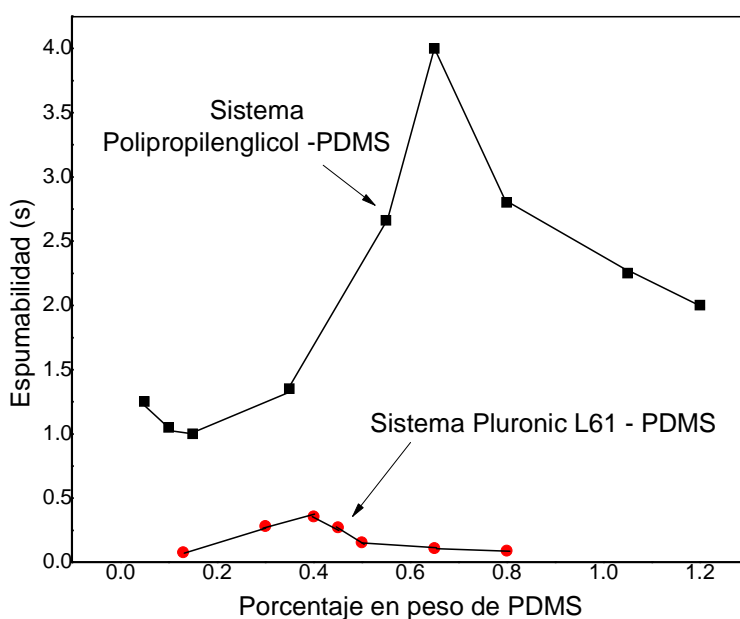


Figura 5.8 Espumabilidad poliol-PDMS, en por ciento en peso de PDMS. ■ Polipropilenglicol-PDMS, • Pluronic L61-PDMS a 30°C.

5.3 Tensión superficial instantánea

Las mediciones de tensión superficial instantánea se determinaron utilizando el método de presión máxima de burbuja de acuerdo al método descrito en la sección 4.2.1. Los resultados obtenidos de tensión superficial contra fracción en peso para los sistemas polidimetilsiloxano en copolímero de óxido de etileno-propileno (Pluronic L-61) y propilenglicol se presentan en la figura 5.9. Los valores de tensión superficial obtenidos por éste método se utilizaron para calcular el módulo de elasticidad de Gibbs mediante el modelo de Langmuir atractivo. No se presentan los datos de tensión superficial para el sistema polidimetilsiloxano en trietilenglicol debido a que no se mostró formación de espuma en las pruebas de espumabilidad de éste sistema.

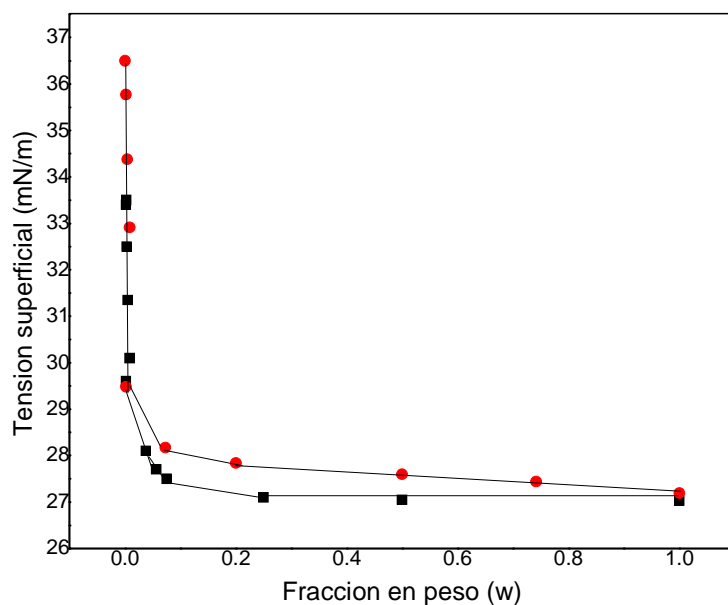


Figura 5.9 Tensión superficial a 30°C, PDMS en • Polipropilenglicol y ■ Pluronic L-61.

5.4 Modelo de Langmuir Atractivo

Ha sido recientemente desarrollado un modelo para describir la dependencia de la tensión superficial de la concentración para una amplia variedad de soluciones con diferentes comportamientos, el modelo ha sido llamado Langmuir atractivo ya que contiene modificaciones a la isoterma de Langmuir construidas sobre las mismas bases del modelo de Langmuir (41).

A partir de la ecuación Langmuir-Frumkin;

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1-\theta) \quad [5.1]$$

ésta ecuación no tiene efectos atractivos, para su inclusión se propone una función general $f(\theta)$ que contemple efectos atractivos;

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1-\theta) - f(\theta) \quad [5.2]$$

La propuesta más elemental para ésta función atractiva consiste en asignar la parte atractiva a una función lineal de la concentración en la superficie

$$f(\theta) = \alpha_1 \theta \quad [5.3]$$

donde α_1 es una constante; sustituyendo ésta función en la ecuación [5.2];

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1-\theta) - \alpha_1 \theta \quad [5.4]$$

si se expresa ésta ecuación en función de la concentración x se tiene

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) - \alpha_1 \left(\frac{\beta x}{1 + \beta x} \right) \quad [5.5]$$

Ésta ecuación se denomina de un sufijo por analogía con la ecuación de Margules; La porción atractiva corresponde a una función en series

$$f(\theta) = \alpha_n \left(\frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) \quad [5.6]$$

donde α_n es una constante; ésta propuesta indica las fuerzas atractivas para una molécula con sus primeros, segundos y n-esimos vecinos₍₄₁₎. Al sustituir en la ecuación [5.2];

$$\pi = \Gamma_s RT \left(\theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) - \alpha_n \left(\frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) \quad [5.7]$$

Si $\Gamma_s RT = \alpha_n$ entonces

$$\pi = \Gamma_s RT \left(\theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) - \Gamma_s RT \left(\frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) \quad [5.8]$$

finalmente resulta

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad [5.9]$$

expresando ésta ecuación en función de x

$$\pi = \Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad [5.10]$$

En las figuras 5.10 y 5.11 se presentan los datos de presión superficial en función de la composición utilizando el modelo Langmuir Atractivo (n sufijos), para los sistemas Pluronic L61- PDMS y Polipropilenglicol – PDMS a 30°C. Los valores de presión superficial se ajustan mediante un modelo no lineal obteniéndose como resultado los valores para $\Gamma_s RT$ y β . El sistema Pluronic-L61 presenta valores mayores de β , parámetro que indica la tendencia del soluto a ubicarse en la superficie y su reparto entre la disolución y superficie.

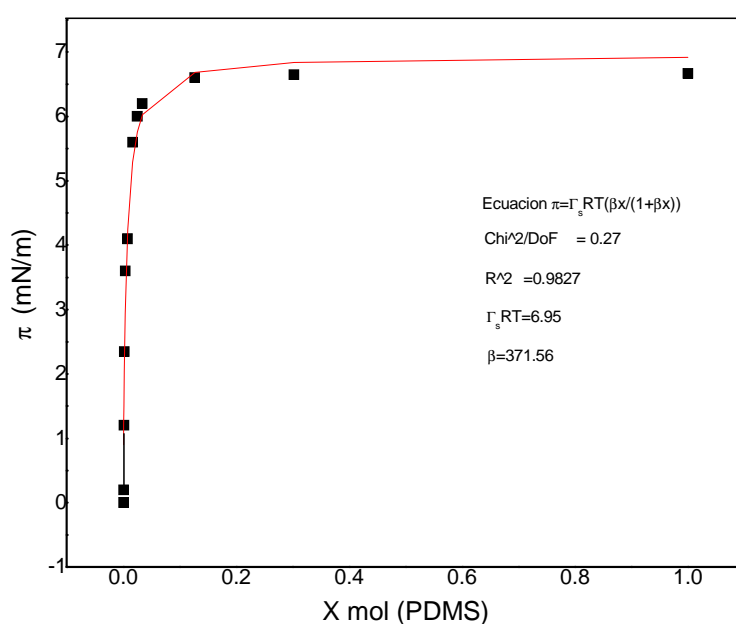


Figura 5.10 Modelo Lagmuir n sufijos. Sistema Pluronic L61-PDMSa 30°C. Ecuación 5.10.
■ Valores experimentales.

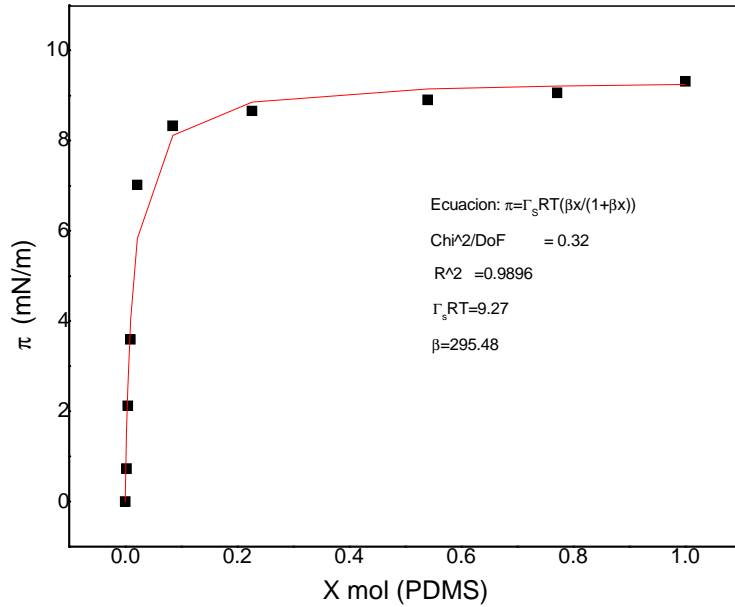


Figura 5.11 Modelo Lagmuir n sufijos. Sistema Polipropilenglicol-PDMSa 30°C. Ecuación 5.10. ■ Valores experimentales.

5.5 Predicción de Espumabilidad

En el capítulo 2, ecuación [2.17]; se presentó el módulo de elasticidad de Gibbs expresado como;

$$\varepsilon = 2x \frac{\left(\frac{d\pi}{dx}\right)^2}{x\left(\frac{d^2\pi}{dx^2}\right) + \left(\frac{d\pi}{dx}\right)}$$

la combinación de las ecuaciones [2.17] y [5.13] permite obtener la expresión;

$$\varepsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\beta x}{(1 + \beta x)(1 - \beta x)} \tag{5.11}$$

Donde β es una medida de la liofobicidad, es equivalente a la constante de Henry en dos dimensiones. La ecuación [5.10] puede ser expresada como;

$$\epsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 - \beta^2 x^2} \quad [5.12]$$

El modulo de elasticidad de Gibbs es calculado a partir de los parámetros $\Gamma_s RT$ y β de la ecuación 5.11. La ecuación 5.11 predice el comportamiento de espuma transitoria, aumenta de forma monótona y diverge cuando la fracción mol toma los valores $x = -1/\beta$ y $x = 1/\beta$. El valor de la composición con signo positivo tiene significado físico. El cociente $\Gamma/\Gamma_s(\theta)$, es función de la concentración de bulto, cuando la superficie cubierta se satura y la presión superficial permanece constante, el módulo de Elasticidad de Gibbs va a cero y la espuma decae.

El módulo de elasticidad de Gibbs en función de la fracción mol se presenta en las figuras 5.12 y 5.13, en ambos sistemas están presentes curvas asintóticas. La primera y segunda derivada de la presión superficial con respecto a la fracción mol (ecuación 2.17), son positivas en todo el intervalo de composición, $d\pi/dx \geq 0 \rightarrow \epsilon \geq 0$. En éstas condiciones, el modulo de elasticidad es siempre positivo, como consecuencia de éstas consideraciones, se toma el valor absoluto de la parte negativa. Las figuras 5.12 y 5.13 presentan la predicción del comportamiento del módulo de elasticidad de Gibbs. El módulo de elasticidad aumenta con el aumento de la fracción mol, llega a un máximo en una concentración característica y después decae. La concentración de tensoactivo correspondiente al máximo del módulo de elasticidad, es la concentración de tensoactivo que se utiliza en el desarrollo de las formulaciones de espuma de poliuretano.

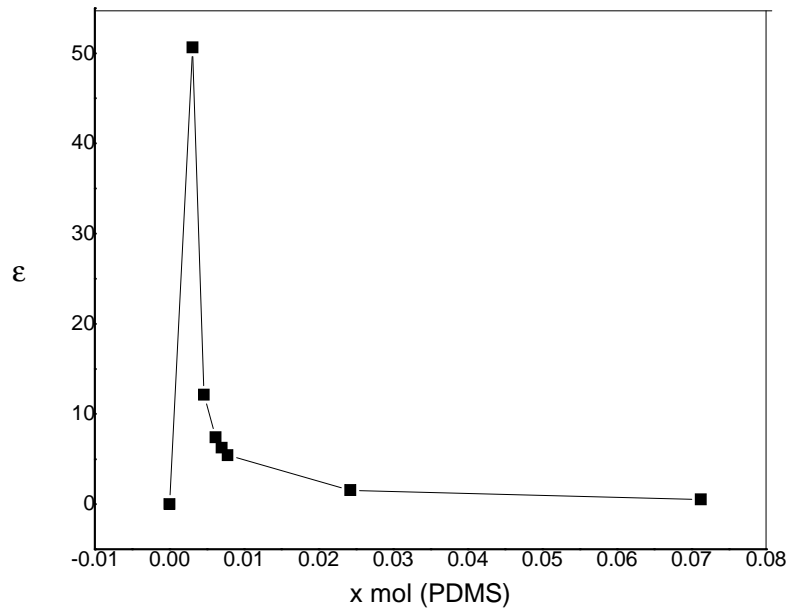


Figura 5.12 Módulo de elasticidad de Gibbs. Sistema Polipropilenglicol-PDMS a 30°C. Ecuación 5.11. ■ Valores experimentales.

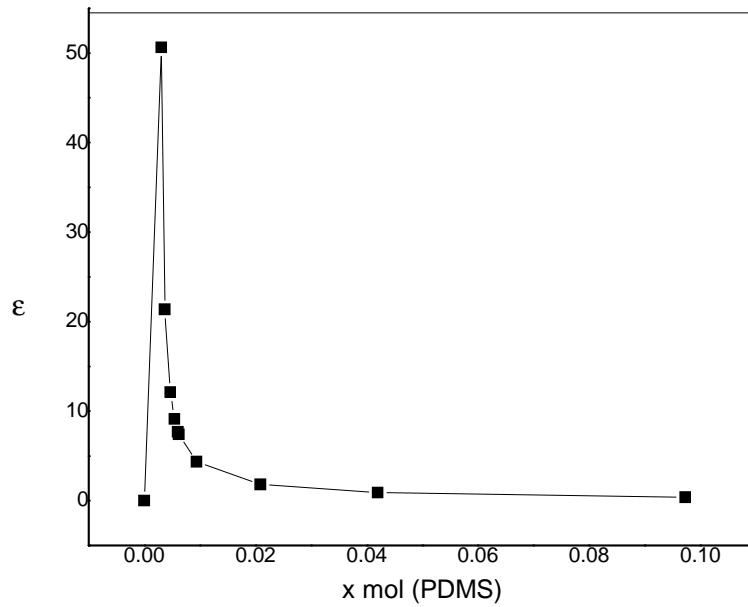


Figura 5.13 Módulo de elasticidad de Gibbs. Sistema Pluronic L-61-PDMS a 30°C. Ecuación 5.11. ■ Valores experimentales.

5.6 Mecanismo y cinética de reacción

El mecanismo y cinética de reacción de isocianatos con polioles y alcoholes ha sido ampliamente investigado^(4,17, 20). Aunque la reacción es aproximadamente de segundo orden han sido necesarios modelos más complejos para una correcta descripción de éstas cinéticas de reacción. En la literatura el efecto autocatalítico ha sido atribuido al alcohol, a la catálisis del uretano o al avance de reacción del grupo NCO por reacciones alternas como la formación de alofanatos⁽²⁶⁾. La reacción de formación del uretano, entre alcohol y el isocianato, implica la desaparición de los grupos hidroxilo conforme avanza la reacción, los grupos carbonilo y los grupos alquilo enlazados al polirol ya han sido analizados en trabajos por otros autores^(4,17,20). La figura 5.14 presenta la altura de la espuma de una reacción de poliuretano estequiométrica en función del tiempo a 30°C (formulación A, Tabla 4.1). Los valores experimentales de altura de la columna, se usaron en una expresión de segundo orden y las gráficas de $1/(H_t - H_{eq})$ en función del tiempo se encontraron lineales para concentraciones iniciales de reactivo.

