



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**"ESTUDIO EXPERIMENTAL DE DMEA (DIMETILETILAMINA),
COMO CATALIZADOR EN LA SÍNTESIS DE POLIURETANO
EN EL PROCESO COLDBOX"**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
FERNANDO LÓPEZ ESTRADA**

**Director: Dr. M. Javier Cruz Gómez
Asesor Técnico: Mtra. Olga Berenice Benítez López**



CDMX, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Gracias a todos aquellos que me acompañaron en el transcurso de mi carrera, aquellos que me dieron su mano cuando necesité un techo, un trabajo, una motivación o un consejo.

A los maestros *Alejandra Valentan, Ismael Bautista, Víctor Hugo Romo y Ana Lilia Maldonado* quienes a través de sus palabras y acciones me dieron ánimos de seguir adelante cuando pasé por los momentos más difíciles de mi vida.

A los maestros, *Carlos J. Martínez, Edson E. Herrera, Francisco Caballero* quienes a través de sus conocimientos y consejos hicieron que me diera cuenta de la importancia de la disciplina y de superarme día con día.

A los amigos que hice durante mis años en la facultad en especial a *Williams, Erick, José, Alfredo, Sergio, Ivonne, Sharon, Jessica, Itzel, Octavio, Jorge*; además de muchas otras personas con las que viví momentos muy agradables y que si no mencioné les pido una disculpa.

A mi director de tesis *Dr. M. Javier Cruz Gómez* por darme la oportunidad de participar en este proyecto.

A la Mtra. *Olga B. Benítez López* por sus enseñanzas desde que fui su alumno, por sus consejos, su apoyo y su guía para mejorar en mi investigación.

Al Mtro. *Fernando de Jesús Rosas R.* por guiarme en este proyecto, enseñarme lo necesario para su desarrollo y por ser una gran persona conmigo.

A mis compañeros en el laboratorio E-212 de la facultad de química, quienes me ayudaron a realizar muchos de los experimentos de este proyecto.

A todos aquellos que durante mi vida han depositado su confianza en mí, espero no defraudarlos, tengo confianza en que Dios los bendecirá y los pondrá de nuevo en mi camino.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABLAS	iv
RESUMEN.....	vi
INTRODUCCIÓN	vii
OBJETIVO GENERAL.....	viii
OBJETIVOS PARTICULARES.....	viii
HIPÓTESIS	viii
CAPÍTULO 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1 ACONTECER DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ EN MÉXICO.....	1
1.2 INDUSTRIA DE LA FUNDICIÓN EN MÉXICO Y EN EL MUNDO.....	2
1.3 IMPORTANCIA EN LA INVESTIGACIÓN SOBRE CATALIZADORES USADOS EN EL PROCESO COLDBOX POLIURETANO.....	3
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 POLÍMEROS	4
2.1.1 Clasificaciones de los polímeros	4
2.1.2 Propiedades de los polímeros y métodos de caracterización	8
2.1.3 Influencia del peso molecular en las propiedades de los polímeros	11
2.1.4 Influencia de la estructura molecular de los polímeros.....	16
2.1.5 Policondensación	18
2.1.6 Cinética de policondensación.....	23
2.2 POLIURETANO.....	24
2.2.1 Antecedentes	25
2.2.2 Formación y características	27
2.2.3 Tipos de poliuretano.....	27
2.2.4 Materias primas en la elaboración de poliuretano	28
2.3 QUÍMICA DE LA SÍNTESIS DE POLIURETANO	34
2.3.1 Mecanismos de reacción.....	35
2.3.2 Reacciones del isocianato.....	36
2.3.3 Catalizadores	39
2.4 MOLDEO POR FUNDICIÓN (CASTING).....	40
2.4.1 Corazones de arena (Coreboxes)	41
2.4.2 Procesos de fabricación de moldes y corazones con arena	43
2.4.3 Poliuretano en los procesos de fabricación de moldes	44

2.5 PROCESO COLDBOX POLIURETANO	45
2.5.1 Formulación tradicional en el proceso ColdBox Poliuretano	46
2.5.2 Aditivos.....	49
2.5.3 Variantes de la formulación de resinas para el proceso ColdBox PUR...	50
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA GENERAL DE TRABAJO	51
3.1 ESQUEMA GENERAL DE TRABAJO	51
3.1.1 Plan de trabajo para las pruebas del sistema ColdBox Poliuretano con arena	51
3.1.2 Plan de trabajo para las pruebas del sistema ColdBox Poliuretano sin arena	52
3.2 PLAN DE TRABAJO PARA LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN	53
3.2.1 Metodología para las pruebas de cinéticas	53
3.2.2 Metodología para las pruebas de cromatografía.....	54
3.2.3 Metodología para la determinación de la resistencia a la tensión del sistema ColdBox sin arena.....	55
3.3 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS.....	55
3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA SÍNTESIS DEL POLIURETANO	56
3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL DEL SISTEMA SIN ARENA	56
3.5.1 Procedimiento para experimentos del sistema sin arena variando la temperatura.....	58
3.5.2 Procedimiento de los experimentos del sistema sin arena variando la relación de resinas	59
3.5.3 Procedimiento de los experimentos del sistema sin arena variando la humedad de las aminas	59
3.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA CON ARENA.....	60
CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	62
4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE GC/MS DE LAS RESINAS PARTE I Y PARTE II.....	62
4.1.1 Distribución de pesos moleculares de la Parte I	62
4.1.2 Distribución de pesos moleculares de la Parte II	63
4.1.3 Distribución de peso molecular en la mezcla de resinas.....	64
4.2 RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA GPC DEL POLIURETANO OBTENIDO CON DIFERENTES AMINAS	64
4.3 PRUEBAS CINÉTICAS DEL SISTEMA COLDBOX SIN ARENA	69
4.3.1 Cálculo de la energía de activación y el factor de frecuencia.....	71
4.3.2 Correcciones por temperatura.....	72
4.3.3 Pesos moleculares	75

4.3.4 Endurecimiento total de las muestras	76
4.3.5 Comparación de resultados con otras aminas terciarias.....	77
4.4 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL SISTEMA COLDBOX CON ARENA UTILIZANDO DMEA COMO CATALIZADOR	78
4.4.1 Variación de temperatura	78
4.4.2 Experimentos con variaciones en la cantidad de catalizador	85
4.4.3 Experimentos con diferentes marcas de resinas.....	87
4.5 Resultados de los experimentos del sistema ColdBox sin arena utilizando DMEA como catalizador.....	93
4.5.1 Pruebas preliminares	93
4.5.2 Bloques experimentales	95
4.5.3 Caracterización de las muestras del sistema ColdBox sin arena	98
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	105
BIBLIOGRAFÍA	108
ANEXOS	110
A. FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO KARL FISHER (HACH, 2011).....	110
A.1 Procedimiento de programación del equipo Karl Fisher	111
A.2 Operación de purga y cambio de celda	111
A.3 Titulación	112
B. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN DE LA MÁQUINA DE INSUFLADO	114
C. PROCEDIMIENTO DE LA MÁQUINA DE PRUEBAS DE RESISTENCIA	115
D. PROCEDIMIENTO OPERACIONAL DEL VAPORIZADOR DE AMINA.....	115
E. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CROMATOGRAFÍA GC/MS CON LAS RESINAS PARTE I Y II	116
F. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA DMEA.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-1 <i>Clasificación de los polímeros</i>	5
Figura 2.1-2 <i>Polímeros que presentan tacticidad</i>	6
Figura 2.1-3 <i>Diferentes tipos de tacticidad</i>	7
Figura 2.1-4 <i>Dimensiones del espécimen usado para el análisis de moldes de arena</i>	9
Figura 2.1-5 <i>Especimen para las pruebas de resistencia a la tensión del poliuretano</i>	9
Figura 2.1-6 <i>Ejemplo de la distribución del peso molecular de un polímero</i>	11
Figura 2.1-7 <i>Cambio del peso molecular M_n con respecto al tiempo de reacción</i>	14
Figura 2.1-8 <i>Cambio del volumen libre con respecto al tamaño de la cadena polimérica</i>	14
Figura 2.1-9 <i>Diagrama de fases T vs M_w</i>	16
Figura 2.1-10 <i>Segmentos fuertes y débiles de las cadenas poliméricas</i>	17
Figura 2.1-11 <i>Policondensación con respecto a la funcionalidad inicial</i>	19
Figura 2.1-12 <i>Fracción molar con respecto al tamaño de las cadenas para diferentes valores de p</i>	22
Figura 2.1-13 <i>Fracción masa con respecto al tamaño de las cadenas para diferentes valores de p</i>	22
Figura 2.1-14 <i>Grado de polimerización con respecto al tiempo de reacción</i>	24
Figura 2.2-1 <i>Tipos de poliuretano en función de su estructura molecular</i>	25
Figura 2.2-2 <i>Polimerización del poliuretano</i>	27
Figura 2.2-3 <i>Diferentes tipos de polioles en la industria de los polímeros</i>	31
Figura 2.2-4 <i>Los tres principales tipos de diisocianatos</i>	32
Figura 2.2-5 <i>Ejemplos de extensores de cadena</i>	33
Figura 2.2-6 <i>Segmentos fuertes en cadenas de poliuretano extendidos con etilenglicol</i>	33
Figura 2.3-1 <i>Ruta energética de las reacciones catalizadas y no catalizadas</i>	34
Figura 2.3-2 <i>Estructuras de resonancia del grupo isocianato</i>	35
Figura 2.3-3 <i>Mecanismo de Baker</i>	36
Figura 2.3-4 <i>Mecanismo de Farka</i>	36
Figura 2.3-5 <i>Formación del enlace alofanato</i>	37
Figura 2.3-6 <i>Formación de oligómeros de isocianato</i>	38
Figura 2.4-1 <i>Modelo de una caja de núcleo o “CoreBox”</i>	42

Figura 2.4-2 <i>Curvas de curado características del poliuretano y de la resina de furano, para el sistema No-Bake</i>	45
Figura 2.5-1 <i>Diagrama de bloques del proceso ColdBox PUR</i>	46
Figura 2.5-2 <i>Diagrama de flujo de un vaporizador para el proceso ColdBox</i>	47
Figura 2.5-3 <i>Resina de fenol formaldehído de éter bencílico</i>	48
Figura 2.5-4 <i>Aminas utilizadas en el proceso ColdBox Poliuretano</i>	49
Figura 2.5-5 <i>Principales inhibidores utilizados en la resina Parte II</i>	50
Figura 3.1-1 <i>Metodología general de trabajo</i>	51
Figura 3.1-2 <i>Organización de los experimentos en el sistema con arena</i>	51
Figura 3.1-3 <i>Organización de los experimentos del sistema sin arena</i>	53
Figura 3.1-4 <i>Metodología prueba y error para obtener los corbatines en el proceso ColdBox</i>	53
Figura 3.2-1 <i>Secuencia de pasos para la determinación de parámetros cinéticos</i> ...	54
Figura 3.2-2 <i>Orden en el que se realizaran las pruebas cromatográficas</i>	54
Figura 3.2-3 <i>Secuencia de pasos para la determinación de la resistencia a la tensión</i>	55
Figura 3.4-1 <i>Procedimiento para la determinación de parámetros cinéticos de la síntesis de poliuretano</i>	56
Figura 3.5-1 <i>Tablero de control del Cáframo</i>	57
Figura 3.5-2 <i>Aplicación del catalizador y determinación del tiempo de adición</i>	57
Figura 4.1-1 <i>Cromatograma GC/MS de la Parte I</i>	63
Figura 4.1-2 <i>Cromatograma GC/MS de la Parte II</i>	63
Figura 4.2-1 <i>Cromatograma GPC para muestras de poliuretano obtenidas con diferentes aminas</i>	65
Figura 4.2-2 <i>Distribución de masa de las moléculas n-méricas para el poliuretano obtenido con DMEA en el cromatograma GPC</i>	67
Figura 4.2-3 <i>Distribución molar de las moléculas n-méricas para el poliuretano obtenido con DMEA en el cromatograma GPC</i>	68
Figura 4.2-4 <i>Relación entre la relación π y p de los picos 2</i>	69
Figura 4.3-1 <i>T vs t para cada cantidad de DMEA en la síntesis de poliuretano</i>	70
Figura 4.3-2 <i>Cinéticas de polimerización con concentración de DMEA constante</i> ...	71
Figura 4.3-3 <i>k' vs cantidad de DMEA</i>	72
Figura 4.3-4 <i>Determinación de la energía de activación y el factor de frecuencia</i>	72

Figura 4.3-5 Velocidad de reacción con respecto a la temperatura en las pruebas experimentales	73
Figura 4.3-6 Velocidad de reacción con respecto al tiempo en los experimentos de cinética	74
Figura 4.3-7 Grado de polimerización con respecto al tiempo por método acumulativo	75
Figura 4.3-8 Diagrama T vs Mn para las pruebas de cinética	77
Figura 4.4-1 Comportamiento de la resistencia con respecto a la temperatura a diferentes porcentajes de resina.....	81
Figura 4.4-2 Resistencia con respecto a la temperatura a diferentes concentraciones de resinas.....	82
Figura 4.4-3 Comportamiento de las resistencias con respecto al tiempo de banco a diferentes temperaturas.....	83
Figura 4.4-4 Resistencias con respecto al tiempo de banco a diferentes concentraciones de resinas.....	84
Figura 4.4-5 Resistencias con respecto al tiempo de banco a diferentes porcentajes de resina.....	85
Figura 4.4-6 Relación entre la resistencia R y el porcentaje $\%_{(DMEA/RESINA)}$	87
Figura 4.4-7 Comportamiento de las formulaciones de resinas con respecto a <i>XDMEA/RESINA</i>	89
Figura 4.4-8 Comportamiento de la resina Proveedor 2 con respecto al tiempo de curado a diferentes fracciones peso de DMEA/resina.....	90
Figura 4.4-9 Comportamiento de la resina Proveedor 1 con respecto al tiempo de curado a diferentes fracciones peso de DMEA/resina.....	90
Figura 4.4-10 Comportamiento de la resistencia con respecto al tiempo de curado de las pruebas de Proveedor 2, 1.5-2 % y 90-100 μ L de DMEA.....	93
Figura 4.5-1 Probetas de poliuretano obtenidas para las pruebas preliminares de resistencia a la tensión	94
Figura 4.5-2 Gráfica porcentaje de deformación-esfuerzo correspondiente a las pruebas de resistencia a la tensión de los experimentos preliminares.....	95
Figura 4.5-3 Gráfica Tiempo-Temperatura de los experimentos con variaciones de temperatura usando DMEA como catalizador	97
Figura 4.5-4 Diagrama de tiempos de operación del sistema ColdBox sin arena variando la humedad usando DMEA como catalizador.....	97

Figura 4.5-5 <i>Máquina de ensayos de resistencia a la tensión</i>	99
Figura 4.5-6 <i>Grafica esfuerzo-deformación de la primera serie de pruebas de resistencia</i>	100
Figura 4.5-7 <i>Grafica esfuerzo-deformación de la segunda serie de pruebas de resistencia a la tensión</i>	100
Figura 4.5-8 <i>Curva de tendencia de la resistencia a la tensión con respecto a la temperatura</i>	101
Figura 4.5-9 <i>Curva de tendencia del módulo de elasticidad con respecto a la temperatura</i>	102
Figura 4.5-10 <i>Curva de tendencia del módulo de elasticidad promedio con respecto a la fracción de Parte I</i>	103
Figura 4.5-11 <i>Curva de tendencia de la resistencia a la tensión promedio con respecto a la fracción de Parte I</i>	103
Figura 4.5-12 <i>Curva de tendencia del módulo de elasticidad promedio con respecto al porcentaje de humedad</i>	104
Figura 4.5-13 <i>Curva de tendencia de la de resistencia a la tensión promedio contra porcentaje de humedad</i>	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1-1 <i>Determinación de la resistencia a la tensión</i>	9
Tabla 2.1-2 <i>Pruebas ISO para caracterización de materias primas del poliuretano</i> .	10
Tabla 2.1-3 <i>Energías de cohesión de los enlaces más comunes</i>	16
Tabla 2.1-4 <i>Funcionalidades de algunos precursores de polímeros</i>	18
Tabla 2.2-1 <i>Sucesos históricos representativos en la historia del poliuretano</i>	26
Tabla 2.2-2 <i>Propiedades promedio del poliuretano termoplástico</i>	28
Tabla 2.2-3 <i>Diferentes tipos de polioles, sus ventajas y desventajas de uso</i>	29
Tabla 2.3-1 <i>Principales reacciones del isocianato, catalizadores y productos</i>	38
Tabla 2.3-2 <i>Tipos de aminas terciarias y sus efectos catalíticos</i>	40
Tabla 2.4-1 <i>Tipos de proceso en función del tipo de resinas y catalizadores utilizados</i>	42
Tabla 2.5-1 <i>Formulación típica de la Parte I</i>	48
Tabla 2.5-2 <i>Formulación típica de la Parte II</i>	49
Tabla 3.3-1 <i>Lista de materiales, equipo, reactivos, servicios y equipo de seguridad utilizados para los experimentos del sistema ColdBox con arena y sin arena</i>	55

Tabla 4.2-1 <i>Tabla descriptiva del cromatograma GPC</i>	65
Tabla 4.3-1 <i>Endurecimiento aparente, endurecimiento total y final de reacción de cada experimento</i>	71
Tabla 4.3-2 <i>Pesos moleculares estimados para antes y después del punto de gelado</i>	75
Tabla 4.3-3 <i>Comparación de la reactividad y duración de la reacción entre aminas terciarias</i>	78
Tabla 4.4-1 <i>Resultados de los experimentos del sistema ColdBox con arena usando DMEA como catalizador variando la temperatura</i>	79
Tabla 4.4-2 <i>Resultado de los experimentos para determinar la cantidad mínima de catalizador, los tiempos de trabajo y desmoldeo de los corazones de arena</i>	85
Tabla 4.4-3 <i>Experimentos para comparar formulaciones</i>	88
Tabla 4.4-4 <i>Fracciones peso de catalizador/resina (%_(pesoDMEA/resina)) promedio de cada experimento</i>	89
Tabla 4.5-1 <i>Resultados de las pruebas preliminares de resistencia a la tensión de los corbatines hechos con DMEA</i>	94
Tabla 4.5-2 <i>Condiciones de reacción de los experimentos del sistema ColdBox sin arena</i>	95
Tabla 4.5-3 <i>Intervalos de tiempo y temperatura de las etapas del proceso ColdBox sin arena variando la temperatura inicial y usando DMEA como catalizador</i>	96
Tabla 4.5-4 <i>Intervalos de tiempo en cada etapa del proceso ColdBox variando el contenido de humedad utilizando DMEA como catalizador</i>	97
Tabla 4.5-5 <i>Comparación de la acción catalítica de la DMEA con respecto a la cantidad de resina</i>	98
Tabla 4.5-6 <i>Comparación de los tiempos de reacción variando la concentración de las resinas</i>	98
Tabla 4.5-7 <i>Identificación de los corbatines para las pruebas de resistencia a la tensión</i>	99
Tabla 4.5-8 <i>Resultados de la primera serie de pruebas de resistencia a la tensión</i> .	99
Tabla 4.5-9 <i>Resultados de la segunda serie de pruebas de resistencia a la tensión</i>	100

RESUMEN

Se realizaron experimentos para evaluar el desempeño de DMEA, una amina comúnmente utilizada como catalizador en la fabricación de moldes con arena para la industria de la fundición. Estos experimentos se llevaron a cabo mediante el proceso *ColdBox Poliuretano*, parte de ellos en el laboratorio industrial de la empresa Petramin y otros en el laboratorio 212 del conjunto E en la Facultad de Química de la UNAM.

Los experimentos consistieron en relacionar las diferentes variables involucradas en el proceso ColdBox, tales como temperatura, concentración de reactivos, humedad, tiempo de curado entre otras; con la resistencia a la tensión de los moldes obtenidos. Además, se determinaron los parámetros cinéticos con diferentes cantidades de DMEA y la cantidad de este catalizador necesaria para obtener el poliuretano más resistente, ya sea en estado puro o mezclado con arena.

El porcentaje de DMEA con el cual se obtuvo el poliuretano más resistente fue de 0.35-0.4 %_{pesoDMEA/Resina}, por otro lado, para el sistema de poliuretano y arena fue de 3.5-4 %_{pesoDMEA/Resina}. La máxima resistencia de los moldes de poliuretano sin arena fue de 20-21 MPa mientras que en los moldes con arena fue de 250-260 psi. Se observó que la reacción sin arena es favorecida por temperaturas entre 35-38 °C, por otro lado, la reacción con arena es favorecida a una temperatura entre 50 y 55 °C.