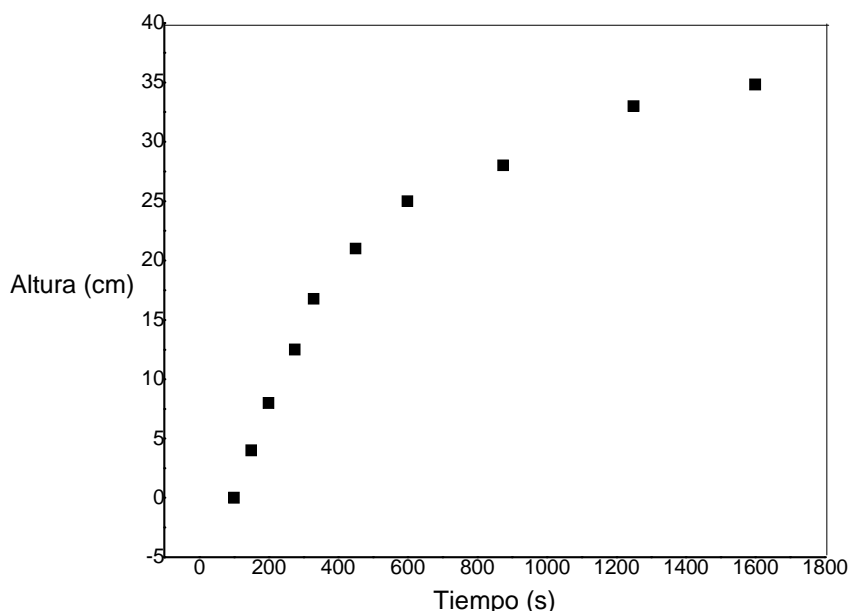


Fig. 5.14 Altura de la columna de espuma en función del tiempo para reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 30°C.

En la figura 5.15 se presenta la gráfica del término $1/(H_t - H_{eq})$ en función del tiempo, donde se observa un cambio de pendiente al final del proceso que puede atribuirse a la diferencia en la reactividad de ambos grupos NCO en la molécula de TDI. La ecuación de rapidez es de segundo orden y corresponde a la reacción entre el polipropilenglicol y el TDI, reacción presentada en la ecuación 3.1.

A partir de las concentraciones de isocianato al inicio y durante el proceso de crecimiento de la espuma es posible obtener el porcentaje de avance en la reacción de formación de poliuretano (ecuación 3.13). A tiempo cero se calcula la cantidad de grupos NCO que van a reaccionar durante el proceso de expansión y formación de espuma. La razón de grupos isocianato al inicio y durante la formación de espuma (NCO_0/NCO_t) permite determinar el porcentaje de isocianato (% NCO) que ha reaccionado (figura 5.16).

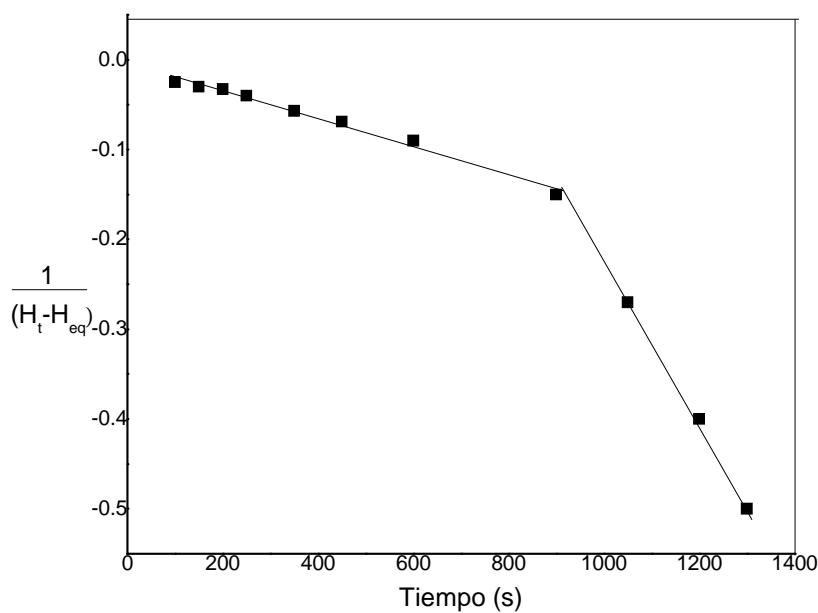


Fig. 5.15 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 30°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.14.

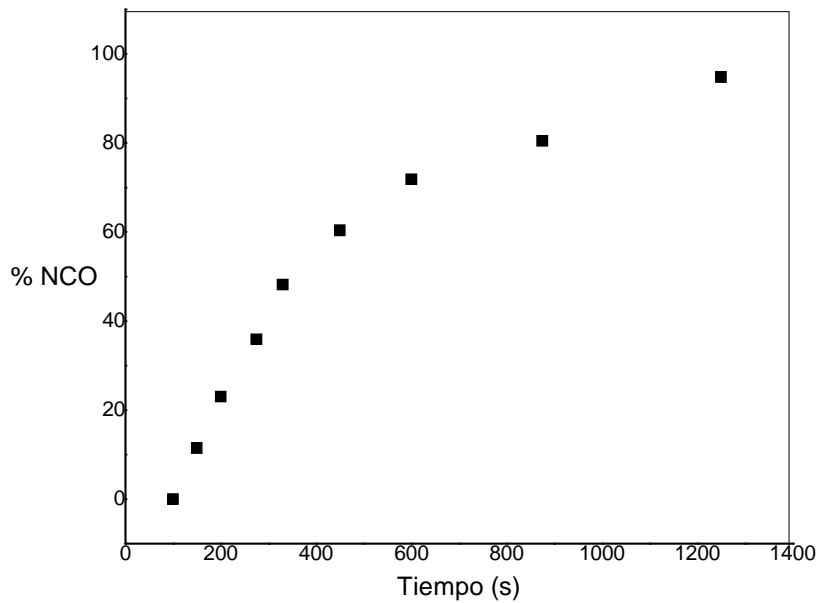


Fig. 5.16 Conversión de NCO en función del tiempo para reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 30°C.

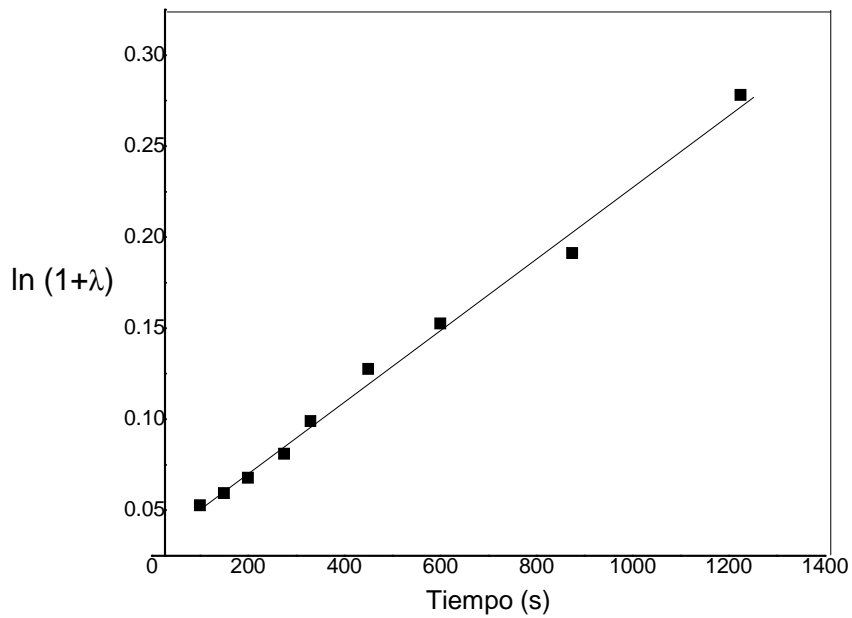


Fig. 5.17 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 30°C, Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

La concentración de isocianato en función del tiempo obtenida por la ecuación 3.13 a temperatura de 30°C (figura 5.17), puede ser usada en la medición de la conversión, conociendo las concentraciones iniciales de los reactivos y el crecimiento de la espuma. Conociendo la concentración inicial de grupos hidroxilo, es posible determinar la constante “k” de la cinética de reacción de adición entre los grupos hidroxilo del polirol e isocianato de la molécula de TDI para formar el poliuretano (ecuaciones 3.15 y 3.16) como se presenta en la figura 5.17. Con las mediciones de la altura de la columna (ecuación 3.13) y las concentraciones iniciales de polirol, agua e isocianato, se determina el perfil de crecimiento en la reacción de adición entre los grupos hidroxilo del polirol y el agua, así como el isocianato de la molécula de TDI para formar el poliuretano, figura 5.18.

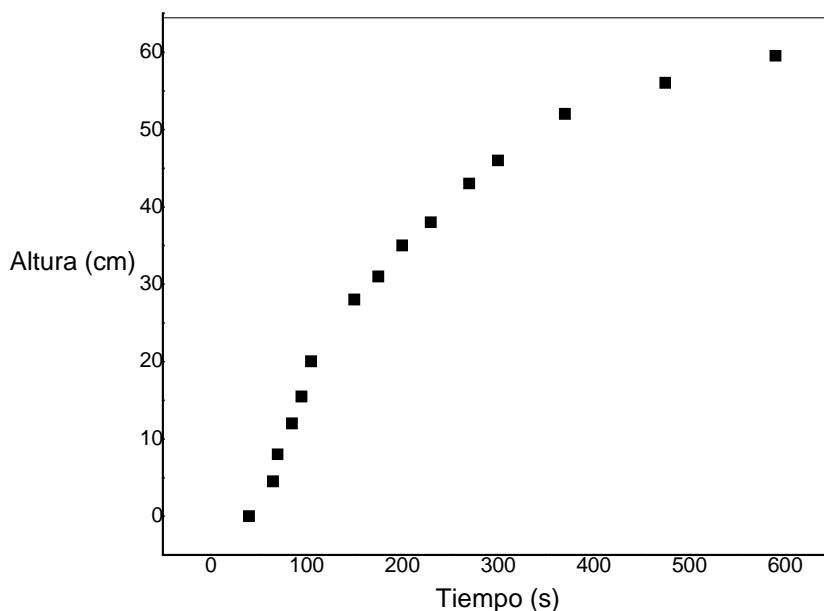


Fig. 5.18 Altura de columna de espuma en función del tiempo para reacción catalizada de polipropilenglicol, agua y TDI a 30°C

La reacción de formación de poliuretano muestra una cinética segundo orden^[4]. Los valores $1/(H_t - H_{eq})$ y el porcentaje de avance de reacción de grupos NCO en función del tiempo del sistema isocianato, polioliol y agua se presentan en la figuras 5.19 y 5.20 respectivamente. La ecuación de la línea recta permite determinar la constante de la cinética de la reacción. Los datos experimentales se han usado en las ecuaciones 3.13 y 3.14, (formulación B, Tabla 4.1), para obtener k_1 y k_2 , los parámetros cinéticos son calculados con la ecuación [3.21], figura 5.21.

Para la reacciones de formación de poliuretano y dióxido de carbono durante el proceso de formación de espuma de poliuretano, las constantes de rapidez k_1 ($2.54 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y k_2 ($4.53 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) son del mismo orden de magnitud que los reportados en trabajos previos^(17,20).

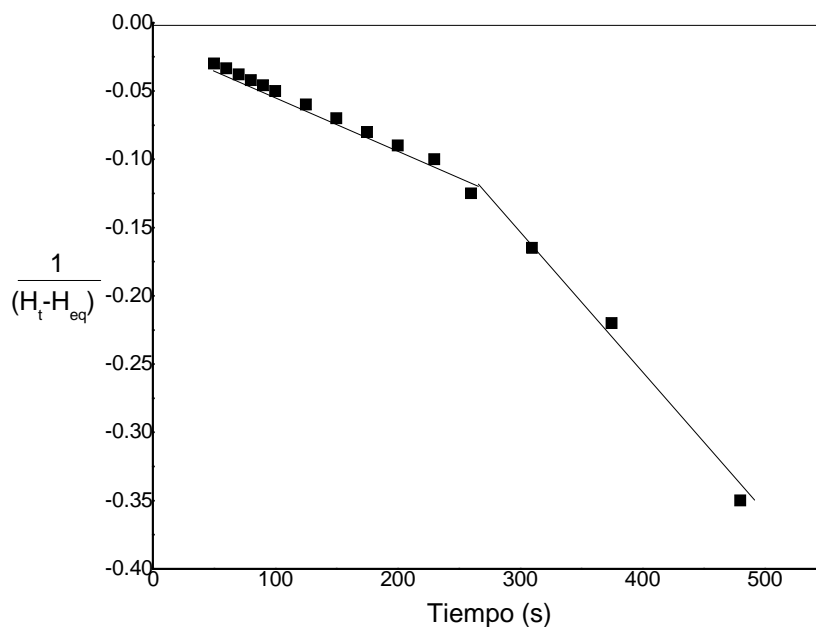


Fig. 5.19 Reacción catalizada de polipropilenglicol, y TDI a 30°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.14.

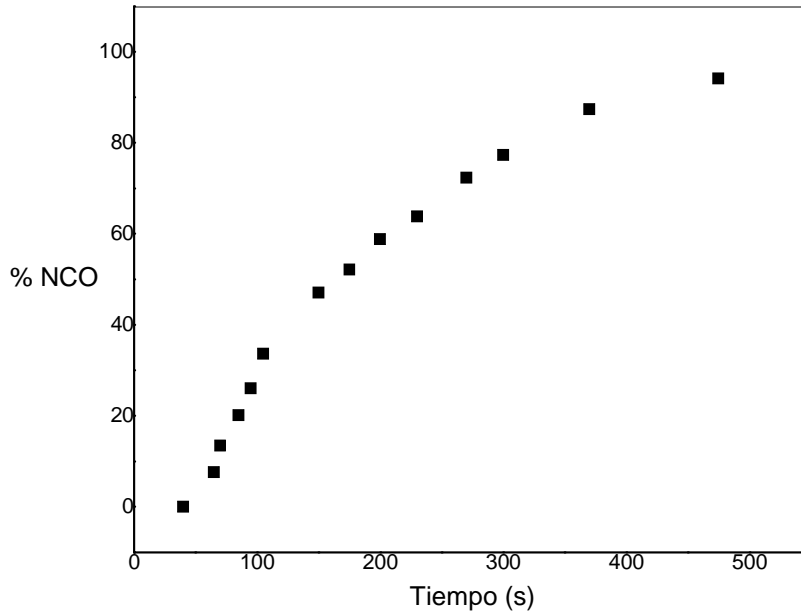


Fig. 5.20 Conversión de NCO en función del tiempo. Reacción de polipropilenglicol, Agua y TDI a 30°C

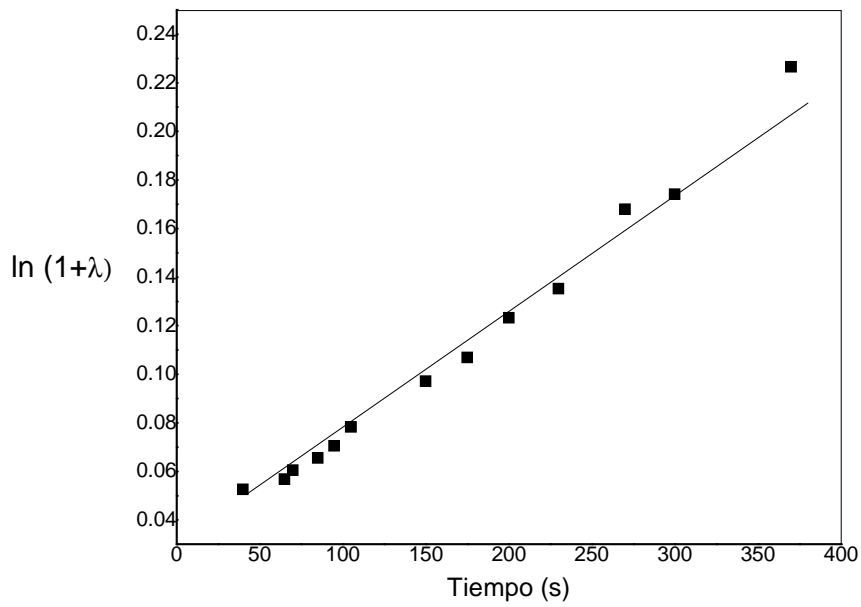


Fig. 5.21 Reacción catalizada de polipropilenglicol, agua y TDI a 30°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

La reacción entre el polipropilenglicol y un isocianato aromático en la síntesis de poliuretano flexible, ha sido estudiada para el proceso de obtención de espuma en columna. Este estudio ha mostrado la validez de ésta técnica para monitorear la reacción con mediciones de altura. El patrón de reacción básico catalizado es de un alcohol e isocianato a partir del cual se han calculado las constantes cinéticas de reacción. La cinética de polimerización de TDI con polipropilenglicol es un sistema catalizado que puede ser descrito por dos ecuaciones de segundo orden dependientes representando el consumo del grupo NCO; o por una ecuación de segundo orden y un proceso físico de expansión, sin la presencia de agua en el sistema. La reacción entre los grupos funcionales NCO e hidroxilo se desarrolla con menor rapidez sin la presencia de agua.

Aunque las ecuaciones cinéticas han sido previamente utilizadas para describir los diisocianatos alifáticos y aromáticos^(4,17,20), éstos modelos no son capaces de describir el proceso de solidificación del poliuretano. Sin embargo, son capaces de predecir el comportamiento cinético a una misma temperatura, considerando que en la parte inicial del proceso no se presentan reacciones alternas en competencia. Una vez que se mide la cinética de reacción utilizando la altura de la espuma a una temperatura, se procedió a hacer la medición del resto de las cinéticas a distintas temperaturas 20, 25, 28, 30, 34 y 38°C, ecuación 3.16, figuras 5.22 a 5.26.

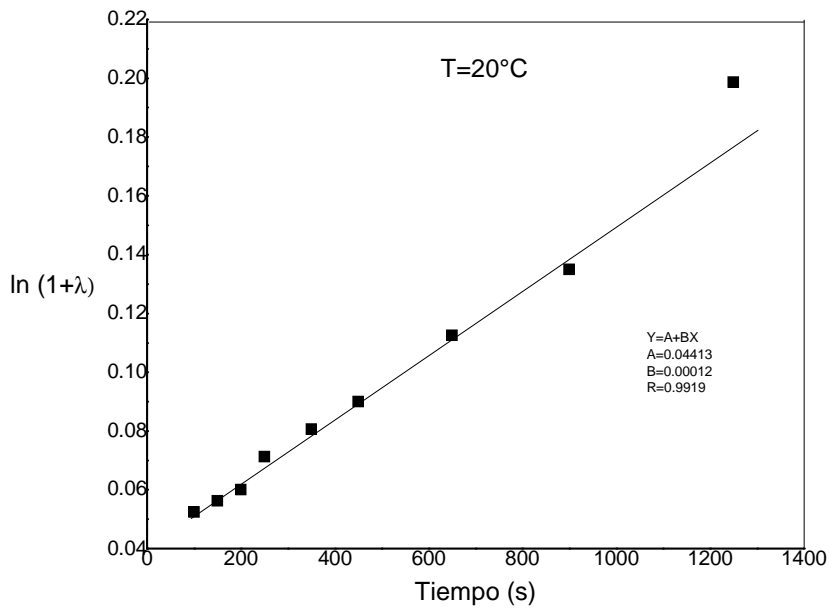


Fig. 5.22 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 20°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

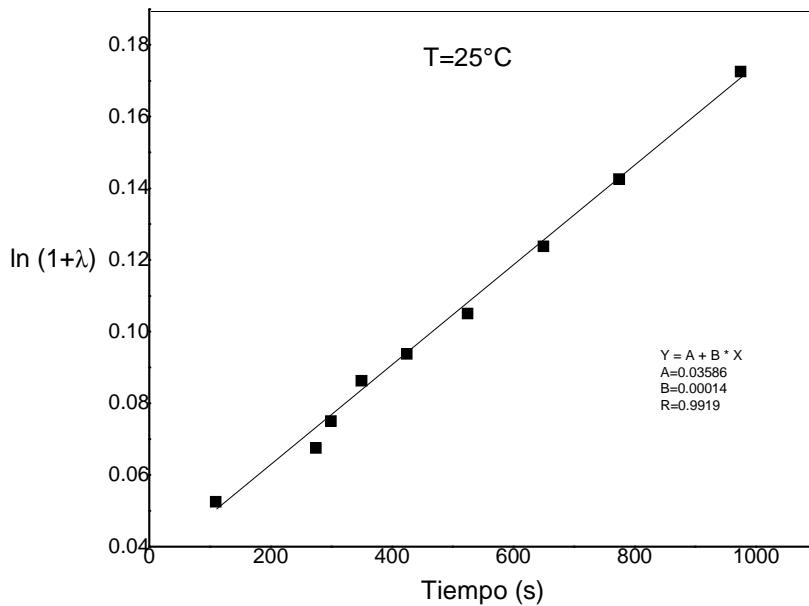


Fig. 5.23 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 25°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

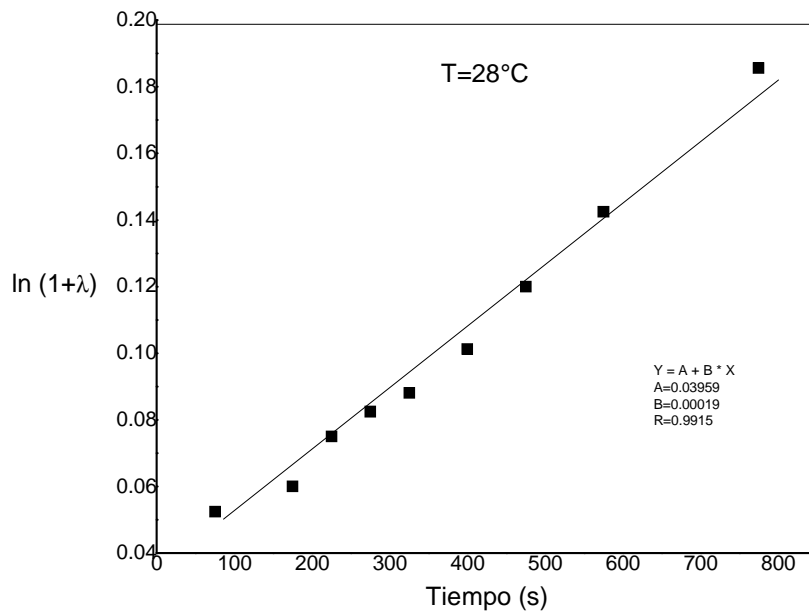


Fig. 5.24 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 28°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

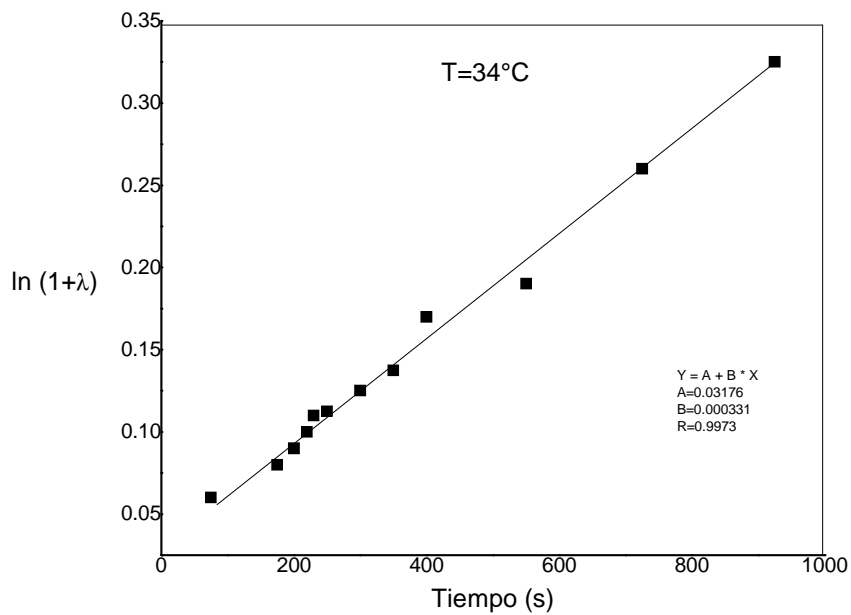


Fig. 5.25 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 34°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

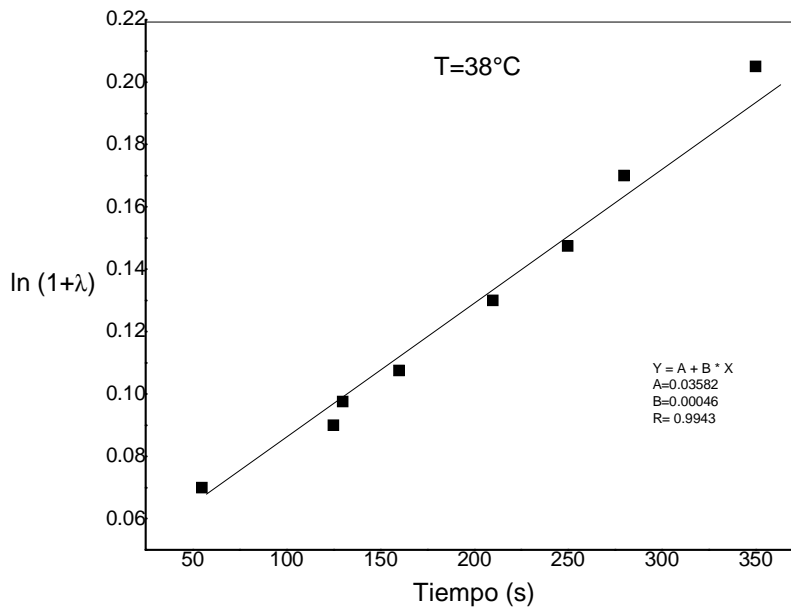


Fig. 5.26 Reacción catalizada de polipropilenglicol y TDI a 38°C. Método de Guggenheim, ecuación 3.15.

Por medio de la ecuación de Arrhenius, $\ln k$ vs $1/T$ se calcula la energía de activación ($E_a = 26.75 \text{ kJ/mol}$), como se presenta de manera gráfica en la figura 5.27. “ k ” es la constante de la cinética de la reacción, calculada de la ecuación 3.15 y obtenida a distintas temperaturas de las figuras 5.22 a 5.26. Los cálculos de la constante de la cinética de reacción a distintas temperaturas y su correspondiente error estándar (E) se presentan en la Tabla 5.2

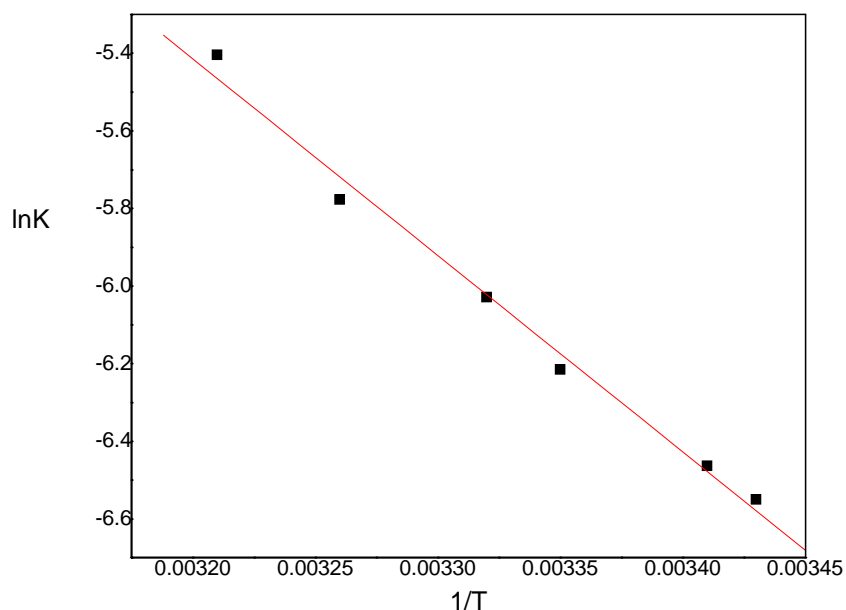


Fig. 5.27. Energía de activación de la reacción de obtención de espuma de poliuretano. $\ln k$ en función de $1/T$.

Tabla 5.2 Ajuste lineal, ecuación 3.15, sistema polipropilenglicol-TDI y polipropilenglicol-TDI-agua a 30°C.

Temperatura °C	k ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
20	1.2×10^{-4}	5.6×10^{-6}
25	1.4×10^{-4}	3.7×10^{-6}
28	1.9×10^{-4}	8.2×10^{-6}
30	2.5×10^{-4}	4.2×10^{-6}
34	3.3×10^{-4}	2.3×10^{-5}
38	4.6×10^{-4}	2.1×10^{-5}
30 (Formulación B)	4.5×10^{-4}	1.6×10^{-5}

En el análisis infrarrojo de uretanos, las áreas espectrales de interés pueden ser identificadas: el enlace N-H ocurre entre $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$, la zona de las amidas (también conocida como carbonilo) entre $1800\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, la transmitancia del isocianato a 2270 cm^{-1} y una segunda zona de amidas en 1600 cm^{-1} . La transmitancia a 1405 cm^{-1} puede ser usada para monitorear cualitativamente la

formación de un trímero. En el caso de un sistema que contenga agua, la urea libre que no esté asociada al uretano se puede observar entre 1715 y 1730 cm^{-1} . El perfil de infrarrojo de poliuretano se presenta en la figura 5.28. El contenido de isocianato final es reducido aproximadamente a nueve por ciento, éstos resultados concuerdan con Harthcock y colaboradores donde el contenido de isocianato final determinado por espectroscopia por infrarrojo corresponde a ocho por ciento. La banda originalmente presente en 2270 cm^{-1} ha prácticamente desaparecido, ésta secuencia de reacción análoga proporciona una directa relación con resultados previamente publicados^(24,38).

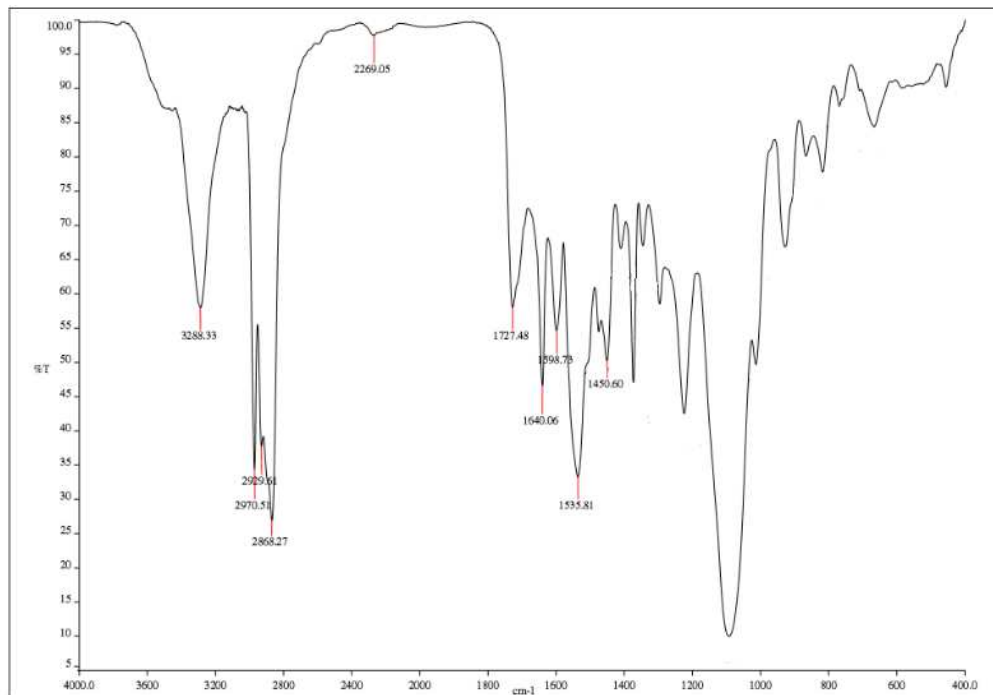


Figura 5.28 Espectro de infrarrojo de espuma de poliuretano (para reacción catalizada de polipropilenglicol, agua y TDI)

CONCLUSIONES

La cinética de la reacción de espuma de poliuretano se determinó a partir de la evolución de la altura y volumen de la columna de espuma y como un nuevo método para determinar parámetros cinéticos. Se determinaron las constantes de reacción de la cinética de formación de poliuretano mediante una metodología simple que consiste en medir el crecimiento de espuma en columna en función del tiempo. Este procedimiento puede ser utilizado para medir la cinética de otros materiales generados como espumas poliméricas.