Se concluyó que DMEA es un buen catalizador para un poliuretano rígido sin arena dado a las resistencias obtenidas, mientras que en el proceso ColdBox la DMEA tiene un buen desempeño dentro de un rango de condiciones muy estrecho.

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores son importantes en la síntesis de la mayoría de los polímeros, ya que además de acelerar su producción también influyen en sus características físicas y mecánicas, por ejemplo, en la síntesis de poliuretano. El poliuretano es un material usado en un sinnúmero de aplicaciones debido a que sus propiedades pueden ser diseñadas a la medida del usuario mediante el manejo de las condiciones de reacción, los reactivos y el catalizador. Una de las áreas donde el poliuretano es muy demandado es la industria de la fundición como parte de los moldes de arena con los que se fabrican piezas metálicas, las cuales se destinan a otras industrias importantes y de gran desarrollo como la automotriz. La demanda del mercado por producir autopartes en grandes cantidades y de buena calidad, dio lugar al desarrollo del proceso *ColdBox Poliuretano*, uno de los más utilizados en la fabricación de moldes de arena por factores como el ahorro energético, por ser más seguro y además amigable con el ambiente. En este proceso el poliuretano juega un papel muy importante como aglutinante de la arena y para que se pueda sintetizar son necesarias las aminas terciarias como catalizadores; por ejemplo, la *DMEA (dimetiletilamina)*.

En el presente proyecto se busca evaluar el desempeño de la DMEA en el proceso ColdBox con respecto a dos aspectos importantes que son la velocidad de curado y la resistencia de los moldes, para ello se debe determinar los parámetros cinéticos en la síntesis del poliuretano y llevar a cabo pruebas de caracterización. Con los resultados se busca conocer las condiciones que favorecen la formación de los moldes más resistentes y cuáles son las que se deben evitar al usar DMEA como catalizador.

OBJETIVO GENERAL

Analizar el desempeño de un catalizador comúnmente utilizado en la industria de la fundición en el proceso ColdBox el cual contiene DMEA y se emplea, tanto en la elaboración de moldes con arena como sin arena.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar los parámetros cinéticos de la síntesis de poliuretano con el uso de DMEA como catalizador.
- Analizar el desempeño de la DMEA en la fabricación de moldes mediante el proceso ColdBox al modificar las variables de operación más importantes.
- Realizar pruebas de caracterización a los moldes con poliuretano obtenidos con DMEA y correlacionar la resistencia con el desempeño de la DMEA durante el proceso ColdBox.

HIPÓTESIS

La síntesis de poliuretano se ve favorecida por la basicidad del catalizador, ya que la DMEA tiene una basicidad muy elevada (pH=12 a 50 g/l) se espera que sea muy reactiva, incluso a cantidades pequeñas.

CAPÍTULO 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 ACONTECER DE LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ EN MÉXICO

A nivel global, la industria automotriz es un propulsor del desarrollo económico de un país y México no es la excepción, ya que en nuestro país la industria automotriz es considerada como un sector estratégico, debido a que su participación en las exportaciones la coloca como una de las más importantes en el país (Corichi, 2020). A partir de 1993 cuando se firmó el Tratado de Libre Comercio de América del Norte (TLCAN) hasta la fecha, México se ha convertido en el 6° productor de automóviles en el mundo y el 4° país exportador de vehículos ligeros, solo por debajo de Alemania, Japón y Estados Unidos; mientras que las ganancias generadas por este sector en 1993 (antes del TLC) eran de 10 mil millones de dólares, para el cierre del año 2019 fueron de 148 mil millones de dólares (BBVA, 2020). Adicionalmente, esta industria se ha constituido como precursora de la competitividad en las regiones donde se ha establecido, lo que se traduce en empleos más calificados y remunerados, así como en un gran desarrollo de capital humano como en Puebla, Nuevo León o Querétaro. Por su amplia proveeduría y las ventajas competitivas a nivel mundial que ofrece México en mano de obra calificada, posición geográfica privilegiada y acceso preferencial a otros mercados; el sector automotriz tiene un amplio potencial de desarrollo y de generación de nuevos empleos (Secretaría de Economía, 2012).

Para el cierre de 2018, el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) reportó que el sector automotriz aportó 3.7 % del Producto Interno Bruto (PIB) y 20.2 % al PIB manufacturero, al ser la segunda actividad industrial que más dinero genera después de la industria alimentaria. Sin embargo, en el año 2020 la industria automotriz en nuestro país registró una caída en sus ventas del 12.2 % en la zona centro, esto debido a una incertidumbre en la cadena de suministro causada principalmente por las negociaciones del Tratado entre México, Estados Unidos y Canadá (T-MEC) (Universal, 2019). Estos números son contrastantes con el panorama que tuvo la Secretaría de Economía en su programa estratégico de la industria automotriz 2012-2020 en conjunto con la Subsecretaría de Industria y Comercio y la Dirección General de Industrias Pesadas y de Alta Tecnología, ya que se tenía como meta para 2020 posicionar a México entre los tres países preferidos

para el diseño y manufactura de vehículos, partes y componentes, además de un aumento del doble en la cantidad de ingenieros mexicanos trabajando en este sector dentro del país, (Secretaría de Economía, 2012).

Por esta razón es importante que en nuestro país se promueva la innovación de técnicas de manufactura de piezas desde las fuentes minerales y no tener que recurrir a grandes cantidades de piezas importadas del extranjero que, con el aumento de precios y aranceles, representan una gran pérdida económica para el país.

1.2 INDUSTRIA DE LA FUNDICIÓN EN MÉXICO Y EN EL MUNDO

El trabajo propio de una instalación de moldeo y fundición consiste en llenar un molde (hecho de arena, arcilla o metal) con un material derretido que se solidifica para obtener la pieza deseada. Este proceso es necesario para la elaboración de piezas complejas de gran tamaño y peso, o cuando el metal (o aleación) es poco maleable y no puede ser forjado; por lo que cerca del 50 % de las piezas metálicas a nivel nacional se obtienen por fundición (SEMARNAT, 2016). En el año 2017, un censo mundial de fundidoras realizado por la Organización Mundial de Fundidoras (*WFO* por sus siglas en inglés) estableció que China es el mayor productor de piezas metálicas producidas por fundición con 49.4 millones de toneladas métricas con una tasa de crecimiento anual de 4.7 %, seguido de la India con una producción de 12.06 millones de toneladas métricas con una tasa de crecimiento anual de 6 % y en tercer lugar EE.UU. con 9.67 millones y una tasa anual de 4 %; pero lo que respecta a México se encuentra lejos del top 10 con una producción de 2.91 millones de toneladas de fundiciones (AFS Forecast and Trends, 2017). Otro aspecto importante en la industria de la fundición es un auge en la producción de piezas de aluminio, esto se debe a la caída del uso de piezas de acero en la industria automotriz y a su reemplazo por piezas de metales ligeros, propiciando que el *proceso ColdBox Poliuretano* sea uno de los procesos de producción de moldes de arena más utilizados en la industria de la fundición, ya que es apropiado para el moldeo de metales de bajo punto de fusión y tiene una baja demanda de energía calorífica. Es fácil relacionar el nivel de la industria de fundición de un país con su grado de desarrollo, ya que esta industria es clave para impulsar otros sectores como el automotriz y el petrolero. Las consecuencias de una industria de la fundición

pobre dan como resultado la excesiva importación a México de piezas metálicas para las fábricas de armado.

1.3 IMPORTANCIA EN LA INVESTIGACIÓN SOBRE CATALIZADORES USADOS EN EL PROCESO COLDBOX POLIURETANO

La dimetiletilamina (DMEA) junto con la trimetilamina (TMA) y trietilamina (TEA) son, desde los comienzos del proceso ColdBox Poliuretano, las aminas más utilizadas para el endurecimiento de los moldes arena y resina, según las primeras patentes que datan desde principios de la década de los 80's (Estados Unidos Patente nº 4,293,480, 1981). Actualmente, otras aminas terciarias están siendo utilizadas para el proceso ColdBox, como dimetilisopropilamina (DMIPA), dimetilpropilamina (DMPA), y trietilamina (TEA) aunque en el caso de la DMPA hay ciertas restricciones impuestas por el Acta de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA) en los Estados Unidos (Pilato, 2010). A pesar de poderse encontrar información sobre las propiedades físicas y químicas de las aminas terciarias utilizadas en el proceso ColdBox, no existe información disponible acerca del desempeño de cada una de ellas como catalizadores en este proceso, tampoco información técnica disponible de las condiciones del proceso ColdBox cuando se usan estas aminas ni modelos o reglas heurísticas que relacionen las condiciones de su aplicación en el proceso con las propiedades de los productos. Otro de los fenómenos del que se sabe muy poco en el proceso ColdBox es cómo influyen la arena y *el insuflado* en la cantidad de amina necesaria en comparación a un proceso sin arena y en laboratorio. La importancia de generar información acerca del proceso ColdBox con el uso de DMEA radica en que los productores de moldes de arena tengan conocimiento de su desempeño como catalizador para tomar una mejor decisión antes de su compra; además, una vez que se ha adquirido esta amina darle el uso más adecuado y de este modo evitar pérdidas económicas. El presente trabajo tiene la finalidad de proporcionar la mayor información acerca del desempeño de la DMEA en el proceso ColdBox para darle un buen uso durante el proceso y además encontrar cuales son las condiciones para obtener moldes de arena más resistentes. La información que se obtenga de este trabajo podrá beneficiar a las compañías productoras de moldes de arena y fabricantes de piezas metálicas para el sector automotriz.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS

La palabra *polímero* viene de las raíces griegas *polis* (muchos) y *meros* (piezas); por lo tanto, literalmente significa “hecho de muchas piezas”, ya que los polímeros consisten de varias repeticiones de moléculas simples llamadas *monómeros* que se unen mediante enlaces covalentes dando como resultado grandes cadenas. Un ejemplo es el polietileno, que es una gran cadena de unidades repetidas llamadas etileno y se denota químicamente como $(-CH_2CH_2-)_n$ donde el subíndice n significa la cantidad de veces que se repite este monómero. Los polímeros exhiben una amplia variedad de propiedades como alta resistencia, comportamiento elástico como el hule, altas viscosidades cuando son líquidos y en algunos casos se comportan como geles. Gracias a esta versatilidad se encuentran en casi todas partes, como empaquetamiento de alimentos, en la ropa, muebles para el hogar, transporte, artículos médicos, etc. En el mundo hay polímeros tanto artificiales como naturales; ejemplos de polímeros naturales son la celulosa presente en el algodón, el ácido desoxirribonucleico (ADN) de las células y las proteínas; por otro lado, el nylon 6,6, el rayón, el polietileno y el poliuretano son ejemplos de polímeros artificiales. A diferencia de las sustancias de bajo peso molecular, hace falta conocer mucho acerca de la naturaleza de los polímeros, por lo que en la actualidad su estudio es en una rama de la química de constante desarrollo y gran futuro (Chanda, 2009).