La tensión superficial dinámica del sistema poliol-tensoactivo medida mediante la técnica de gota pendiente, indica que el proceso difusional rige la tensión superficial a tiempos cortos.

El módulo de elasticidad de Gibbs expresado en términos de la primera y segunda derivada de presión superficial en función de la composición describe satisfactoriamente el comportamiento de la espuma de los sistemas binarios no acuosos poliol-polidimetilsiloxano.

La tensión superficial instantánea del sistema poliol-polidimetilsiloxano se determinó mediante la técnica de presión máxima de burbuja en su versión diferencial. Los valores de tensión superficial obtenidos por éste método se acoplaron al módulo de elasticidad de Gibbs mediante el modelo de Langmuir atractivo que proporcionó resultados satisfactorios de la estabilidad y divergencia de la espuma en consonancia con las formulaciones empíricas empleadas en la producción de espuma de poliuretano. Este modelo permite determinar la región de mayor estabilidad en la espuma, es una metodología válida y útil en la

industria del poliuretano para predecir la concentración óptima de tensoactivo en una formulación de una espuma polimérica.

El comportamiento de la espuma del sistema binario polioli-polidimetilsiloxano es de tipo transitorio. El polioli-polipropilenglicol con mayor peso molecular y sin unidades de óxido de etileno en su estructura, presentó mayor volumen de espuma y estabilidad en las pruebas de espumabilidad.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) D. M. Abascal, J. Gracia. Surface Tension and Foam Stability of Commercial and Calcium Caseinates. *Food Hydrocolloids*. 23 (2009) 1848-1852.
- (2) A. W. Adamson. *Physical Chemistry at Interfaces*. Wiley, New York, 1990.
- (3) J.M. Andreas, E.A. Hauser, W.B. Tucker. Boundary Tension by Pendant Drops. *Journal Physics Chemistry*. 35 (1988) 105-1212.
- (4) S. Ajithkumar, S.S. Kansara, K. Patel, Kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanate reactions. *European Polymer Journal* 34 (1998) 1273-1276.
- (5) ASTM. Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids. Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01 Designation : D 1957-86. Reapproved 2001.
- (6) ASTM. Standard Test Method for Acid Value of Fatty Acids and Polymerized Fatty Acids. Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01 Designation : D 1980-87. Current edition approved 1986.
- (7) ASTM. Standard Specification for Toluene Diisocyanate. Annual Book of ASTM Standards. Vol 08.01. Designation : D 1786.
- (8) J. Bernardini, P. Cinelli, I. Anguillesi, M. Coltelli, A. Lazzeri, Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. *European Polymer Journal*. 64 (2015) 147-156.
- (9) H. Bianco, A. Marmur. Gibbs Elasticity of a Soap Bubble. *Journal of Colloid and Interface Science*. 158 (1993) 295-302.
- (10) G. Biesmans, L. Colman, R. Vandensande. Analysis to Classify PDMS Surfactants used to Make Rigid Polyurethane Foams based on their Dynamic Surface Tension Characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*. 199 (1998) 140-150.
- (11) G. Bleys, P. Joos. Adsorption kinetics of Bolaform Surfactants at the air water interface. *Journal Physics Chemistry*. 89 (1985) 1027-1032.
- (12) J.R. Campanelli, X. Wang, Dynamic Interfacial Tension of Surfactant Mixtures at Liquid-liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 213(1999) 340-351.
- (13) D. Carazzo, A. Wohlfeil, F. Ziegler. Dynamic Surface Tension Measurement of Water Surfactant Solutions. *Journal of Chemical Engineering Data*. 54 (2009) 3092-3095.
- (14) R. Daniel, J.C. Berg. Diffusion-controlled Adsorption at the Liquid-Air Interface: The Long-Time Limit. *Journal of Colloid and Interface Science*. 237 (2001) 294-296.
- (15) J. Eastoe, J. Dalton, G. Rogueda, E. Crooks, A. Pitt, E. Simister. Dynamic Surface Tension of Nonionic Surfactant Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 188 (1997) 423-430.
- (16) J. Eastoe, J. Dalton. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. *Advances in Colloid and interface Science*. 85 (2000) 103-144.
- (17) A. Eceiza, J. Zabala, J.L. Egiburu, M.A. Corcuera, J. Mondragón, J.P. Pascault. Reaction kinetics with polyhexamethylene-pentamethylenecarbonate diol. *European Polymer Journal*. 35 (1999) 1949-1958.
- (18) F. Elizalde, J. Gracia, M. Costas, "Effect of aggregates in bulk and surface properties. Surface tension, foam stability and heat capacities for 2-butoxyethanol+water. *Journal of Physical Chemistry*. 92 (1988) 3565-3568.
- (19) J.H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. 1981.
- (20) B. Fernandez, L. Rueda, P.M. Stefani, K.de la Caba, I. Mondragón, A. Eceiza. Kinetic and

thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6hexamethylenediisocyanate and poly(carbonate-co-ester) diol. *Thermochimica Acta.* 459 (2007) 94-103.

(21) J. Gracia Fadrique. *Cinética de Adsorción Superficial*. Tesis de Maestría. U.N.A.M. 1979.

(22) J. Gracia. Langmuir-BET Surface equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir.* 15 (1999) 3279-3282.

(23) F. K. Hansen, G. Rodsrud. Surface Tension by Pendant Drop. *Journal of Colloid and Interface Science.* 141 (1991) 1-9.

(24) M.A Harthcock, B.L. Davis, R.D. Priester, J.V. McClusky, R.E. O'Neill, R.B. Turner. FT-IR.A Probe into the Reaction Kinetics and Morphology Development of Urethane Foams. *Journal of Cellular Plastics.* 26 (1990) 346-367.

(25) C. Hepburn. *Polyurethane Elastomers*. Elsevier Science Publishers LTD: London and New York. 1992.

(26) R. Herrington, K. Hock. *Flexible polyurethane foams*. 2nd. Ed. Midland. MI: Dow Chemical Co. 1997.

(27) T. Horozov, L. Arnaudov. Adsorption Kinetics of some Polyethylene Glycol Octylphenyl Ethers Studied by the fast formed drop technique. *Journal of Colloid and Interface Science.* 222 (2000) 146-155.

(28) C. Hsu, C. Chang, S. Lin. Comments on the Adsorption Isotherm and Determination of Adsorption kinetics. *Langmuir.* 13 (1997) 6204-6210.

(29) P. Joos, J.P. Fang, G. Serrien. Comments on Some Dynamic Tension Measurements by the Dynamic Bubble Pressure Method. *Journal of Colloid and Interface Science.* 151(1992) 144-149

(30) B. D. Kaushiva, S.R. McCartney, G.R. Rossmly, G.L. Wilkes. Surfactant level influences on structure and properties of flexible slabstock polyurethane foams. *Polymer.* 41 (2000) 285-310.

(31) G. Lemus Barajas. *Comportamiento y Predicción de Espumas Transitorias, Sistemas Binarios*. Tesis de Maestría. U.N.A.M. 2007.

(32) X.S. Li, J.A.W. Eliot, W.C. McCaffrey, D. Yan. Dynamic Surface Tension of Athabasca bitumen vacuum residue including the effect of dissolved air. *Journal of Colloid and Interface Science.*(2005) 11-17.

(33) S. Lin, R. Tsay, L. Lin, S. Chen. Adsorption Kinetics of C₁₂H₈ at the air-water interface; Adsorption onto a Clean Interface. *Langmuir.* 12 (1996) 6530-6536.

(34) S. Lin, K. McKeigue, C. Maldarelli. Diffusion-Limited interpretation of the induction period in the relaxation in Surface Tension due to the adsorption of straight chain, Small Polar Group Surfactants; Theory and experiments. *Langmuir.* 7 (1991) 1055-1066.

(35) K. Lukenhaimer, K. Malysa. Simple and Generally Applicable Method of Determination and Evaluation of Foam Properties. *Journal of Surfactants and Detergents.* 6 (1) (2003) 69-74.

(36) M.A. Martínez Vitela. *Cinética de Adsorción del líquido iónico HmimCl*. Tesis de Maestría. U.N.A.M. 2013

(37) P. Mazo, L.A. Ríos, D. Estenoz. Síntesis y Caracterización de Espumas Flexibles de Poliuretano Obtenidas a partir de Aceite de Castor Maleinizado. *Polímeros.* 19(2) (2009) 149-154

(38) R. Merten, D. Lauerer, M. Dahm. IR Spectroscopic Studies of Urethane Foam Formation. *Journal of Cellular Plastics.* 4 (1968) 262-275.

- (39) R. Miller, S.S. Dunkin, G. Kretzschmar. Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- (40) M. Novelo, J. Gracia. Concentración micellar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. *Educación Química* 16 (1) (2005) 63-67.
- (41) E. Olvera Magaña. Identificación de fuerzas intermoleculares en la interfase mediante ecuaciones de Langmuir. Tesis de Licenciatura. U.N.A.M. 2008.
- (42) G. Padrón, E.M. Arias, J. Romero, A. Benavides, J. Zamora, S.P. García. Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. *Propiedades físicas y de biodegradabilidad. Revista de la Sociedad Química de México.* 48(2) (2004) 156-164.
- (43) A. Piñeiro, P. Brocos, J. Gracia, A. Amigo. Application of the Extended Langmuir model to surface tension data of Binary Liquid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria.* 237 (2005) 140-151.
- (44) Ribeiro da Silva, V. Mosiewicki, M.A. Yoshida, M.I. Coelho da Silva, M. Stefani, P.M. Marcovich, N.E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. *Polymer Testing* 32(2) (2013) 438-445.
- (45) M. Rosen. Surfactants and interfacial phenomena. 3^{ra} Edición. Jhon Wiley & Sons: New Jersey 2004.
- (46) J. Ross, G. Miles. An Apparatus for Comparison of Foaming Properties of Soaps and Detergents. *Oil & Soap.* 18 (1941) 99-100.
- (47) S. Ross, G. Nishioka. Foaminess of binary and ternary solutions. *Journal of Physical Chemistry.* 78 (1975) 1561-1565.
- (48) Murray R. Spiegel. Teoría y Problemas de Probabilidad y Estadística. 1ra. Edición. McGraw-Hill/Interamericana de México. 1991.
- (49) L. Ugarte, A. Saralegi, R. Fernández, L. Martín, M.A. Corcuera, A. Eceiza. Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. *Industrial Crops and Products.* 62, (2014) 545-551.
- (50) J. Viades-Trejo, J. Gracia. Curvatura y Termodinámica. *Educación Química* 18(2) (2006) 122-126.
- (51) J. Viades-Trejo, D.M. Abascal-González, J. Gracia-Fadrique. Critical Micelle Concentration of Poly(Oxy-1,2-Ethanediy), α -Nonyl Phenol-x-Hydroxy Ethers (C₉H₁₉C₆H₄Ei=6,10.5,12,17.5) by Surface Equations of State. *Journal of Surfactants and Detergents.* 15 (2012) 637-645.
- (52) J. Viades-Trejo, A. Amigo, J. Gracia. Activity coefficients at infinite dilution for surfactants. *Fluid Phase Equilibria.* 250 (2006) 158-164.
- (53) J. Viades-Trejo, J. Gracia. A new surface equation of state hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria.* 264 (2008) 12-17.
- (54) A. F. Ward, L. Tordai, Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions. The Role of Diffusion in Time-Effects. *Chem. Phys.* 14 (1946) 453.
- (55) C. Ybert, J.M. di Meglio. Study of Protein Adsorption by Dynamic Surface Tension Measurements: Diffusive Regime. *Langmuir.* 14 (1998) 471-475.
- (56) X.D. Zhang, C.W. Macosko, H.T. Davis, A.D. Nikolov, D.T. Wasan. Role of Silicone in Flexible Polyurethane Foam. *Journal of Colloid and Interface Science.* 215 (1999) 270-279.
- (57) Dennis G. Zill. Cálculo con Geometría Analítica. 1ra Edición. Wadsworth International/Iberoamérica, Belmont, California. 1985.

Surface Tension and Foam Stability Prediction of Polydimethylsiloxane-Polyol Systems

Oscar Arciniega Saavedra, Jesús Gracia Fadrique

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México
Email: jgraciaf@unam.mx

Received September 22, 2012; revised October 15, 2012; accepted November 5, 2012

ABSTRACT

The Gibbs elasticity modulus represents an important tool to predict the foamability for transient and permanent foams like polyurethane flexible systems. Elasticity is related to foamability and so is used as a synonymous for the purpose of this paper. In this article we propose a method and a thermodynamic model to analyze the espumability of silicone surfactants in polyol binary mixtures using surface tension data. The present work describes foamability through the Gibbs elasticity modulus expressed in terms of first and second derivatives of surface pressure vs bulk composition. Furthermore, the Gibbs adsorption equation and the corresponding novel surface equation of state based on a modification of the Langmuir isotherm resulted in an elasticity equation with analytical solution. It is shown that according to foam model systems of surfactant solution in polyol used at commercial processes, optimum concentration level of surfactant obtained at this article by Gibbs adsorption equation and maximus on elasticity modulus finally match.

Keywords: Gibbs Elasticity Modulus; Foamability; Langmuir Isotherm; Gibbs Adsorption Equation

1. Introduction

Polyurethane foams are made by mixing an isocyanate and a polyol component [1]. Normally the polyol stream contains additives to achieve the end properties, among these additives are blowing agents, catalysts and surfactants. Silicone surfactant plays an important role in flexible polyurethane foam through decrement of the surface tension. Copolymers of a polydimethylsiloxane are well known and used as surfactants in polyurethane industry. Foam behaviour or foamability is a complex phenomena related with the composition and chemical structure of the amphiphile and depends on many factors such as type of the foam films, surface forces, disjoining pressure, temperature, kinetics of thinning and film rupture, surface and bulk rheology [2,3]. The mechanical properties of the cured polyurethane foam as air permeability and cell size are affected significantly by the structure of the silicone surfactant used in the formulation. Surfactants based Polydimethylsiloxane (PDMS) help with nucleation and in stabilizing foaming mixtures. *G. Besmans, L. Colman* and *R. Vandensande* used the maximum bubble pressure method to measure dynamic behavior of these silicone surfactants (PDMS) in the viscous polyol medium, a method which allowed fast screening of novel surfactants [4], that has been proved for measuring the dynamic response of surfactants in aqueous media. According to *G. Besmans, L. Colman* and *R. Vandensande*, dynamic sur-

face tension response was measured in methyl capped polyethylene glycol PEG (MW 500 from ICI) using a surfactant loading of 0.1% by weight. Surfactants were obtained from Goldschmidt AG, Osi, and Air Products.

Commercially polydimethylsiloxane based surfactants are of a polymeric nature with a natural spread of molecular weight. The exact structure is part of the proprietary knowledge of the surfactant suppliers (**Figure 1**), but can be described with the formula where D is dimethylsiloxane and D is methylsiloxane with polyoxyalkylene, substitute R is composed of polyethylene oxide and polypropylene oxide [4].

2. Materials and Methods

Analytical grade nonyl phenol ethoxylates were purchased from Sigma and used with no further purification.