2.1.1 Clasificaciones de los polímeros

Los polímeros son tan diversos que existen muchos criterios para clasificarlos, pero en la práctica las cuatro clasificaciones más importantes son: con respecto a su comportamiento térmico, con respecto a la estructura, con respecto al orden de los sustituyentes o ramificaciones del polímero y con respecto al tipo de polimerización (Figura 2.1-1).

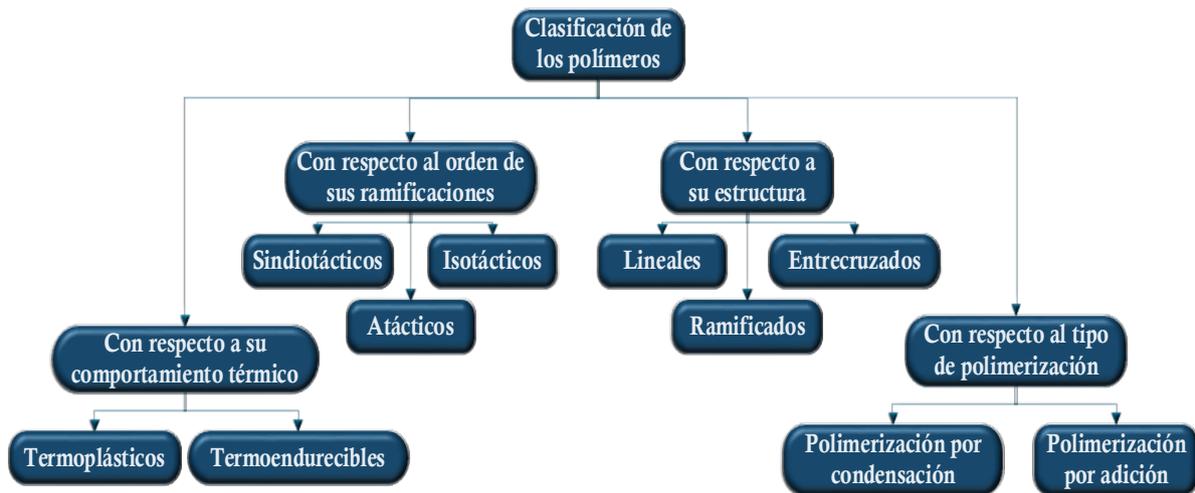


Figura 2.1-1 Clasificación de los polímeros, (Carraher, 2003)

2.1.1.1 Con respecto a su comportamiento térmico

Una de las formas más antiguas de clasificar a los polímeros está basada en su respuesta al calor y según esta clasificación hay dos grandes grupos: los termoplásticos y los termofijos. Los *termoplásticos* son aquellos polímeros que experimentan cambios en sus propiedades mecánicas y físicas con respecto a la temperatura, ya que si estos rebasan su *temperatura de transición vítrea* T_g pasan de ser sólidos vítreos a materiales “gomosos” o plásticos, de allí su nombre, y una vez que sobrepasan su *temperatura de fusión* T_m estos se convierten gradualmente de líquidos viscoelásticos a líquidos menos viscosos. Por otro lado, los *termofijos* son aquellos polímeros que solo sus precursores están en estado líquido, pero que después de alcanzar una determinada temperatura estos sufren un proceso de *curado o endurecimiento irreversible* y a temperaturas más altas estos materiales tienden a descomponerse.

2.1.1.2 Con respecto a la estructura molecular

Otra clasificación importante es de acuerdo a la estructura molecular, en ésta hay tres tipos: de *cadena lineal*, de *cadena ramificada* y de *red*. Los *polímeros lineales* son largas cadenas que cuando tienen el largo suficiente son capaces de enrollarse y por lo tanto cuando se estiran, el polímero exhibe un comportamiento *plástico*, es decir, se deforman irreversiblemente y, debido a que a nivel molecular exhiben una distribución similar a los líquidos, se pueden considerar como *líquidos subenfriados*. Los polímeros lineales también se pueden encontrar en estado líquido muy viscoso mejor conocido como *resina*; estos polímeros tienen puntos de fusión

bajo con respecto a los otros dos. Los *polímeros ramificados* son aquellos que contienen moléculas que salen de una cadena larga de monómeros como si fuera una columna vertebral y por lo tanto tiene características entre termoplástico y termofijo, a este tipo de materiales se les llama también *elastómeros*, ya que algunos exhiben comportamiento elástico a temperatura ambiente. Los polímeros de red también denominados *geles*, son polímeros donde las cadenas se entrecruzan y forman celdas entre sí por lo que son muy rígidos, no se disuelven en ningún solvente, pero tienen la característica de hincharse cuando las celdas se rellenan de un solvente de polaridad compatible (Kumar, 2003). A diferencia de los polímeros lineales y ramificados, los polímeros entrecruzados no se funden por lo que también se les considera termofijos.

2.1.1.3 Con respecto al orden de los grupos funcionales

Otra de las características de los polímeros es la tacticidad que se define como la orientación de los centros asimétricos de una cadena polimérica. El polietileno $(-CH_2CH_2-)_n$ no presenta tacticidad, pero el polipropileno y el poliestireno (figura 2.1-2) sí tienen, ya que los metilos o anillos aromáticos se pueden ordenar de diferentes maneras. Los *polímeros isotácticos* son aquellos en los que existe solo una orientación (derecha o izquierda) de los grupos adyacentes a la columna vertebral de la molécula; los *sindiotácticos* son aquellos que contienen dos orientaciones (izquierda y derecha) pero con cierto patrón y los *atácticos* tienen sus grupos adyacentes orientados de forma azarosa. Los polímeros isotácticos son más ordenados y por lo tanto más cristalinos que los sindiotácticos, mientras que los sindiotácticos son más ordenados que los atácticos, y así el grado de cristalinidad que presentan estos polímeros es proporcional a este orden (Fakirov, 2017). En la figura 2.1-3 se representan los 3 tipos de tacticidades, donde R es una ramificación.

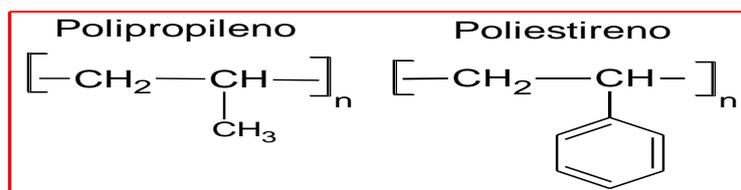


Figura 2.1-2 Polímeros que presentan tacticidad, (Carraher, 2003)

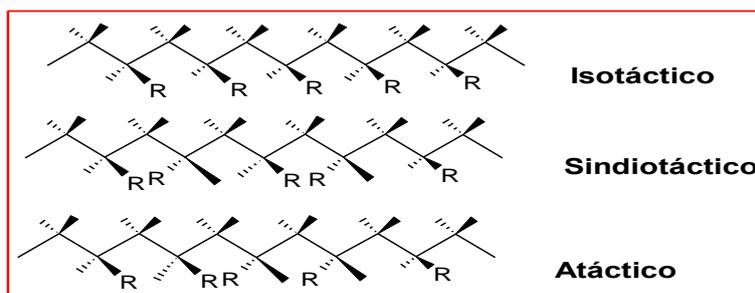


Figura 2.1-3 *Diferentes tipos de tacticidad, (Fakirov, 2017)*

2.1.1.4 Con respecto al tipo de polimerización

Los polímeros también pueden clasificarse por el tipo de polimerización por el cual se producen y se dividen en dos grupos: *polimerización por adición* y *polimerización por condensación*. La *polimerización por adición* parte de un monómero simple con un doble enlace como el cloruro de vinilo que por diferentes métodos se abre su doble enlace para que se formen valencias libres conectándose con otras provenientes de los mismos monómeros como en la producción del policloruro de vinilo (PVC). Una de las características de los polímeros obtenidos mediante este proceso es que no forman productos secundarios como agua o dióxido de carbono. Para que se lleve a cabo una polimerización de adición es necesario que la ruptura del doble enlace del monómero sea promovida por un centro activo dando lugar a un fenómeno llamado *reacción en cadena*, y dependiendo de la naturaleza de este centro activo, el mecanismo puede ser *aniónico, catiónico o por radicales libres*. La *polimerización por condensación* se lleva a cabo por la reacción entre dos monómeros o polímeros de diferente composición, dando como resultado un polímero con propiedades químicas distintas a sus precursores debido a la formación de nuevos grupos funcionales. Por lo regular, las polimerizaciones por condensación dan como resultado subproductos de bajo peso molecular como el agua o el dióxido de carbono, como consecuencia, las moléculas que conforman la estructura de los precursores no son las mismas que conforman cada eslabón de la columna vertebral del polímero a diferencia de los polímeros por adición. En la actualidad se ha redefinido a la polimerización por adición como *polimerización en cadena* y a la polimerización por condensación como *polimerización por etapas*, estas redefiniciones se deben a que varios polímeros exhiben características de polimerización por adición y policondensación (Carraher, 2003), un ejemplo es el poliuretano, que a pesar de ser sintetizado por

policondensación no genera productos secundarios siempre y cuando no se contamine con agua.

2.1.2 Propiedades de los polímeros y métodos de caracterización

Las propiedades físicas y mecánicas de un polímero deben de cumplir ciertos requerimientos para ser usados como materiales, entre las más importantes se encuentran la resistencia mecánica y térmica; la flexibilidad, la dureza, la tenacidad y la conductividad (térmica y eléctrica). Para determinar las propiedades de un material se debe seguir la metodología propuesta por estándares internacionales, de modo que los resultados obtenidos tienen un respaldo oficial.