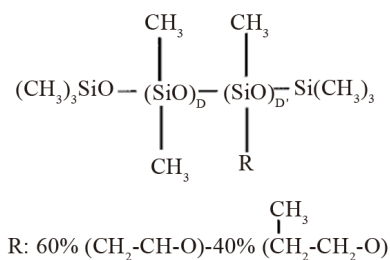


Figure 1. The structure of a typical surfactant used in polyurethane foam systems.

Silicone Tegostab BF-2370 provided by Goldschmidt AG (**Figure 2**), was used as surfactant with a molecular mass of 8800 g/mol [5]. The polyol polypropylene glycol was supplied by Sigma Aldrich, molecular mass is 2700 g/mol. Pluronic L61 (BASF) is a block copolymer, the average molecular mass is 2000 g/mol, consisting of 10% ethylene oxide and 90% propylene oxide.

Surfactant-polyol mixtures were prepared at controlled temperature of 30°C. The samples were placed in a thermostated vessel during the surface tension measurements and the temperature was regulated (within ± 0.1°C).

Surface tension methods

A dynamic method for surface tension was chosen, the maximum bubble pressure method displays surface tension based on instantaneous bubble formation [6-8]. This is a dynamic method selected for surface tension measurements due to polyurethane foam formulation taking seconds during its production.

Surface tension vs composition was measured using QC3000 SensaDyne Surface Tensiometer (within ±0.1 dyne/cm) fitted with a bath (Haake K20/DC30) allowing to control the temperature (within ±0.1°C). An inert process gas (nitrogen or dry air) is bubbled slowly through two probes of different radio that are immersed in a test fluid. The bubbling of the nitrogen through the probes produces a differential pressure signal (ΔP) which is directly related to the fluid surface tension (σ).

The Young-Laplace equation rules the relation among curvature, surface energy and pressure difference between two phases; it has been used to describe spherical and non spherical shapes either in the absence or under the influence of an external field. The general expression for the mechanical equilibrium between phases separated by spherical surface is

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \tag{1}$$

where r is the sphere radius and ΔP is the difference in the pressure between phases. The difference in the pressure P_2 at the large probe from the pressure P_1 at the small probe results in a differential pressure equation keeping the two probes at the approximate same immersion depth cancelling the effects of liquid level (**Figure 3**), and the additional variation in the hydrostatic pressure caused by the gravitational field effect.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\sigma}{r_1} \right) - \left(\rho gh + \frac{2\sigma}{r_2} \right) = \frac{2\sigma}{r_1} - \frac{2\sigma}{r_2} \tag{2}$$

Foam formation test

Foam was produced using a glass column of 1000 ml fitted at the bottom with a porous glass disk. Samples of the polydimethylsiloxane dispersions were carefully pured into the column and foam was produced at a constant temperature of 30°C by passing gas trough the porous

glass (pore diameter 0.2 μm) at a controlled flux between 20 and 60 ml/min during ten minutes (**Figure 4**). Surfactant concentration ranged between 0.05 and 1.2 wt%. Results were expressed as foamability or the volume produced by a weight fraction of surfactant in polyol.

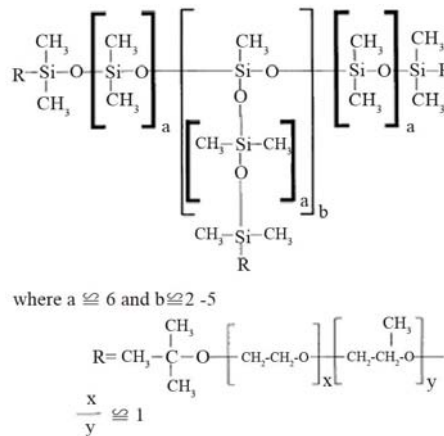


Figure 2. Structure of tegostab BF 2370.

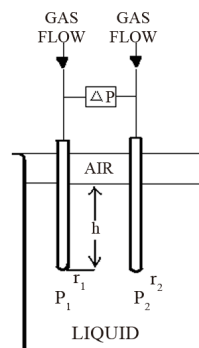


Figure 3. Differential pressure schematic.

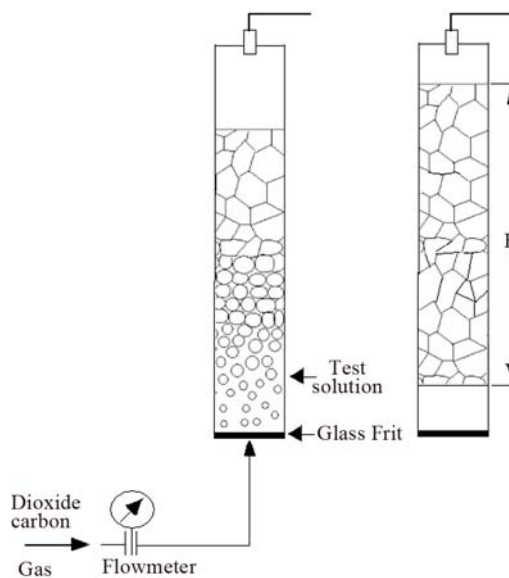


Figure 4. Schematics of the foam column test.

3. Results and discussion

Although surface properties for both kinds of polyols were similar (Figure 5), foaming behaviour presented differences (Figure 6). The foaming behaviour increased with concentration, with a maximum around the critical concentration and then decreased; an expected behaviour for transient foams.

Some works have been published describing methods to calculate equilibrium constants of molecular complexes in aqueous solution or to predict activity coefficients at infinite dilution from surface tension data [9, 10]. In this line it has been recently developed a model [11], able to describe the dependence of the surface tension on the concentration for a wide variety of solutions with different behavior (Figures 7 and 8), the model has been named Langmuir modified [12], that can be expressed as

$$\pi = \Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (3)$$

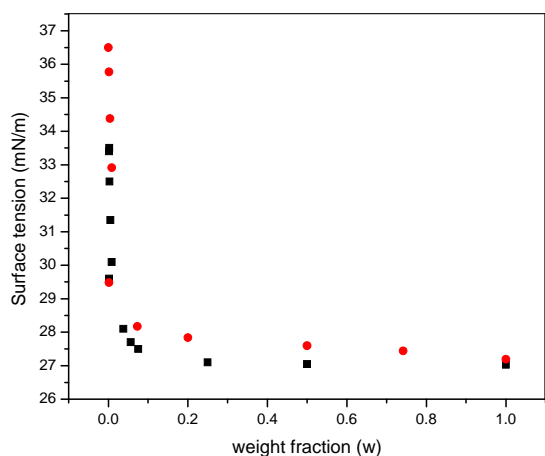


Figure 5. Surface tension at 30°C of PDMS at (●) Polypropylene glycol and (■) Pluronic L61.

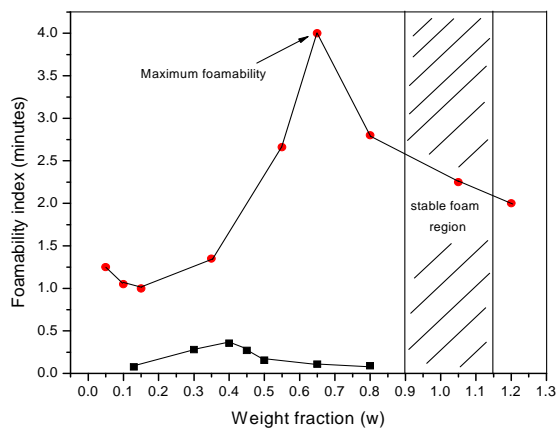


Figure 6. Foamability at 30°C of PDMS at (●) Polypropylene glycol and (■) Pluronic L61.

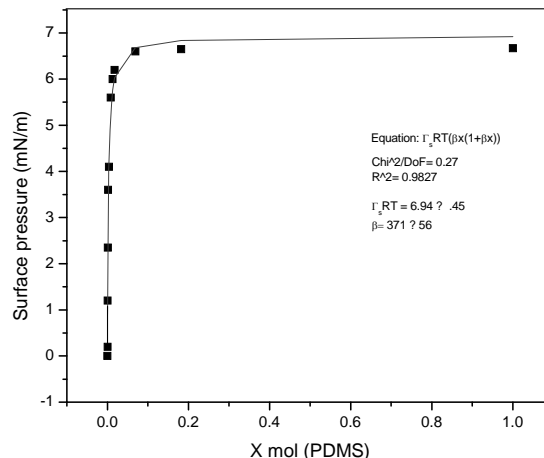


Figure 7. Langmuir modified. Pluronic L61-PDMS system.

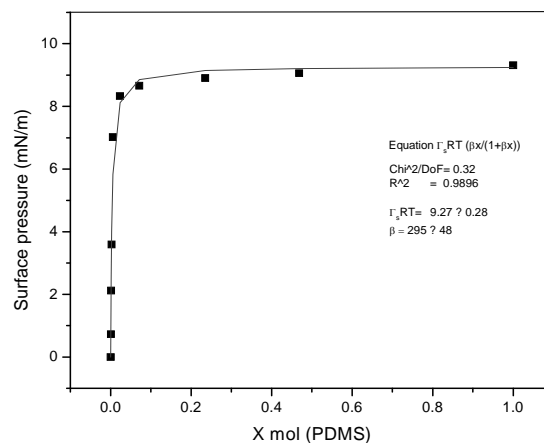


Figure 8. Langmuir modified. Polypropylene glycol-PDMS system.

where π is surface pressure, Γ is the excess surface concentration and is equal to the reciprocal area, Γ_s is the maximum surface concentration, R is the universal gas constant, T is the absolute temperature and β is a measure of the lyophobicity, so, based on the Langmuir isotherm, where θ is the surface coverage, $\theta = \Gamma/\Gamma_s$;

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (4)$$

The Gibbs adsorption isotherm allows us to transform an isotherm to a surface equation of state [13]. The Langmuir isotherm in fluid-fluid interfaces, coupled with the Gibbs equation, leads to;

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (5)$$

The combination of Equations (4) and (5) and integral form leads to the corresponding surface equation of state SEOS

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (6)$$

from the Lagmuir-Frumkin equation;

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1-\theta) \tag{7}$$

Equation (7) does not include attractive effects, so is proposed a general function $f(\theta)$;

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1-\theta) - f(\theta) \tag{8}$$

That can be expressed as series expansion;

$$\begin{aligned} \pi = \Gamma_s RT \left(\theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) \\ - \Gamma_s RT \left(\frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \frac{\theta^4}{4} + \dots \right) \end{aligned} \tag{9}$$

Obtaining the final Equation (3) to which the experimental data are fitted;

$$\pi = \Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 + \beta x}$$

Polidimethylsiloxanes form transient foams in polyols, meaning that the foam is present as long as the gas flux is present and depended on concentration. Pluronic L61 showed lower foamability with bubbles breaking up as soon as the gas flux was interrupted. On the other hand Polypropylene glycol showed better foamability with a maximum that coincides with the critical concentration just as predicted for transient foams.

Gibbs elasticity modulus is closely related to foamability and is expressed as;

$$\varepsilon = 2 \frac{d\sigma}{d \ln A} \tag{10}$$

Γ is the surface concentration and is equal to the reciprocal of the molecular area;

$$A = \frac{1}{\Gamma} \tag{11}$$

leads to the equation;

$$\varepsilon = -2\Gamma \frac{d\sigma}{d\Gamma} \tag{12}$$

Surface tension expressed as surface pressure;

$$d\sigma = -d\pi \tag{13}$$

Expressions (12) and (13) can be substituted in Equation (10) providing;

$$\varepsilon = 2\Gamma \frac{d\pi}{d\Gamma} \tag{14}$$

Surface pressure can be used instead of surface tension and the associated area changed for specific area, thus

$$\varepsilon = 2\theta \frac{d\pi}{d\theta} \tag{15}$$

That can be expressed as;

$$\varepsilon = 2\theta \frac{(d\pi/dx)}{(d\theta/dx)} \tag{16}$$

From Gibbs adsorption equation;

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \tag{17}$$

Surface coverage can be used instead of surface tension, so

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \tag{18}$$

The first derivative with respect to mol fraction is;

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d^2\pi}{dx^2} \right)_T + \frac{1}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \tag{19}$$

By substituting relationships (18) and (19) into Equation (16) to express Gibbs elasticity modulus as;

$$\varepsilon = 2x \frac{\left(\frac{d\pi}{dx} \right)^2}{x \left(\frac{d^2\pi}{dx^2} \right) + \left(\frac{d\pi}{dx} \right)} \tag{20}$$

The combination of Equation (3) and (20) leads to

$$\varepsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\beta x}{(1 + \beta x)(1 - \beta x)} \tag{21}$$

Equation (21) can be expressed as follows;

$$\varepsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 - \beta^2 x^2} \tag{22}$$

The bulk concentration x is related to the surface concentration θ and the foam goes to maximum (**Figure 9** and **Figure 10**), it happens when $x = 1/\beta$; beyond the critical concentration, the surface coverage is completed and the surface pressure remains constant thus Gibbs elasticity modulus goes to zero and the foam decays [14-17]. The concentration level where the maximum foam volume was obtained agrees with the concentration level on polyurethane foam formulations.

4. Conclusion

It has been shown that it is possible to characterize the surface tension of polydimethylsiloxane based surfactants in viscous model systems of a polyurethane foam forming medium. Even though both polyols don't share same characteristics, the surface tension equilibrium was very similar when PDMS is involved as surfactant. However Pluronic L61 presented poor foaming behaviour explained by the rectification process occurring along the foam column. PDMS showed transient foam behaviour with maximum foamability around concentration level

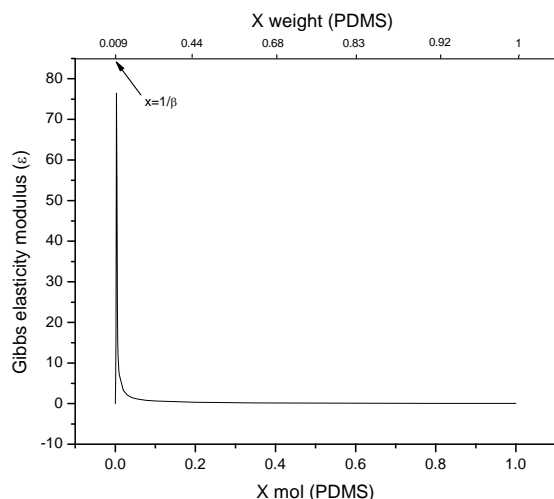


Figure 9. Gibbs elasticity modulus. Polypropylene glycol-PDMS system (Equation (22)).

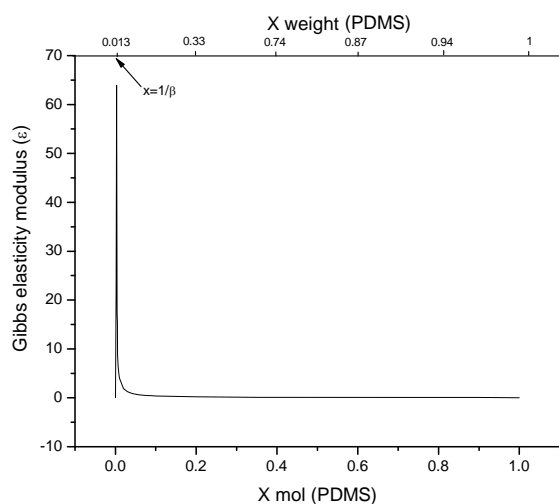


Figure 10. Gibbs elasticity modulus. Pluronic L61-PDMS system (Equation (22)).

used in polyurethane foam formulations. Polypropylene glycol presented better foaming properties compared to Pluronic L61 which had poor foaming behaviour explained by the rectification process occurring along the foam causing Pluronic a lower capability to re-establish the surface concentration limiting the adsorption to the newly created surfaces. Even though foam is a dispersed system and hence out of equilibrium, the hypothesis of local chemical equilibrium between lamellar solution and foam's surface shows a proximity towards equilibrium conditions and allows for the thermodynamic description of elasticity; which for the purpose of this work was referred to foamability. The equation presented allows a direct relation to the Gibbs adsorption equation and is applicable for transient foams to predict concentration stability zone for polyurethane flexible systems that involve polydimethylsiloxane-poliol mixtures, where foam-

ability decreases beyond a critical concentration. Foamability, or the foam volume produced by an amphiphile in a viscous medium like a poliol at a given concentration, is satisfactorily described by means of the Gibbs elasticity modulus (ϵ) presented in terms of the first and second derivatives of surface pressure and the bulk concentration.