La resistencia de un polímero es el esfuerzo que soporta antes de su fractura y depende de la dirección en la que se aplica la fuerza por lo que esta puede ser de tensión, cortante, de compresión, de torque, etc. Para los polímeros rígidos, las resistencias a la compresión y a la flexión tienen valores muy cercanos, por lo que es muy común usar la resistencia a la tensión σ_f para las caracterizaciones de acuerdo a la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3F_f L}{2bh^2} \dots (Ec. 2.1 - 1)$$

Donde F_f es la carga de flexión, L es la longitud entre los extremos del espécimen, b es el espesor y h es la altura (Shackelford, 1995). Para determinar la resistencia de una muestra de polímero es necesario el empleo de técnicas de caracterización normalizadas por estándares internacionales tales como las normas de la Organización internacional de estándares (ISO) y la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (ASTM), las cuales regulan las velocidades, fuerzas, áreas, y equipos necesarios para determinar estas cantidades.

En los análisis de resistencia a la tensión de materiales rígidos, se fabrican especímenes de prueba en forma de “guitarra” (ver figura 2.1-4) que posteriormente se enganchan de cada extremo mediante una máquina especial que aplica una carga de tensión a una velocidad constante. Por lo regular estas máquinas cuentan con un programa computacional que recopila información en tiempo real y son capaces de dar valores como el módulo de Young, la elongación antes de la ruptura y resistencia a la tensión. Cuando se llevan a cabo caracterizaciones con materiales flexibles, se fabrican especímenes del tipo IV según la norma ASTM 638, estos especímenes tienen forma de “corbatín” de acuerdo a la figura 2.1-5. Entre los

estándares para determinar la resistencia a la tensión de plásticos se encuentran los de la tabla 2.1-1, estos métodos aplican para cualquier tipo de polímero, siendo el más utilizado el método ASTM D412-06 (ASTM, 2019).

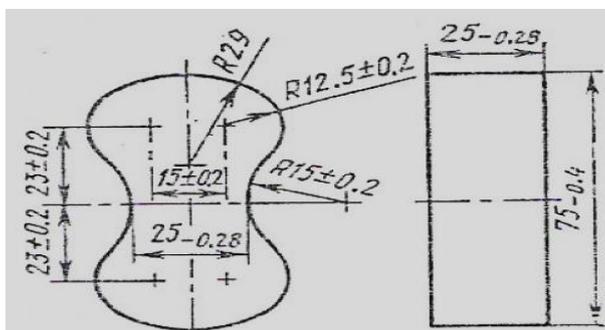


Figura 2.1-4 Dimensiones del espécimen usado para el análisis de moldes de arena (en mm), (Ademoh, 2010)

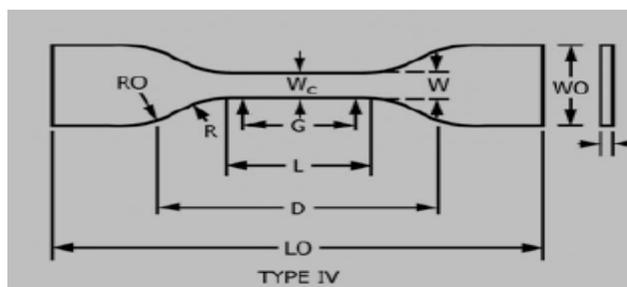


Figura 2.1-5 Especimen para las pruebas de resistencia a la tensión del poliuretano, (ASTM, 2014)

Tabla 2.1-1 Determinación de la resistencia a la tensión, (Clemitson, 2008)

MÉTODO	DETALLES
ISO 37: 2011	Determinación de la resistencia a la tensión de hules, vulcanizados y termoplásticos.
ASTM D412-06a	Estándar en los métodos de prueba para determinación de la resistencia a la tensión de termoplásticos y elastómeros.
DIN 53504	Pruebas físicas de los hules. Determinación de la resistencia al rompimiento, resistencia a la tensión, elongación al quiebre y valores de la resistencia en las pruebas de tensión.

Para la caracterización de otras propiedades físicas, químicas y mecánicas, la ISO 10082 cubre la mayoría de los métodos los cuales incluyen la determinación del pH, índice de refracción, gravedad específica, punto de fusión, viscosidad, tiempo de gelado, flujo sobre una placa inclinada, miscibilidad en agua y tamaño de partícula. Entre los métodos de caracterización de polímeros y sus materias primas se tienen los ejemplos mostrados en la tabla 2.1-2.

Tabla 2.1-2 Pruebas ISO para caracterización de materias primas del poliuretano, (Clemitsen, 2008)

ESTÁNDAR ISO	DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE PRUEBA
Métodos térmicos	
11409	Calorimetría diferencial de barrido-calores de reacción
9396	Tiempo de gelado de resinas usando aparatos automáticos
8987	Determinación del tiempo de gelado en una placa caliente
9771	Medición del pico de temperatura alcanzado por la adición de ácido
Métodos de cromatografía	
8984	Determinación de fenol libre usando cromatografía de gases
11401	Método A-GPC Método B-HPLC en columna polar Método C-HPLC en columna no-polar
Métodos de químicos	
8619	Flujo sobre una placa inclinada
8618	Determinación de la volatilidad mediante un horno de secado
8988	Nivel de HEXA mediante ácido perclórico (para HotBox)
11402	Determinación de formaldehído libre con los métodos del sulfito de hidroxilamina y KNC
Métodos de físicos	
8975	Densidad de la resina mediante un picnómetro
2811	Determinación del pH
3675	Densidad de la resina por hidrómetro
60	Densidad de un volumen definido de resina en polvo
8620	Análisis de cribado de polvos mediante pantalla de chorro de aire
13320	Distribución de tamaño de partícula de un polvo por laser
3146	Punto de fusión en un capilar
9944	Conductividad eléctrica de resinas en solución
8989	Miscibilidad de resinas con agua
2555	Viscosidad utilizando un viscosímetro de Brookfiel
3219	Viscosidad utilizando un gradiente de viscosidad definido
12058	Viscosidad mediante un viscosímetro de esfera

La cromatografía en cualquiera de sus variantes se presenta como el instrumento de análisis más versátil para caracterizaciones químicas de polímeros y sus materias primas entre las más importantes se encuentran la cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía de gases (GC) que acopladas a un espectrómetro de

masas son capaces de determinar la distribución de pesos moleculares, mientras que, si se acoplan detectores de infrarrojo son capaces de determinar el tipo de enlaces que existen en las moléculas de una muestra.

2.1.3 Influencia del peso molecular en las propiedades de los polímeros

2.1.3.1 Distribución de pesos moleculares

Los polímeros a diferencia de otras sustancias no tienen un peso molecular definido, ya que en cualquier momento estos están conformados por una mezcla de moléculas con una variedad de tamaños extensa. Para tener un mejor concepto del peso molecular de un polímero se debe de considerar a esta variable como una distribución de probabilidad muy parecida a una campana de Gauss como se muestra en la figura 2.1-6 en donde N_i es el número de moléculas de la especie i y M_i es la masa de la molécula i en Daltons (Da).

El peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) se define como el primer momento estadístico de la distribución de pesos moleculares y se calcula de acuerdo a la ecuación 2.1-2, este valor de peso molecular coincide con la media o el punto máximo de la curva de distribución y es muy sensible al peso molecular de las moléculas más pequeñas.

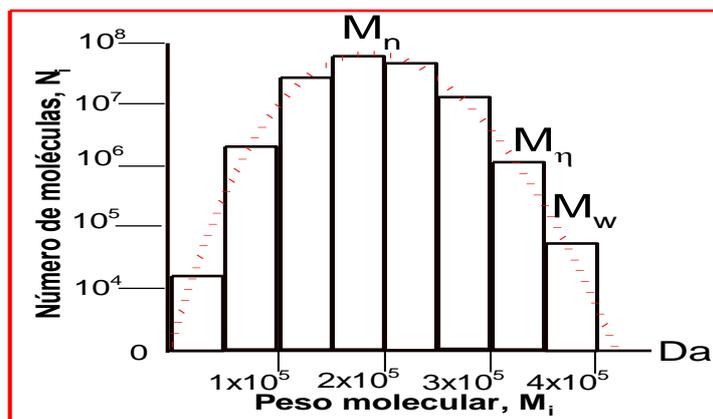


Figura 2.1-6 Ejemplo de la distribución del peso molecular de un polímero, (Carraher, 2003)

El peso molecular \bar{M}_n por si solo no brinda una información general para un polímero, ya que propiedades como T_g , la viscosidad del polímero fundido η_m y la elasticidad dependen del tamaño promedio de las moléculas. Para relacionar las propiedades anteriores con el peso molecular se utiliza el *peso molecular promedio en peso* \bar{M}_w el cual se define como el segundo momento estadístico de la

distribución de pesos moleculares y se calcula con la ecuación 2.1-3. \bar{M}_w A diferencia de \bar{M}_n es sensible a las moléculas más grandes, ya que estas conforman la fracción masa más grande de una muestra de polímero y en cualquier polímero $\bar{M}_w > \bar{M}_n$. La diferencia entre \bar{M}_n y \bar{M}_w depende de la variedad de tamaños de las moléculas que conforman una mezcla, de modo que la curva de la figura 2.1-6 se extiende a lo ancho si la mezcla de moléculas es muy variada o se vuelve más estrecha en el caso contrario. El parámetro estadístico utilizado para cuantificar la variedad de pesos moleculares en un polímero es llamado polidispersidad (*PDI*) que se define como el cociente de \bar{M}_w entre \bar{M}_n (Ec.2.1-4), este parámetro tiene valores cercanos a 1 cuando es *monodisperso* y valores mayores a uno cuando es *polidisperso* (Davis, 2004). Los polímeros monodispersos tienden a ser más cristalinos debido a un mayor orden molecular mientras que los polímeros altamente polidispersos tienden a ser amorfos por un mayor desorden en las cadenas.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum \left(\frac{W_i}{M_i}\right)} \dots (Ec. 2.1 - 2)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \dots (Ec. 2.1 - 3)$$

$$(PDI) = \frac{M_w}{M_n} \dots (Ec. 2.1 - 4)$$

Para determinar pesos moleculares de polímeros se utilizan técnicas como la cromatografía acoplada a espectrómetro de masas, análisis de viscosidad, y pruebas de sedimentación.