5. Acknowledgements

This work was supported by Dirección General de Administración del Personal Académico (DGAPA) under the project PAPIIT-IT118711.

REFERENCES

- [1] R. Herrington and K. Hock, "Flexible Polyurethane Foams," 2nd Edition, Dow Chemical Co., Midland, 1997.
- [2] A. W. Adamson, "Physical Chemistry at Interfaces," 6th Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997.
- [3] M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena," 2nd Edition, Wiley Interscience, New York, 1989.
- [4] G. Biesmans, L. Colman and R. Vandensande, "The Use of Principal Component Analysis to Classify PDMS Surfactants Used to Make Rigid Polyurethane Foams Based on Their Dynamic Surface Tension Characteristics," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 199, No. 2, 1998, pp. 140-150. [doi:10.1006/jcis.1997.5337](https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5337)
- [5] X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov and D. T. Wasan, "Role of Silicone in Flexible Polyurethane Foam," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 215, No. 2, 1999, pp. 270-279. [doi:10.1006/jcis.1999.6233](https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6233)
- [6] B. D. Kaushiva, S. R. McCartney, G. R. Rossmly and G. L. Wilkes, "Surfactant Level Influences on Structure and Properties of Flexible Slabstock Polyurethane Foams," *Polymer*, Vol. 41, No. 1, 2000, pp. 285-310. [doi:10.1016/S0032-3861\(99\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00135-4)
- [7] J. Eastoe, J. Dalton, G. Rogueda, E. Crooks, A. Pitt and E. Simister, "Dynamic Surface Tension of Nonionic Surfactant Solutions," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 188, No. 2, 1997, pp. 423-430. [doi:10.1006/jcis.1997.4778](https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4778)
- [8] P. Joos, J. P. Fang and G. Serrien, "Comments on Some Dynamic Tension Measurements by the Dynamic Bubble Pressure Method," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 151, No. 1, 1992, pp. 144-149. [doi:10.1016/0021-9797\(92\)90245-H](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90245-H)
- [9] J. Eastoe and J. S. Dalton, "Dynamic Surface Tension and Adsorption Mechanisms of Surfactants at the Air-Water Interface," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 85, No. 2-3, 2000, pp. 103-144. [doi:10.1016/S0001-8686\(99\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00017-2)
- [10] J. Viades-Trejo and J. Gracia, "A New Surface Equation of State Hydrophobic-Hydrophilic Contributions to the Activity Coefficient," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 264, No. 1-2, 2008, pp. 12-17.
- [11] J. Viades-Trejo, A. Amigo and J. Gracia, "Activity Coef-

- ficients at Infinite Dilution for Surfactants,” *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 250, No. 1-2, 2006, pp. 158-164.
[doi:10.1016/j.fluid.2006.10.015](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.10.015)
- [12] A. Piñeiro, P. Brocos, J. Gracia and A. Amigo, “Application of the Extended Langmuir Model to Surface Tension Data of Binary Liquid Mixtures,” *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 237, No. 1-2, 2005, pp. 140-151.
[doi:10.1016/j.fluid.2005.08.020](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.08.020)
- [13] E. O. Magaña, “Identificación de Fuerzas Intermoleculares en la Interfase Mediante Ecuaciones de Langmuir,” Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., 2008.
- [14] J. Gracia, “Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces,” *Langmuir*, Vol. 15, No. 9, 1999, pp. 3279-3282. [doi:10.1021/la981244o](https://doi.org/10.1021/la981244o)
- [15] J. G. Fadrique, “Cinética de Adsorción Superficial,” Tesis de Maestría, U.N.A.M., 1979.
- [16] G. Bleys and P. Joos, “Adsorption Kinetics of Bolaform Surfactants at the Air/Water Interface,” *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 89, No. 6, 1985, pp. 1027-1032.
[doi:10.1021/j100252a028](https://doi.org/10.1021/j100252a028)
- [17] F. Elizalde, J. Gracia and M. Costas, “Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability and Heat Capacities for 2 Butoxyethanol + Water,” *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, No. 12, 1988, pp. 3565-3568. [doi:10.1021/j100323a048](https://doi.org/10.1021/j100323a048)

Determination of Polyurethane Foam Growth Kinetics by a Simple Column Height Test

OSCAR ARCINIEGA SAAVEDRA, JESÚS GRACIA FADRIQUE

Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 04510, México

Received 1 June 2015; revised 7 September 2015; accepted 14 September 2015

DOI 10.1002/kin.20961

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: In the present work, the height of foam column has been used to monitor the reaction of the isocyanate group. Kinetic modeling describes the conversion versus time curves. The global reaction can be divided into two different paths: the blowing reaction and the polymerization. The kinetics of the reaction of toluene diisocyanate with a polypropylene glycol has been studied with auxiliary blowing agents; the concentration of NCO and OH groups could be considered equivalent during all the experiments as a model for similar polyurethane systems. Despite the complexity of the system in which different kinetic orders are possible, as well as a physically controlled diffusion process, data were fitted to a simple kinetic model of an apparent order. The results obtained have enabled us to propose a reaction path and catalyzed second-order kinetic model. © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Chem Kinet* 1–12, 2015

INTRODUCTION

Polyurethanes became commercially available in the early 1950s and have found an important position among the most relevant polymers for technological applications. These materials can be understood under the basic concept that urethane groups are generated from the reaction of hydroxyl (OH) and isocyanate groups (NCO). Coatings, dispersions, adhesives, and rigid and flexible foams are some of the most transcendent applications [1]. Of all the polyurethane products,

flexible polyurethane foam has the largest production and is most widely used. Polyurethane-foaming behavior is a combination of a physical and a chemical phenomenon. The polyol is a source of hydroxyl groups, so the reaction between the hydroxyl groups of the polyol component and the isocyanate group releases heat, which is used to evaporate the physical blowing agent present [2]. Simultaneously, the isocyanate group may react with water present in the polyol component with the generation of an urea group and carbon dioxide gas. The carbon dioxide gas will provide additional volume for bubble expansion.

Polyurethane reaction kinetics are part of many studies to understand reaction paths and polymers produced from renewable resources. There are different

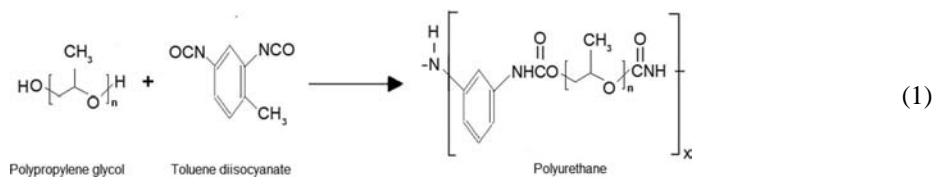
Correspondence to: Jesús Gracia Fadrique; e-mail: jgraciaf@unam.mx

© 2015 Wiley Periodicals, Inc.

techniques for kinetic measurements; analytical techniques are important tools that can be used to evaluate parameters such as hydroxyl, iodine, or acid number [3]. Biodegradability is another important aspect to be considered during manufacturing foam processes. There are recent developments that improve resistance to deformation by compression and water absorption capacity; this is useful for agrochemical applications [4]. A greatest advantage offered by polyurethanes is their versatility; viscoelastic foam is another type of product developed recently. Owing to the presence of hydroxyl groups in some oils, it is possible to make viscoelastic foams from renewable resources leading to noticeable changes in several properties mainly density and foam morphology [5]. Although the scope of this research is to focus on flexible foams, it is necessary to emphasize that natural oil polyols can be modified previously (esterification) to get a new synthesis and physical chemical characterization [6]. Natural oil polyols are obtained mainly from soybean oil, castor oil, and palm oil and can substitute conventional polyols even for rigid polyurethane foams; structure and properties are related to polyurethanes created from vegetable oils [7].

Resource conservation and environmental concerns require to consider recycling and resource management as integral parts of polyurethane business; at the present time, some of the most common technologies for recycling are manufacturing of rebonded foam, glycolysis, pyrolysis, and hydrolysis. Concurrent with advances in the development of polyols, glycolysis arises as another potential technology for the utilization of scrap flexible foam. Recently, in a process described by Datta and co-workers, glycolysis has been explored at some depth and is discussed in more details [8–11].

It is important to mention that a way of altering cell opening and percentage of shrinkage is by varying polyol functionality; higher functionalities give closer and shrinkage foams. The diol line polyether polyols are well suited for use in prepolymers and sealants; a family of triol polyether polyols offers a broad range of specifications for polyurethane applications



including reaction injection molding and slab process. A functionality higher than four is designed for the

production of rigid polyurethane foam. Polypropylene glycol has been used to measure the dynamic behavior of silicone surfactant solutions by the maximum bubble pressure method [12]. In this work, polypropylene glycol of functionality 2 is used; however, for a commercial application, a polyether polyol of functionality 3 or higher is recommended to avoid an unstable and collapsed structure.

Normally, the polyol stream contains the necessary additives to achieve the final end properties and to aid the processing; among these, additives are pigments, cross-linkers, blowing agents, catalysts, and surfactants [13]. The foaming behavior depends on the chemical nature of the surfactant and its concentration, temperature, viscosity of the film, dynamic and equilibrium surface tension, the Marangoni and Young-Laplace effects, and Gibbs elasticity, among others. Studies on the significant observation relative to the maximum height in a column at transitory foams have already been explained under basic thermodynamic analysis by Rosen [14]. This procedure leads to consider that foam height in a column can be used to explain solid polymeric-foaming behavior. Therefore, the physical properties of these materials are closely related to reaction kinetics. As a consequence, a proper control and understanding of the polyurethane foam formation process is critical for applications, which demand reproducibility. The objective of this work is to describe the kinetics of polyurethane flexible foam based on the relationship of the measured height in a column with factors such as polymer formation, reactions rates, and temperature.

Scheme of Reaction

Formation of flexible polyurethane foam is a process employing at least two simultaneous reactions. The urethane-forming reaction occurs between the isocyanate and the polyol; this is a simple addition reaction which, when extended to polyfunctional reactants, provides a direct route to polyurethanes [15,16]:

To make a foam, the polyurethane polymer is conveniently expanded or blown by the formation of carbon

alcohol, and isocyanate is given in the general Sato's expression, which gives an account of an alcohol and urethane-autocatalyzed mechanism [22]. Some deviation from second-order kinetics was explained to be due to the catalytic effect of the urethane group or due to the solvent influence [23]. An elevated and sustained exotherm in the center of the foam bun results from the water-isocyanate reaction; temperature profiles obtained by placing thermocouples across the center of a commercial foam bun can show the effect of the increasing the water level in the formulation, because the maximum exotherm is mainly a function of the water-isocyanate reaction. In this work, to increase the accuracy of our prediction, measured heights were considered basically for production-scale buns and activation energy calculation from formulations without water as a blowing agent component. On the other hand, the difference in temperature profiles at the start of the reaction and growing process, it was considered proportional for each sample; so one can overcome the problem, and the errors are reduced in the calculated values of the kinetic study.

Blowing agents may be used in a foam formulation to aid in attaining densities and softness not obtainable with conventional water and isocyanate blowing chemistry. Technology for using methylene chloride as an auxiliary blowing agent can be used successfully but is currently under investigation because of the suspected role of chlorofluorocarbons in the ozone depletion; definitely liquid carbon dioxide and pentane have better performance and are growing in popularity. In this paper, acetone is proposed as a blowing agent because it is cheaper and easy to handle. Besides recently, polyurethane foams were developed in solvents based on cetones [24].

In the simplest way, a reaction rate may be proportional to the square of the concentration of a single reagent; for the polyurethane reaction, with $[\text{NCO}]_t$ and $[\text{NCO}]_0$ being the isocyanate concentration at any reaction time and at the beginning, respectively. The reaction rate can therefore be

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = k[\text{NCO}][\text{OH}] = k[\text{NCO}]^2 \quad (7)$$

Considering a reaction that consumes 1 mol of each the reactants $[\text{NCO}] = [\text{OH}]$, occurring at a rate that is proportional to the product of the two concentrations. This form is widely encountered [25].

Integration between the usual limits yields the following expression:

$$\frac{1}{[\text{NCO}]_t} = \frac{1}{[\text{NCO}]_0} + kt \quad (8)$$

It is necessary to emphasize that a reaction that follows the equation $-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}][\text{OH}]$ studied with $[\text{OH}]_0 = [\text{NCO}]_0$ the case reduces to that when $-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}]^2$ as shown from Eq. (7). Δ_0 is the difference between the isocyanate and hydroxyl concentrations at the beginning of the reaction and has an advantage that it can be handled as another constant for the interpretation of the results, based on the above considerations, and can be applied for the following consecutive steps:

From the 1:1 stoichiometry, the hydroxyl group concentration is

$$\begin{aligned} [\text{OH}]_t &= [\text{OH}]_0 - [\text{NCO}]_0 + [\text{NCO}]_t \\ &= \Delta_0 + [\text{NCO}]_t \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta_0 = [\text{OH}]_0 - [\text{NCO}]_0 \quad (10)$$

Substitution and rearrangement of the rate law give

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{[\text{NCO}](\Delta_0 + [\text{NCO}])} = kdt \quad (11)$$

Which can be directly integrated. This equation has to be solved by taking into account the appropriate initial and boundary conditions. The initial condition is at $t = 0$, $[\text{NCO}] = [\text{NCO}]_0$, and boundary condition is at $t = t$, $[\text{NCO}] = [\text{NCO}]_t$. The solution after applying the usual limits to define the constant integration is

$$\ln \left(\frac{[\text{OH}]_t}{[\text{NCO}]_t} \right) = \ln \left(\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{NCO}]_0} \right) + k\Delta_0 t \quad (12)$$

The condition $[\text{OH}]_0 = [\text{NCO}]_0$ applied to the reaction with $-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}][\text{OH}]$ does not distinguish it from either of the cases $k[\text{NCO}]^2$ or $k[\text{OH}]^2$. For practical purposes, stoichiometric concentrations are probably best avoided unless dictated by special requirements. Even then, there arises the practical problem of attaining exactly equal concentrations. If $[\text{NCO}]_0$ and $[\text{OH}]_0$ are nearly but not exactly equal, the data can be treated with the use of an average concentration [23].

Instrumental methods have largely supplanted direct analysis. Any property directly proportional to the concentration can be used (Guggenheim's method), such as the angle of optical rotation, the absorbance at a fixed wavelength, or the area of an NMR peak [26]. In the simplest cases, when reactant NCO contributes to the instrument reading Y , one can easily sense that the fractional change in Y is proportional to that in $[\text{NCO}]$. Substitution of variable to measure H (height)

in the instrument reading Y leads in a final form:

$$[\text{NCO}]_t = [\text{NCO}]_0 \frac{H_{\text{eq}} - H_t}{H_{\text{eq}} - H_0} \quad (13)$$

For the second-order kinetics with $-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}]^2$, two forms in which analogous equations can be written are as follows:

$$\frac{1}{H_{\text{eq}} - H_t} = \frac{1}{H_{\text{eq}} - H_0} + \frac{[\text{NCO}]_0 kt}{H_{\text{eq}} - H_0} \quad (14)$$

This form is amenable to linearized graphical analysis. It represents the equation of a straight line. A plot of $(H_{\text{eq}} - H_t)^{-1}$ versus time will be a straight line with slope from which k may be calculated. It is necessary to emphasize that Eqs. (13) and (14) provide a direct proportional relation of the variable to measure (height of foam column) and the $[\text{NCO}]$ concentration. However, the height of foam column would be inversely proportional to the $[\text{NCO}]$ concentration and showing downward tendency with time. By a simple analysis of Eq. (13), the factor $1/(H_t - H_{\text{eq}})$ would explain the proportional decrease in the $[\text{NCO}]_t$ concentration with increasing time and therefore it should increase in the $[\text{NCO}]_t$ concentration with decreasing time.

For a second-order reaction, $-d[\text{NCO}]/dt = k[\text{NCO}][\text{OH}]$, an expression can be obtained using Eqs. (9), (11), (12) and (14):

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta_0 (H_{\text{eq}} - H_0)}{[\text{NCO}]_0 (H_{\text{eq}} - H_t)} \right) = \ln \frac{[\text{OH}]_0}{[\text{NCO}]_0} + \Delta_0 kt \quad (15)$$

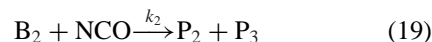
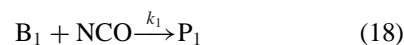
Concurrent Reactions of Mixtures

As it has been already pointed out in the preceding section, dozens of reactions are known, but the ones of the most commercial significance are those leading to the formation of polyurethanes polymers as follows:



Based on the above considerations, the following consecutive steps can be applied for the interpretation of the results. Suppose one adds NCO to a mixture of substances B_1 and B_2 , each of them reacts separately with NCO, giving rise to independent products, blowing and polymerization reactions: $B_1 \rightarrow$ polymerization and $B_2 \rightarrow$ blowing,

respectively.



The polyurethane chemistry of the isocyanate group can be traced back to the Reactions (18) and (19), where P_1 corresponds to an urethane, P_2 and P_3 correspond to carbon dioxide and amine, respectively. The quotient of the rates of formation of each product is

$$\frac{d[P_2]/dt}{d[P_1]/dt} = \frac{d[P_2]}{d[P_1]} = \frac{k_2 [B_2]}{k_1 [B_1]} \quad (20)$$

Consider the same pair of reactions now with a concentration such that $[B_1]$ and $[B_2]$ are not so great to remain constant [26]. In that case, the differential equation is

$$\frac{d[P_2]}{d[P_1]} = \frac{k_2([B_2]_0 - [P_2])}{k_1([B_1]_0 - [P_1])} \quad (21)$$

and the reactivity ratio is given by

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln \left\{ \frac{[B_2]_0}{[B_2]_0 - [P_2]_{\text{eq}}} \right\}}{\ln \left\{ \frac{[B_1]_0}{[B_1]_0 - [P_1]_{\text{eq}}} \right\}} \quad (22)$$

Data from single experiment will give the desired reactivity ratio. A reasonable fit of the reaction profile could be achieved with the proposed model of concurrent reactions of mixtures for polyurethane flexible foam. k_2/k_1 can be calculated using Eqs. (20)–(22), results obtained from experimental data to the deduced kinetical model corresponding to a catalyzed second-order reaction. For practical purposes, the condition proposed in Eqs. (20)–(22) is valid at low temperatures and catalyzed processes. The catalysts generally used in foam formulations do not promote the allophanate group, and temperatures greater than 110°C are necessary for significant allophanate formation [27]. Other polymerization kinetics have been studied under isothermal conditions using dibutyl tin dilaurate (DBTL) as a catalyst [19]. Dabco 33-LV and Dabco T-9 and their usual concentrations on polyurethane flexible foams have been reported as catalysts for commercial applications and studies on foam stabilization; for our case, this information was useful to set the optimal process and experimental conditions [28], based on polypropylene glycol and TDI foam formulation.

EXPERIMENTAL

Materials

TDI, an 80:20 mixture of 2,4 and 2,6 isomers, was supplied by Bayer (Leverkusen, Germany) and used as received. Dabco 33-LV (33 wt% triethylene diamine in dipropylene glycol) and Dabco T-9 (stabilized stannous octoate) were supplied by Air Products and Chemicals, Inc (Saint Louis, MO, USA). Silicone surfactant, Tegostab BF 2370, was purchased from Evonik Industries (Essen, Germany). The polyol was polypropylene glycol, provided by Sigma Aldrich, with an average molecular weight of 2700 g/mol, before use; it was dried under vacuum for each sample.

Reaction

The reactions were carried out in a column cylinder. Suitable amounts of resin and TDI were added to the column. To relate the isocyanate concentration with height changes, measurements were performed at same index and different blowing agent system. The polyol used in this work was a polyether polyol, consisting of 100% propylene oxide. Its the hydroxyl number in mg KOH per g. is 57, and its hydroxyl functionality is 2; molecular weight, hydroxyl number, and functionality were provided by Sigma Aldrich. Procedures to make polyurethane foam are provided in previous works [29]. Foam formulations used in this work are listed in Table I. The polyurethanes foams were allowed to cure at room temperature for at least 48 h before foam specimens were cut out from the foam bun for further testing.

Table I Polyurethane Foam Formulations

Chemical	A ^a	B ^a	C ^a
Polypropylene glycol	100	100	100
Dabco 33-LV ^b	0.23	0.23	0.23
Dabco T-9 ^c	0.3	0.3	0.3
Silicone surfactant (Tegostab BF 2370) ^d	0.95	0.95	0.95
Acetone	12	0	0
Water	0	1	0
TDI T-80 (Index) ^e	100	100	100

^aParts per hundred parts polyol (by weight).

^b33% Triethylenediamine in dipropylene glycol (Air Products and Chemicals).

^cStabilized stannous octoate (Air Products and Chemicals).

^dPolydimethylsiloxane (Evonik Industries).

^eAn 80:20 mixture of 2,4 and 2,6 TDI (Bayer).

Foam Column Test. A static foam column was performed in a polyethylene column with a 6-cm I.D. and linear dimension of 65 cm along the direction of foam growth to evaluate foam stability. Fifty grams of polyurethane foam formulation was placed in the column. Acetone was a physical blowing agent (formulation A) and produced gas until the foam height reached the maximum level, and water was a chemical agent (formulation B) and produced basically carbon dioxide as a gas during the reaction (Eq. (19)). Formulation C was used as a blank, although a polymer can be obtained, and there was no foam growth was observed.

Kinetic Measurements

The reaction was carried out in a 1000-mL round-bottomed flask with a mechanical stirrer. Suitable amounts of polyol and additives were added to the reactor at 30°C; the TDI was added. The formulation was mixed using the mixing cycle for fifteen seconds, the corresponding time was taken as the start of the reaction. For conditions investigated to reach the stoichiometric ratio of main functional groups, the ratio of the equivalent amount of isocyanate used relative to the theoretical hydroxyl amount approaches to one unit; this is the way how calculations were made for formulations shown in Table I. To relate conversion with time, the height of foam column (H) was measured at different times, using a cathetometer (Eberbach E5160). The experimental system is shown schematically in Fig. 1. Relative changes in the mixture for the isocyanate and for the reference at the beginning of the reaction were considered to be equal. For the relation rate constant versus temperature, the same technique was therefore considered at temperatures of 20, 24, 28, 30, 34, and 38°C, respectively. Only formulation A data were used for this analysis. Another consideration to be taken in account is the reaction between polypropylene glycol, water, and TDI at formulation B. A reasonable fit of the

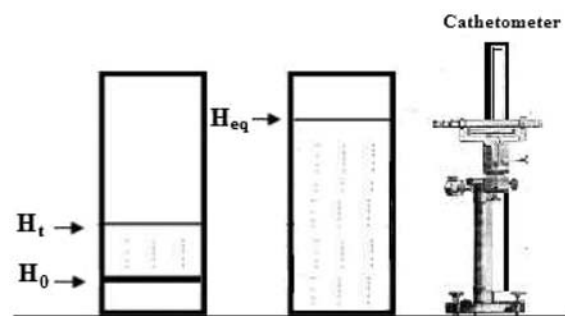


Figure 1 Column height test.

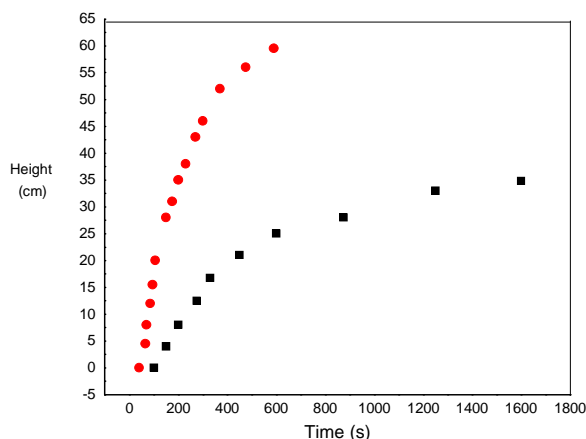


Figure 2 Height of foam column versus time for the catalyzed reaction of polypropylene glycol and TDI at 30°C; ■, formulation A; •, formulation B.

reaction profile could be achieved with the proposed model to calculate k_2/k_1 . The values found in the literature [20,30] for rate constants reveal too much greater reaction rates of isocyanate with water than the uncatalyzed reaction of isocyanate with diols and alcohols.

RESULTS AND DISCUSSION

The mechanisms and kinetics of reactions of isocyanates with alcohols have been widely investigated [31]. Although the reaction is approximately of second order, it has been demonstrated that more complex equations are necessary. Figure 2 presents the height of foam column and the polyurethane reaction at 30°C (formulations A and B). Figure 2 shows the evolution of reaction rate (formulation A and B), as seen the system presents an initial reaction rate different from zero and from the maximum.

The data of experimental results were used in a second-order expression, and the plots of $1/(H_t - H_{eq})$ versus time were found to be linear for equal initial reactant concentrations. The second-order rate plots for the reaction of polypropylene glycol and TDI showed a break in continuity, and the representative plot is shown in Fig. 3. The pronounced discontinuity in the plot may be due to the difference in reactivity of both the NCO groups in the TDI molecule [21].

The concentration of NCO versus time data obtained by Eq. (13) at a temperature of 30°C is shown in Fig. 4, formulations A and B; these can be used for the measurement of the conversion for a given time.

Infrared spectroscopy has been useful in studying the formation and structure of polyurethane foams,

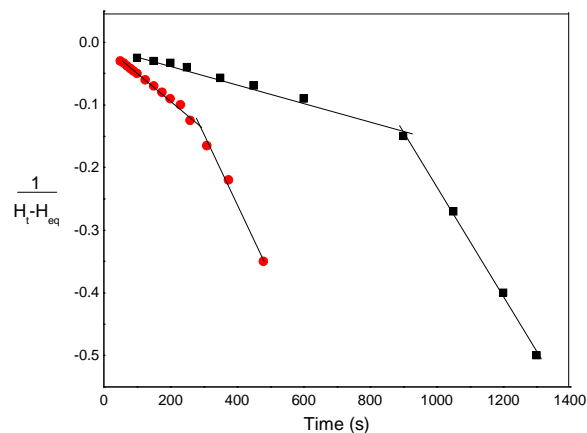


Figure 3 Experiment results using Guggenheim's method for the catalyzed reaction of polypropylene glycol and TDI at 30°C. ■, formulation A; •, formulation B.

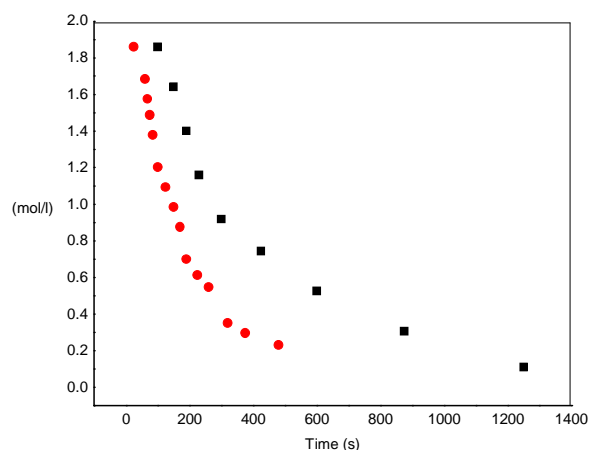


Figure 4 NCO concentration versus time for the catalyzed reaction of polypropylene glycol and TDI at 30°C; ■, formulation A. NCO concentration versus time reaction of polypropylene glycol, water, and TDI at 30°C; •, formulation B.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) has been particularly useful in studying the time-related aspects of foam reaction kinetics and morphology development [8,20]. In this paper, the percentage of isocyanate conversion versus time at indicated temperature based on profile shown in Fig. 5 is supported by the findings of other researchers obtained with chemical analysis or instrumental techniques (FTIR) under similar experimental conditions [20].

In the infrared analysis of urethanes, important spectral areas can be identified: the N–H stretching region between 3500 and 3200 cm^{-1} , the amide region (also known as the carbonyl region) between 1800 and 1600 cm^{-1} , the isocyanate transmittance at

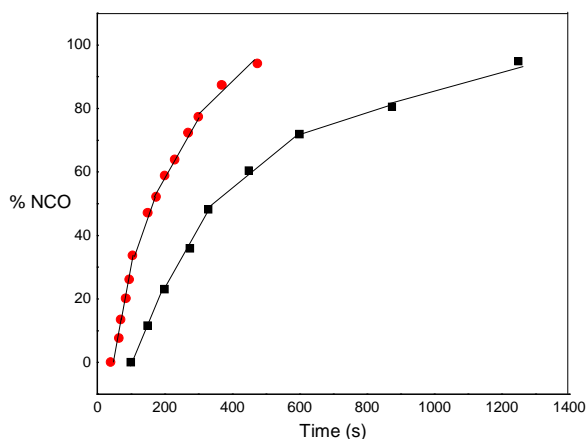


Figure 5 The percentage of NCO conversion versus time at 30°C; ■, formulation A, ●, formulation B.

2270 cm^{-1} , and a second amide region below 1600 cm^{-1} . The transmittance at 1405 cm^{-1} can be used to qualitatively monitor trimer formation. In the case of a water system, the free urea and nonassociated urethane are observed at 1715 and 1730 cm^{-1} , respectively. A typical infrared profile is given in Fig. 6, after 7 and 20 min, respectively. The residual isocyanate content is reduced to approximately 9%, examples of such formulations are A and B (Fig. 5), and these results are in quantitative agreement with those of Harthcock and

co-workers [32], where the residual isocyanate content is reduced to 8%. The NCO band originally present at 2270 cm^{-1} has almost disappeared; this analogous reaction sequence provides direct comparison with previously published results [33].

Then the addition reaction between polydiol hydroxyl groups and isocyanate groups of TDI molecule to form urethane (using Guggenheim's method, formulations A and B), is sketched in Fig. 7.

It should be noted that the rate constants obtained from Eq. (15) can be applied for Eq. (18) and formulation A; it means that $k_1 = k_A$. In the case of concurrent reactions of mixtures, the constant obtained from Eq. (17) cannot be applied directly for Eqs. (18) and (19). This is deduced by a constant ratio k_2/k_1 (formulation B), polymerization, and blowing reactions value expressed by the Eq. (22), so lets call $k_B = k_2/k_{B1}$. Although rate constants of concurrent mixtures cannot be calculated independently by Eq. (15), based on the above, Eq. (22) is useful for getting an approach of $[P_1]_{\text{eq}}$ at equilibrium conditions; a blowing agent $[P_2]_{\text{eq}}$ can be obtained from gas produced (carbon dioxide) during the blowing reaction. Besides, Eq. (22) provides information about magnitude order between these two processes (formulations A and B). For the reaction studied k_1 ($2.54 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and k_B ($4.53 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), rate constants are of same magnitude order, which means that two catalytic effects have to be taken into account. So, these calculated

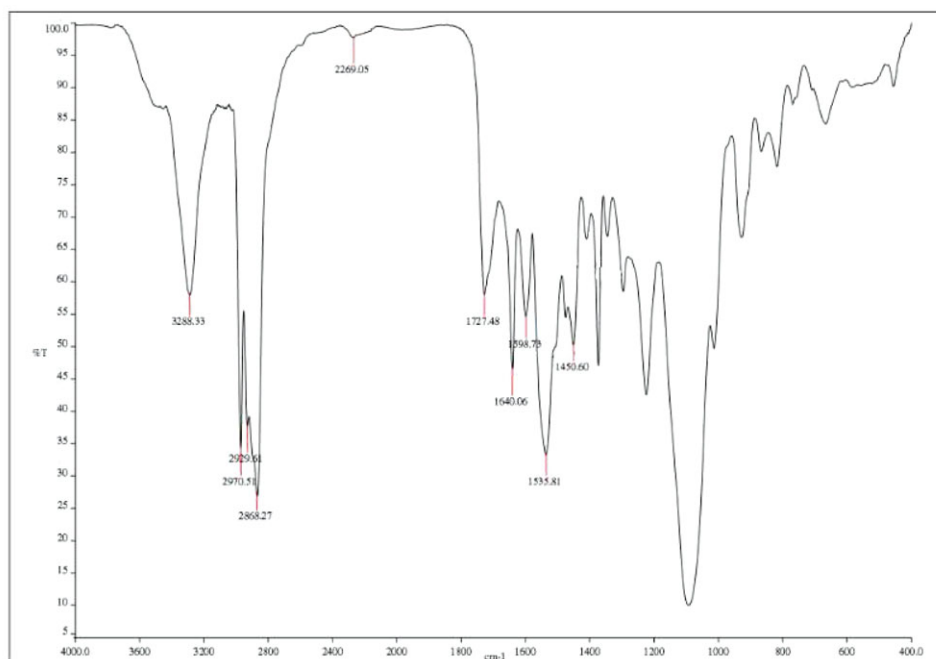


Figure 6 FTIR spectral profile of TDI-based foam (formulation B).

values agree with those found in the literature [18,19]. Previous studies on polyurethane kinetics were able to describe the mechanism of polyurethane formation and fit experimental data to equation with order $n = 2$ [30]. The above analysis needs some comments related to the applicability of formulation C, as it was already pointed out that there was no foam growth observed. Hence, the use of this technique could be valid only for formulations that show foaming behavior.