2.1.3.2 Viscosidad

Además de los promedios de peso molecular \bar{M}_n y \bar{M}_w , también existen otros que son más adecuados para el estudio de propiedades reológicas de soluciones poliméricas, tal es el caso del *peso molecular de viscosidad* \bar{M}_η que se define como el peso molecular promedio de las moléculas que conforman una solución polimérica de viscosidad intrínseca η . La relación entre la viscosidad intrínseca de una solución polimérica y el peso molecular está determinada por la *relación de Mark-Houwink-Sakurada*:

$$\eta = K_\eta M^\alpha \dots (Ec. 2.1 - 5)$$

Donde α y K_η son constantes que dependen de las moléculas del solvente y de la temperatura. M Es el peso molecular de viscosidad \bar{M}_η que se obtiene si se conoce α de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i^n N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i^n N_i M_i} \right)^{1/\alpha} \dots (Ec. 2.1 - 6)$$

Donde α es la misma constante que en la ecuación 2.1-5, y tiene valores de 1 para moléculas lineales y rígidas (en forma de varillas) o de 0.5 para cadenas en forma de cuentas grandes (grupos centrales voluminosos). La importancia de conocer este tipo de pesos moleculares radica en que, durante la polimerización de una mezcla de solventes y monómeros, la viscosidad aumenta en función del peso molecular pasando de ser un líquido newtoniano a ser un líquido viscoelástico y a su vez de un líquido viscoelástico a un sólido amorfo. La figura 2.1-7 es un esquema que ejemplifica como el peso molecular cambia con respecto al tiempo de reacción t donde \bar{M}_{n0} , \bar{M}_{w0} , $\bar{M}_{\eta0}$ son los pesos moleculares en número, peso y de viscosidad iniciales. En el tiempo $t=0$, *el volumen libre* (figura 2.1-8), es decir, el espacio vacío entre moléculas y secciones de moléculas está directamente relacionado con $\bar{M}_{\eta0}$ que generalmente tiene valores entre \bar{M}_{n0} y \bar{M}_{w0} , pero cercanos a \bar{M}_{w0} en polímeros lineales y poco voluminosos como el polietileno. De acuerdo al *modelo de reptación de DeGennes*, el volumen libre es delimitado por las moléculas circundantes y se asemeja a un cilindro dentro del cual el movimiento browniano de las cadenas poliméricas disminuye conforme aumenta su tamaño y se ramifica hasta llegar a un *peso molecular crítico de viscosidad* y por consiguiente el movimiento molecular solo se produce por influencia externa. Se considera que en soluciones con polidispersidad cercana a 1, la viscosidad supera el valor crítico cuando $\bar{M}_{n(t)} \geq \bar{M}_{w(0)} \gg \bar{M}_{\eta0}$ para la mayoría de polímeros, mientras que en polímeros por adición como el PVC y el polietileno cuando $\bar{M}_{n(t)} \geq 2 \bar{M}_{n(0)}$. Para la mayoría de polímeros, la relación entre la viscosidad intrínseca es proporcional al peso molecular de viscosidad, pero una vez que se supera el valor crítico la relación es cercana a $\eta \sim M^{3.4}$ (Fakirov, 2017).

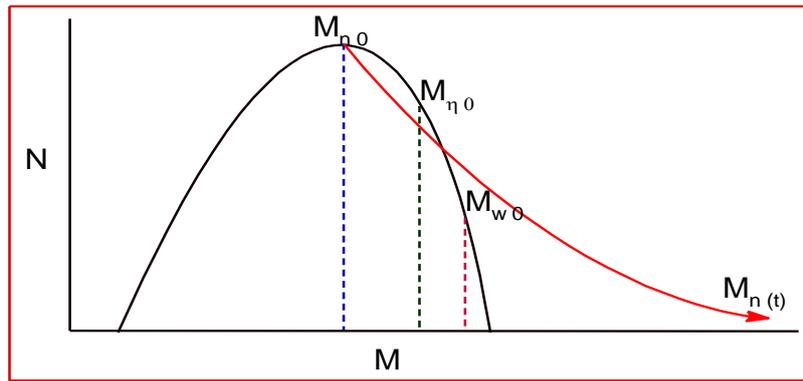


Figura 2.1-7 Cambio del peso molecular M_n con respecto al tiempo de reacción

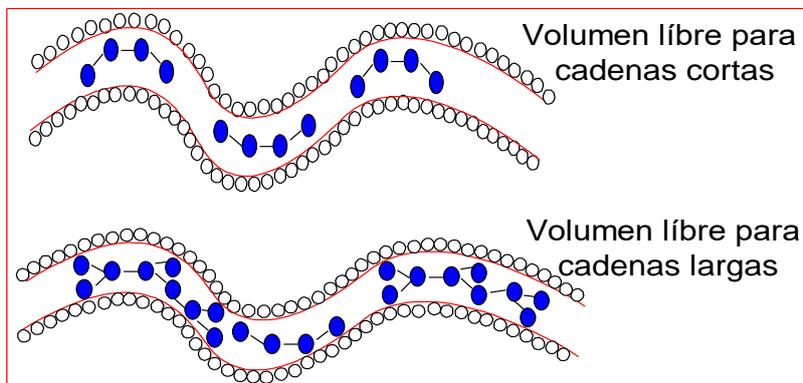


Figura 2.1-8 Cambio del volumen libre con respecto al tamaño de la cadena polimérica, (Fakirov, 2017)

2.1.3.3 Temperatura de transición vítrea

Otra propiedad que depende del peso molecular es la temperatura de transición vítrea, que al igual que la viscosidad se relaciona con el concepto de volumen libre. La ecuación de Flory-Fox (Ec.2.1-7) relaciona la temperatura de transición vítrea obtenida por *calorimetría diferencial de barrido* (DSC por sus siglas en inglés) de varias muestras del mismo polímero con diferentes pesos moleculares, K es una constante que depende de la naturaleza del polímero y $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición vítrea límite cuando el peso molecular tiende a infinito. Durante la polimerización de termoplásticos T_g se comporta asintóticamente en valores grandes de peso molecular ($1 \times 10^5 < \bar{M}_n$), mientras que en polímeros termofijos la temperatura de transición vítrea crece tan rápido con respecto al peso molecular que después del punto de gelado T_g es mayor que la temperatura de descomposición T_D , por esta razón no se funden ni se deforman (López Serrano, 2015).

$$T_g = T_{g\infty} - \left(\frac{K}{M_n}\right) \dots \text{(Ec. 2.1 - 7)}$$

2.1.3.4 Transiciones de fase

Desde el punto de vista de termodinámico una fase es un espacio delimitado dentro del cual la composición, las propiedades físicas y químicas son las mismas en cualquier punto, pero en un polímero esta definición no es muy precisa debido a que nunca se tiene la misma composición en una muestra de estos materiales, por ende, las temperaturas de cambio de fase están dentro de un rango de valores. Desde el punto de vista reológico una fase es un espacio delimitado donde las propiedades físicas, mecánicas y estructurales de un material son aproximadamente iguales en todos sus puntos, de modo que existen, además del estado líquido y sólido, una serie de *estados de transición*. Si se grafica en un sistema coordinado T vs M_n la polimerización de cualquier especie química, todas las fases posibles en el sistema están contenidas en el diagrama de la figura 2.1-9. Las fases están delimitadas por las líneas de transición, que a su vez son temperaturas o pesos moleculares característicos a partir de los cuales ocurren cambios en las propiedades reológicas de un polímero, como es el caso de la viscosidad, la elongación o la dureza. Las transiciones también dependen de la estructura molecular del polímero, ya que los sólidos amorfos tienden a experimentar cambios de viscosidad entre la temperatura de fusión T_m y la temperatura crítica de flujo viscoso T_f ; también ocurren cambios de su elongación entre la temperatura crítica de viscosidad y la de transición vítrea T_g , por último, ocurren cambios en su rigidez conforme el sólido se enfría por debajo de su T_g . Por otro lado, los polímeros semicristalinos no experimentan las transiciones de flujo viscoso, más bien estos pasan directamente de sólido a líquido y viceversa debido a que la diferencia entre su T_g y su T_c (temperatura de cristalización) es tan pequeña que prácticamente es inexistente. Los polímeros no son 100 % amorfos ni 100 % cristalinos, ya que estos se comportan como soluciones dentro de las cuales pueden coexistir varias fases, aunque en la mayoría de los casos la fase de mayor fracción masa es la que determina las propiedades mecánicas y físicas del polímero. Durante la polimerización de un polímero termofijo, a medida que el peso molecular crece más allá de M_η la viscosidad aumenta considerablemente hasta alcanzar *el punto de gelado o entrecruzamiento*, que es cuando las moléculas de solvente comienzan a

quedar contenidas dentro de la estructura tridimensional de red formando una sola fase. El peso molecular límite que debe tener una molécula antes de entrar al punto de gelado se le denomina *peso molecular crítico de gelado* (M_g) el cual depende en gran medida de la funcionalidad inicial de los monómeros y de las fuerzas intermoleculares secundarias (Kumar, 2003).

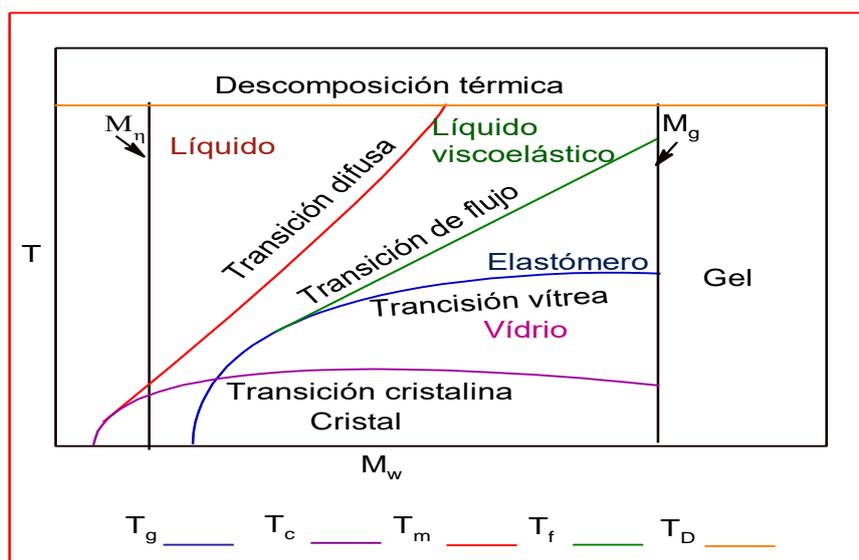


Figura 2.1-9 Diagrama de fases T vs M_w , (Kumar, 2003)

2.1.4 Influencia de la estructura molecular de los polímeros

2.1.4.1 Energías de enlace y fuerzas intermoleculares

Además del tamaño y el orden de las cadenas poliméricas, la energía con la que se unen los átomos dentro de la molécula y las fuerzas de atracción electrostáticas entre moléculas determinan propiedades importantes de los polímeros tales como la dureza, la resistencia y la conductividad. En la tabla 2.1-3 se muestran las energías de cohesión de los enlaces más importantes que están directamente relacionadas con la resistencia de los polímeros.