Experimental data have been used in Eq. (15), formulation A, at different temperatures to obtain k_1 , absolute kinetic parameter as shown in Fig. 8.

Figure 9 shows the Arrhenius plot of the absolute constants calculated from this method, polymerization reaction, formulation A. Assuming Arrhenius temperature dependence, activation energies for this process are calculated from the slope of $\ln k$ versus $1/T$. The

calculated activation energy, E_a , 26.75 kJ/mol for k_1 , is in agreement with those found in the literature [18–20]. The higher apparent activation energy obtained can be more confidently assigned to the overall urethane catalyzed reaction.

To challenge Eq. (15), temperatures between 20 and 38°C are processed and plotted. Correlation coefficients are shown in Table II for Eq. (15) and Arrhenius plot, respectively. These data fulfill the quality to be used with the kinetic model. For practical applications, with a lot of points from the temperature profile would increase the accuracy of this prediction. This approximation is restricted to temperature profiles that allow us to calculate the kinetic parameters; for example, at the beginning of the reaction, TDI temperature must be higher than 17°C and lower than 40°C.

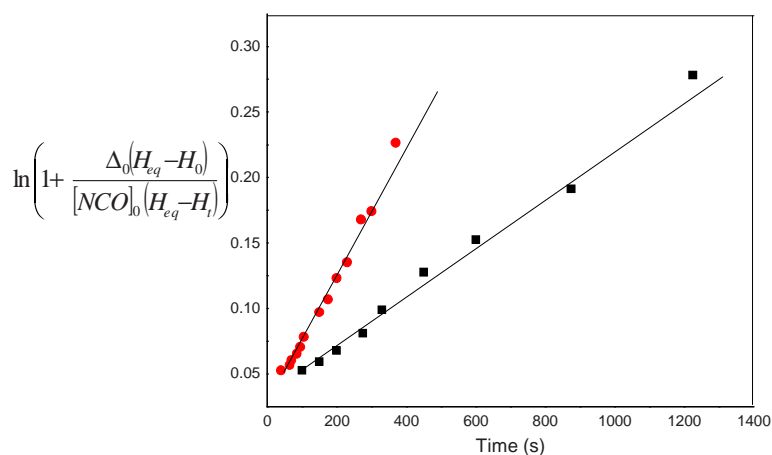


Figure 7 Experiment results using Guggenheim's method at 30°C, Eq. (15) ■, formulation A; •, formulation B.

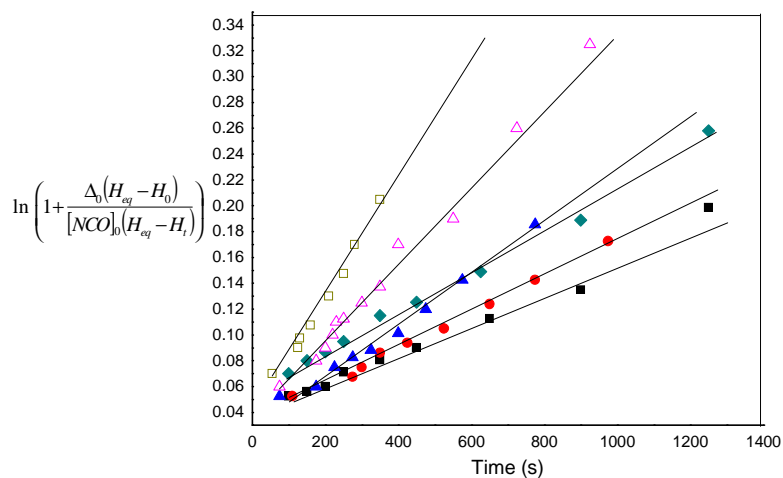


Figure 8 Experiment results using Guggenheim's method, formulation A: ■, 20°C; •, 25°C; ◆, 28°C; ▲, 30°C; △, 34°C; and □, 38°C.

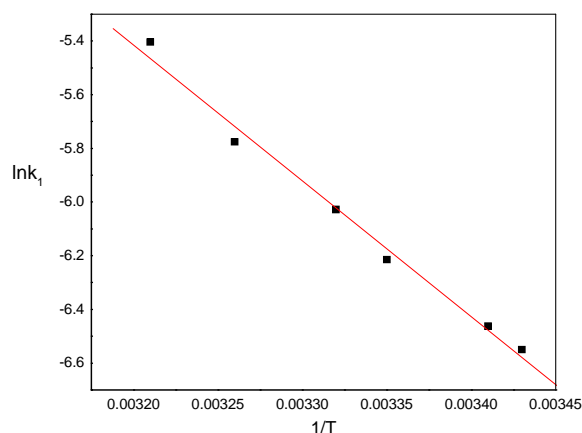


Figure 9 Arrhenius plot of the reaction rate constants. Reaction of polypropylene glycol and TDI, formulation A, in k_1 versus $1/T$ (K^{-1}).

It is known that the intermediate product of the blowing reaction is a thermally unstable carbamic acid, which spontaneously decomposes to an amine and carbon dioxide (formulation B). A further reaction of the amine with additional isocyanate gives a disubstituted urea. The reaction of a hydrogen from disubstituted urea with a free isocyanate group gives a biuret linkage. Since this reaction is also reversible, there is a debate about whether biurets actually exist in the final polyurethane foam [27]. Activation energy calculation for the concurrent reaction of mixtures (formulation B) does not only depend on urethane and carbon dioxide formation and would also be the function of biuret composition. Commercially available rigid and flexible polyurethane foams are prepared by different methods to reduce the temperature and shrinkage; acetone can be added. The use of acetone reduces foam formation temperature, may be used to aid in attaining densities [34]. In this work, the acetone concentration was kept constant at different temperatures; at this concentration, the response did not affect the correlation between the currently obtained rate constants. Usually water is used as a blowing agent on purpose to reduce chlorofluoroalkanes concentrations of polyurethane foams [35]. The exothermic energy value for the blowing reaction 47 kcal/mol [25] and the presence of acetone should be taken into account for a kinetic study. Acetone was used as the blowing agent since this is nonreactive and contributes nothing to the polymer structure. Blowing agents give softer foams than those blown to the same density with only water. Densities of formulations A and B are 37.1 and 21.6 kg/m³, respectively; formulation A did not give a softer foam than formulation B.

Table II Correlation Coefficients for Eq. (15), Figs. 6 and 7, and Arrhenius Plot

Temperature (°C)	R
20	0.9924
25	0.9975
28	0.9938
30	0.9975
34	0.9961
38	0.9934
30 (Formulation B)	0.9945
Arrhenius plot	0.9932

It is interesting to compare the rate constants for two different polyols. For the higher polyol functionalities, the rate constant had reached greater values. It is found out that in the particular case of polypropylene glycol and castor oil [17], k_1 is equal to 2.54×10^{-4} and 4.02×10^{-4} L mol⁻¹ s⁻¹, respectively. In this study, the type and same concentration of catalysts (Table I) were selected to keep similar process requirements such as cream times, gel times, and even cure of the outer surface skin between formulations A and B. At these concentrations, there were differences in process requirements for rise profile, expansion (Fig. 2), and cure of foam. Although Fig. 7 shows a linear behavior and Eq. (15) is accurate for a complete time data interval, it is necessary to emphasize that some discrepancies between equilibrium data and Eq. (15) were seen for this system (formulation B); the presence of relaxation (bun rises to maximum height and then settles back down) at the end of the polyurethane foam growth is consistent with this effect.

In the polyol industry, many types of oils have been used as feedstock due to their variety and economy; polyols made from vegetable oils seem to be a good alternative in foam technology as a replacement of starting materials; catalysts such as ether compounds, thioethers, amines, lactams, the compounds of lithium, sulfur, and phosphorus, and complexes containing triphenylantimony and iodine are used in reactions [36]. On previous work, the performance evaluation of new catalysts based on alkaline, alkaline-earth, and transition metal salts has been carried out; among the octoates studied, stannous and lithium octoate showed a remarkable catalytic effect [37]. In addition, foams containing lithium chloride are found to possess more intact cell windows due to the influence of lithium chloride on reaction kinetics as well as its effect on the precipitation of the urea phase [38]. So, in this research, it was decided to use stannous octoate as a catalyst.

CONCLUSIONS

The reaction between polypropylene glycol and TDI as a model of commercial aromatic diisocyanate, TDI, used in polyurethanes, has been studied by the foaming process. This study has shown the validity for this technique and the reaction monitoring with height measurements. The reaction pathway proposed is an alcohol and isocyanate-based catalyzed reaction, and kinetic constants have been calculated. The polymerization kinetics of TDI with polypropylene glycol is a catalyzed system that may be described by two independent second-order equations, representing the consumption of NCO groups. For a catalyzed system, NCO reacts many times slowly without water. The rate of the polyol–TDI reaction increases with an increase in the catalyst concentration. Further increases in the catalyst's concentration has no profound effect. These models are able to predict the kinetic behavior at the same temperature. The methods generally used on polyurethane formation kinetics are based on the determination of the isocyanate level by chemical or instrumental analysis. In the present study, the focus is on the rate of reaction by the determination of an increase in the volume of foam produced by blowing agents. The reaction kinetics and the rate constant were evaluated through a model that shows the determination of process conditions for two types of polyurethane flexible foam systems. From our results, one can conclude that any changes at temperature of reactants at the liquid phase would directly affect the kinetic study.

In addition, for practical applications, a column height test method can be used for kinetic measurements at polyurethane foam industry. The proper interpretation of the experimental data depends on the type of process involved. It has already been pointed out that there are polyols available in the market that have higher functionalities than polypropylene glycol and would be a better option for the slabstock foam process. These results suggest that even with the possible difference in functionalities in a polymeric foam can be processed by the kinetic data in the same way as in the case of carpet, sealant, and rigid foams. For example, it is well known that the using the foam growth trials at automotive industry is generally accepted although almost all of the final products are molded foams. Thus, this methodology could be implemented as a pilot procedure to evaluate kinetic parameters that involves polyurethane foam formation.

BIBLIOGRAPHY

- Bernardini, J.; Cinelli, P.; Anguillesi, I.; Coltelli, M.; Lazzeri, A. *Eur Polym J* 2015, 64, 147–156.
- Ugarte, L.; Saralegi, A.; Fernández, R.; Martín, L.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. *Ind Crops Prod* 2014, 62, 545–551.
- Mazo, P.; Ríos, L. A.; Estenoz, D. *Polímeros* 2009, 19(2), 149–154.
- Padrón, G.; Arias, E. M.; Romero, J.; Benavides, A.; Zamora, J.; García, S. P. *J Mex Chem Soc* 2004, 48(2), 156–164.
- Ribeiro da Silva, V.; Mosiewicki, M. A.; Yoshida, M. I.; Coelho da Silva, M.; Stefani, P. M.; Marcovich, N. E. *Polym Test* 2013, 32(2), 438–445.
- Ríos, L. A.; Mazo, P. C.; Franco, A.; Restrepo, G. *Sci Tech* 2007, 4(36), 607–612.
- Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. *J Mater Sci* 2006, 41(15), 4914–4920.
- Datta, J. *J Elastom Plast* 2010, 42(2), 117–127.
- Datta, J.; Laski, M.; Kucinska-Lipka, J. *Przem Chem* 2007, 86(1), 63–67.
- Datta, J.; Rohn, M. *Polimery* 2007, 52(9), 627–633.
- Datta, J.; Pasternak, S. *Polimery* 2005, 50(5), 352–357.
- Gracia, J.; Arciniega, O. *Open Phys Chem J* 2012, 2, 189–194.
- Kaushiva, B. D.; McCartney, S. R.; Rossmly, G. R.; Wilkes, G. L. *Polymer* 2000, 41(1), 285–310.
- Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; Wiley: New York, 1989; Ch. 3.
- Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. *Introduction to Organic Chemistry*; McMillan: New York, 1981; Ch. 24.
- Graham Solomons T. W. *Fundamentals of Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1996; Ch. 18.
- Farkas, A.; Strohm, P. F. *Ind Eng Chem Fund* 1965, 4(1), 32–38.
- Mondragón, I.; Zabala, J.; Egiburu, J. L.; Corcuera, M. A.; Pascualt, J. P.; Eceiza, A. *Eur Polym J* 1999, 35(11), 1949–1958.
- Ajithkumar, S.; Kansara, S. S.; Patel, N. K. *Eur Polym J* 1998, 34(9), 1273–1276.
- Fernandez d'Arlas, B.; Rueda, L.; Stefani, P. M.; de la Caba, K.; Mondragón, I.; Eceiza, A. *Thermochim Acta* 2007, 459, 94–103.
- Parnell, S.; Min, K.; Cakmak, M. *Polymer* 2003, 44(18), 5137–5144.
- Sato, M. *J Am Chem Soc* 1960, 82(15), 3893–3897.
- Cole, K. C.; Van Gheluwe, P.; Hebrard, M. J.; Leroux, J. *J Appl Polym Sci* 1987, 34(1), 395–407.
- Głowacz-Czerwonka, D. *J Appl Polym Sci* 2013, 128(5), 3465–3472.
- Eyring, H.; Lin, S. H.; Lin, S. M. *Basic Chemical Kinetics*; Wiley: New York, 1980; Ch. 2.
- Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*; McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry: 1981; Ch. 2.
- Herrington, R.; Hock, K. *Flexible Polyurethane Foams*; Dow Chemical Co: Midland, MI, 1997; Ch. 12.
- Nikolov, A. D.; Wasan, D. T.; Zhang, X. D.; Macosko, C. W.; Davis, H. T. *J Colloid Interface Sci* 1999, 215(2), 270–279.

29. Hepburn, C. *Polyurethane Elastomers*; Elsevier Science: London, 1992; Ch. 1.
30. Madra, H.; Birgul, S.; Seniha, F. *Polym Test* 2009, 28(7), 773–779.
31. Zavala, V.; Flores, A.; Vivaldo, E. *Chem Eng Sci* 2006, 61(22), 7368–7385.
32. Harthcock, M. A.; Davis, B. L.; Priester, R. D.; McClusky, J. V.; O'Neill R. E.; Turner, R. B. *J Cell Plast* 1990, 26, 346–367.
33. Merten, R.; Lauerer, D.; Dahm, M. *J Cell Plast* 1968, 4, 262–275.
34. Kairytyė, A.; Vėjelis, S. *Ind Crops Prod* 2015, 66, 210–215.
35. Elwell, M. J.; Ryan, A. J.; Grünbauer, H. J. M.; Van Lieshout, H. C. *Polymer* 1996, 37(8), 1353–1361.
36. Datta, J.; Glowinska, E. *J Elastom Plast* 2014, 46(1), 33–42.
37. Molero, C.; de Lucas, A.; Rodriguez, A. *Polym Degrad Stab* 2009, 94(4), 533–539.
38. Aneja, A.; Wilkes, G. L.; Yurtsever, E.; Yilgor, I. *Polymer* 2003, 44(3), 757–768.