Tabla 2.1-3 Energías de cohesión de los enlaces más comunes, (Szycher, 2013)

ENLACE	NOMBRE	ENERGÍA DE COHESIÓN (kcal/mol)
-CH ₂ -	Hidrocarburo	0.68
-O-	Éter	1.00
-COO-	Éster	2.90
-C ₆ H ₄ -	Aromático	3.80
-CONH-	Amida	8.50
-OCONH-	Uretano	8.74

No todos los polímeros son capaces de experimentar un comportamiento elástico como el hule, más bien esta es una propiedad única de ciertos polímeros que tienen segmentos “ligeros” suficientemente largos que facilitan a la molécula “enrollarse” y al aplicarle fuerzas de tensión estos enrollamientos se estiran hasta que los segmentos “fuertes” lo permitan. Los *segmentos ligeros* son las secciones de una cadena polimérica donde las fuerzas de interacción intermoleculares son tan débiles que no pueden ser atraídas por otras secciones similares, caso contrario a los *segmentos fuertes* que se unen entre sí principalmente a través de puentes de hidrógeno; por consiguiente, los polímeros que presentan estos dos tipos de segmentos en su estructura se les denomina *polímeros segmentados*, que por su capacidad de estirarse se les denomina *elastómeros*. En la figura 2.1-10 se muestran las secciones correspondientes a los segmentos fuertes y débiles de un polímero, que en algunos casos se denominan *fase cristalina* y *fase amorfa* de una cadena respectivamente (Sonnenschein, 2015).

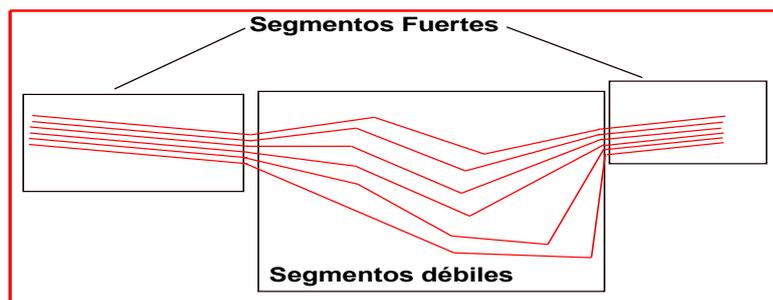


Figura 2.1-10 Segmentos fuertes y débiles de las cadenas poliméricas, (Szycher, 2013)

2.1.4.2 Funcionalidad

La funcionalidad de un monómero se define como la cantidad de sitios que posee una molécula para unirse con otras durante una polimerización, estos sitios pueden ser dobles o triples enlaces que en condiciones apropiadas se rompen para formar valencias libres, aunque también pueden ser grupos funcionales que reaccionan con otros grupos funcionales de otra molécula. Los dobles enlaces son vistos como una funcionalidad de 2 y los triples enlaces como una funcionalidad de 4, por otro lado, la funcionalidad de los grupos funcionales depende del pH del medio y de la temperatura, ya que bajo estas circunstancias la molécula tiende a ser electrofílica o nucleofílica. El fenol es un ejemplo de la variación de la funcionalidad, pues en ambientes ácidos tiene funcionalidad entre 1 y 2 debido a la protonación del

grupo $[-OH]$ mientras que, en ambientes básicos, tiene una funcionalidad máxima de 3 debido a la acidez de los hidrógenos de las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático (A.Gardziella, 2000). En la tabla 2.1-4 se muestra las funcionalidades de algunos compuestos utilizados como precursores de polímeros.

Tabla 2.1-4: Funcionalidades de algunos precursores de polímeros, (Szycher, 2013)

COMPUESTO	\bar{f} EN AMBIENTE ÁCIDO	DESCRIPCIÓN	\bar{f} EN AMBIENTE BÁSICO	DESCRIPCIÓN
Fenol	$1 \leq \bar{f} \leq 2$	Protonación del grupo $[-OH]$	$2 \leq \bar{f} \leq 3$	Sustitución nucleofílica en posiciones <i>o</i> y <i>p</i>
Formaldehído	$1 \leq \bar{f} \leq 2$	Protonación del grupo carbonilo	2	Acidez de los hidrógenos terminales
MDI (puro)	-	-	2	Ataque nucleofílico al carbono central
MDI (polimérico)	-	-	$2 <$	Reactivos en $10 < \text{pH} < 14$
Resol de fenol-formaldehído	-	-	$\leq 3 \bar{f} \leq 8$	Sustitución nucleofílica en los grupos $[-OH]$
Novolaca de fenol-formaldehído	$\leq 3 \bar{f} \leq 8$	Condensación asistida por ácido y altas temperaturas	-	-

2.1.5 Policondensación

La polimerización por condensación o policondensación se presenta cuando dos sustancias de funcionalidad igual o mayor a dos, en condiciones adecuadas, reaccionan para dar lugar a un monómero de funcionalidad f igual a la funcionalidad más grande inicial en caso de una reacción 1:1 o bien, de funcionalidad promedio \bar{f} de acuerdo a la ecuación 2.1-8 y 2.1-9 respectivamente. El monómero de funcionalidad 2 o mayor reacciona de forma que las cadenas crecen linealmente ($f=2$), bidimensional y tridimensionalmente ($2 < \bar{f}$) como se ve en la figura 2.1-11.

Los grupos funcionales pueden provenir de la misma molécula, de moléculas diferentes y de moléculas producidas por otras, además, la reactividad de los grupos funcionales es independiente de la molécula a la que pertenezca de acuerdo al principio de igualdad de reactividades, de modo que en cualquier instante de la reacción se tiene una distribución de pesos moleculares de moléculas de diferentes tamaños y de polidispersidad creciente con respecto al tiempo. Si la funcionalidad de los precursores de la policondensación es dos y no hay reacciones secundarias, el

producto siempre será un polímero lineal, sin embargo, cuando la funcionalidad es mayor a 2, ya sea por la funcionalidad de los reactivos o por reacciones secundarias, se produce el entrecruzamiento espacial o *gelado*.

$$f = f_A \text{ si } A + B \rightarrow C, \text{ y } f_A > f_B \dots (\text{Ec. 2.1 - 8})$$

$$\bar{f} = \frac{af_a + bf_b}{a+b}, \text{ si } aA + bB \rightarrow C, \text{ y } a, b \neq 1 \dots (\text{Ec. 2.1 - 9})$$

El enlace central del monómero *C* puede modificar la funcionalidad del sistema ($\bar{f}+1$) como en el caso del enlace uretano $[-NHCOO-]$ o bien, puede no aportar puntos de ramificación como el enlace éter $[-O-]$.

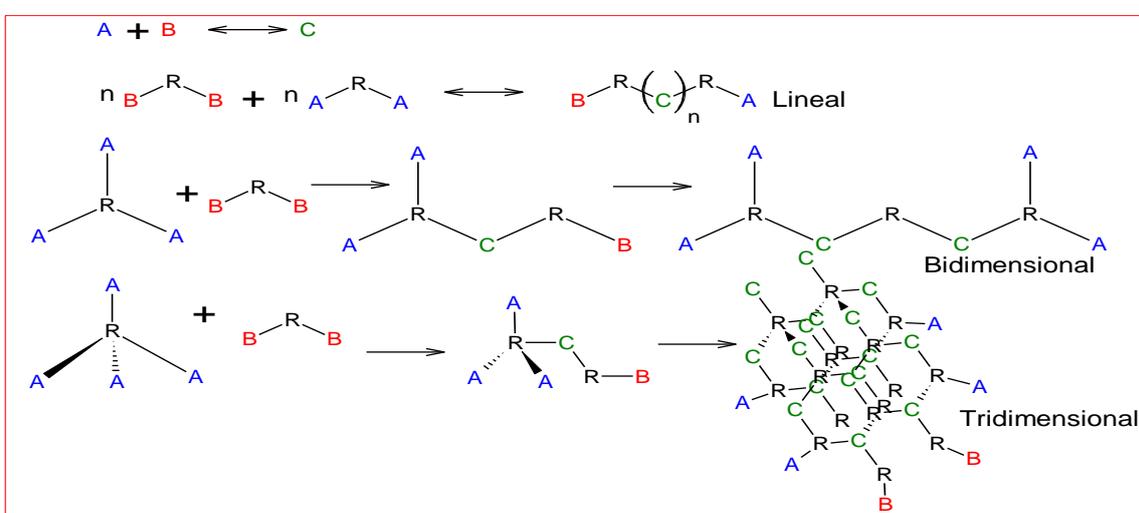


Figura 2.1-11 Policondensación con respecto a la funcionalidad inicial

2.1.5.1 Relación de Carothers

Las condiciones de reacción bajo las cuales se lleva a cabo el gelado fueron teorizadas por Carothers. Considerando a la funcionalidad promedio (\bar{f}), el número de moléculas al inicio de la reacción ($N_{(t=0)}$), y el número total de moléculas en el tiempo t ($N_{(t)}$), el grado de polimerización (GP) está definido por:

$$GP = \frac{N_{(t=0)}}{N_{(t)}} \dots (\text{Ec. 2.1 - 10})$$

El número total de grupos funcionales antes de la reacción es $N_0\bar{f}$, y el número de grupos funcionales que se han agotado es $2(N_{(t=0)} - N_{(t)})$. El cociente entre el número de grupos funcionales que intervienen en la reacción y el número inicial de grupos funcionales es llamado *grado de avance o de conversión* (p):

$$p = \frac{2(N_{(t=0)} - N_{(t)})}{N_{(t=0)}\bar{f}} \dots (\text{Ec. 2.1 - 11})$$

El cociente también expresa la fracción de los grupos funcionales que reaccionaron, así como la probabilidad de que cada grupo funcional de la mezcla pueda reaccionar. Si en la ecuación 2.1-11 se sustituye $N_{(t)}/N_{(t=0)}$ por $1/GP$ queda como resultado:

$$p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{GP}\right) \dots (\text{Ec. 2.1 - 12})$$

Por lo tanto, se presentan dos casos para la ecuación 2.1-12:

$$1^\circ p = \left(1 - \frac{1}{GP}\right) \text{ si } f = 2 \dots (\text{Ec. 2.1 - 13}) \quad 2^\circ p = \frac{2}{f}, \text{ si } GP \rightarrow \infty \text{ o } f > 2 \dots (\text{Ec. 2.1 - 14})$$

A las ecuaciones 2.1-13 y 2.1-14 se les conocen como *relaciones de Carothers* entre el grado de avance y el grado de polimerización. En el primer caso, la funcionalidad promedio es 2, lo que quiere decir que la polimerización no ha alcanzado el gelado o bien se trata de la polimerización de una cadena lineal. En el segundo caso, si la funcionalidad promedio de la mezcla reactiva es mayor a 2, el gelado se efectúa en un grado de avance $p = \frac{2}{f}$. En la mayoría de las polimerizaciones el punto de gelado se lleva a cabo entre $p = 0.67$ y 0.84 (Fakirov, 2017).

2.1.5.2 Distribución de Flory-Schultz

La distribución de Flory-Schultz es un método probabilístico para estimar la distribución de pesos moleculares durante una polimerización. Si se toma en cuenta que el grado de avance p también es la probabilidad de que un grupo funcional reaccione dentro de una misma molécula, la probabilidad de que el n -ésimo grupo funcional reaccione es la potencia n de p (p^n). De acuerdo a lo anterior, la probabilidad de que el siguiente grupo funcional ($n - 1$) pueda reaccionar es p^{n-1} , y la probabilidad de que el último grupo funcional permanezca sin reaccionar es $(1 - p)$, por lo tanto, la probabilidad de que una mezcla reactiva contenga una cadena con n repeticiones es el producto de las probabilidades (p^{n-1}) y $(1 - p)$:

$$X_n = \frac{N_n}{N_t} = P_n = p^{n-1}(1 - p) \dots (\text{Ec. 2.1 - 15})$$

Donde P_n es la probabilidad de que aparezca el n -mero, N_n es el número de cadenas con n repeticiones y X_n es la fracción molar del n -mero. Ya que \bar{M}_n se relaciona con GP y con las fracciones molares, se obtiene la siguiente identidad:

$$\bar{M}_{n(t)} = GP(\bar{M}_{n(t=0)}) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} (X_n)(\bar{M}_{n(t=0)} * n) \right) \dots (Ec. 2.1 - 16)$$

Donde $\bar{M}_{n(t=0)}$ es el peso molecular promedio inicial de los reactivos y $\bar{M}_{n(t)}$ es el peso molecular en el tiempo de reacción t . Para determinar las fracciones masa de los n -meros (w_n) se utiliza la siguiente ecuación:

$$w_n = \frac{n\bar{M}_{n(t=0)}N_n}{\bar{M}_{n(t=0)}N_{(t=0)}} = X_n n(1-p) = np^{n-1}(1-p)^2 \dots (Ec. 2.1 - 17)$$

\bar{M}_w Depende de la polidispersidad del polímero, ya que nunca es la misma incluso en síntesis del mismo polímero con el mismo valor de $\bar{M}_{n(t)}$, esto es debido a que PDI depende de factores tales como la difusión de las partículas reactivas y/o catalizador en el medio, además de la velocidad de agitación de la mezcla (Carragher, 2003). Para una mezcla polimérica de grado de conversión p , la polidispersidad máxima es $1+p$ de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$PDI = \frac{\left(\sum_{n=1}^{\infty} (w_n)(\bar{M}_{n(t=0)} * n) \right)}{\left(\sum_{n=1}^{\infty} (X_n)(\bar{M}_{n(t=0)} * n) \right)} = 1 + p \dots (Ec. 2.1 - 18)$$

Las curvas de la figura 2.1-12 son las fracciones molares con respecto a las repeticiones del monómero en una cadena a diferentes grados de conversión, que de acuerdo a la ecuación 2.1-15 siguen una tendencia decreciente, pues la probabilidad de que una cadena aparezca disminuye con respecto a su tamaño a diferentes valores de p ; por otro lado, la figura 2.1-13 contiene las curvas de fracción masa con respecto al tamaño de la cadena n , en este caso las curvas tienen máximos que coinciden con el valor de $n = GP$. Debido a que, tanto la distribución de fracción másica como molar se ensanchan con respecto a p , se deduce que PDI también aumenta con respecto a p .

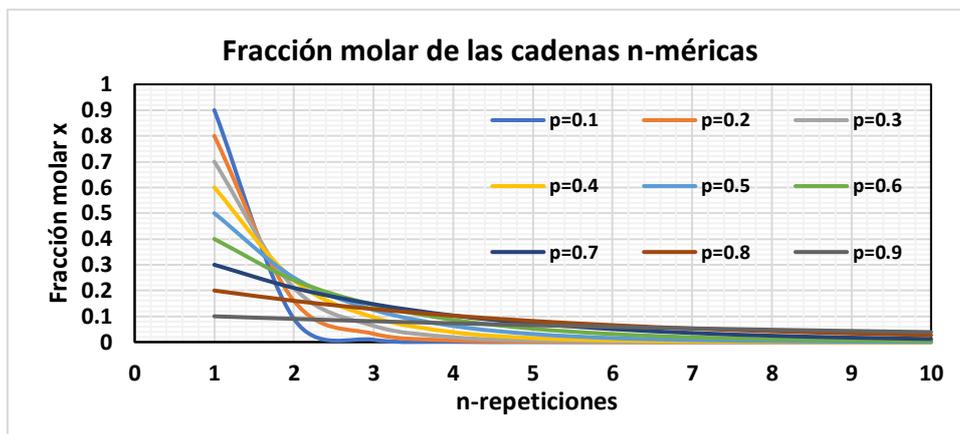


Figura 2.1-12 Fracción molar con respecto al tamaño de las cadenas para diferentes valores de p , (Fakirov, 2017)

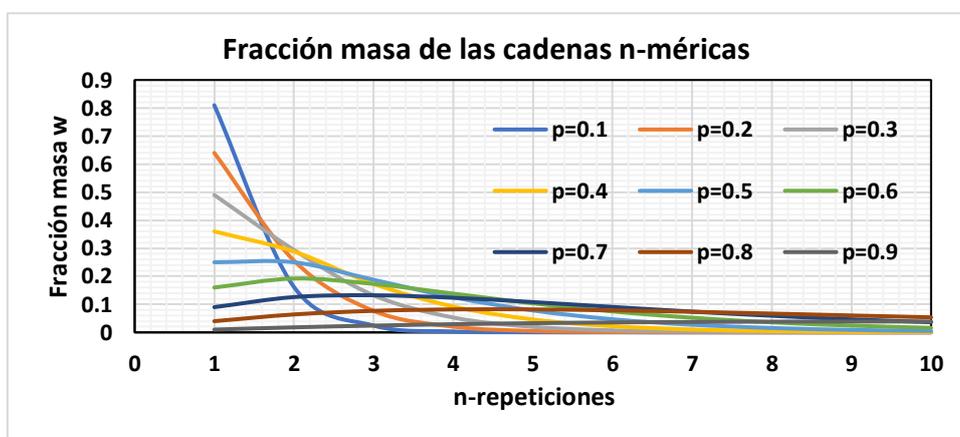


Figura 2.1-13 Fracción masa con respecto al tamaño de las cadenas para diferentes valores de p , (Fakirov, 2017)

2.1.5.3 Ciclización

Durante las polimerizaciones por condensación, es frecuente la formación de *oligómeros cíclicos*, esto se debe a que en ocasiones los grupos funcionales que reaccionan entre sí pertenecen a la misma molécula. Ya que la reacción entre cadenas diferentes es inherentemente un proceso de segundo orden y las reacciones entre grupos funcionales es de primer orden, la ciclización se lleva a cabo en la etapa inicial de la reacción y se ve favorecida cuando hay grupos funcionales capaces de reaccionar consigo mismos. Debido a su estructura cíclica y ordenada, los oligómeros cíclicos forman una fase semicristalina que puede ser separada del resto de la mezcla polimérica. La ciclización es importante en el entrecruzamiento polimérico, ya que estas estructuras pueden proporcionar más puntos de ramificación en una cadena, por consiguiente, el tiempo necesario para el punto de gelado disminuye (Davis, 2004).

2.1.6 Cinética de policondensación

En una policondensación hay más de una constante de velocidad k , ya que involucra reacciones diferentes relacionadas con cada etapa, por lo que la cinética es de la forma:

$$k_1 \rightleftharpoons k_2 \rightleftharpoons k_3 \dots \text{(Ec. 2.1 - 19)}$$

Donde k_1 es la velocidad de reacción en la formación del monómero, k_2 es la velocidad de reacción en el crecimiento polimérico y k_3 es la velocidad de reacción en el gelado. Si se tiene en cuenta que la reacción donde se forman los monómeros es el paso limitante de la reacción global, se puede plantear una sola ecuación cinética en base al cambio temporal de la concentración promedio de los monómeros:

$$\frac{d[N_{n=1}]}{dt} = k_1[N_{n=1}] \dots \text{(Ec. 2.1 - 20)}$$

La velocidad de formación de monómeros $N_{n=1}$ depende de las concentraciones de grupos funcionales A y B de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{dN_{n=1}}{dt} = k_1[Cat][A][B] \dots \text{(Ec. 2.1 - 21)}$$

Donde $[Cat]$ es la concentración del catalizador en el tiempo t . Si se cambia el producto de las concentraciones $[A][B]$ por la concentración del monómero $N_{n=1}$ se reduce el grado de la ecuación 2.1-21:

$$\frac{d[N_{n=1}]}{dt} = k_1[Cat][N_{n=1}] \dots \text{(Ec. 2.1 - 22)}$$

En polimerizaciones catalizadas, la velocidad de reacción depende casi exclusivamente de la concentración del catalizador, por lo que se puede escribir solo en términos de $[Cat]$.

$$-\frac{d[Cat]}{dt} = k_1[Cat]^2 \dots \text{(Ec. 2.1 - 23)}$$

El signo negativo del miembro diferencial en la ecuación 2.1-23 significa que el catalizador disminuye con respecto a su concentración inicial. El grado de avance polimérico p es análogo al grado de conversión X de las reacciones con bajo peso molecular, de modo que la ecuación 2.1-23 se puede escribir en términos de p como:

$$\frac{dp_{(t)}}{dt} = k'(1 - p_{(t)})^2 \dots \text{(Ec. 2.1 - 24)}$$

Donde $k' = [Cat]_{(t=0)}k_1$ es la velocidad específica de segundo orden con unidades de $[1/s]$. Al resolver la ecuación diferencial, se obtiene:

$$-\left(\frac{-1}{1-p(t)} - \frac{-1}{1-p(0)}\right) = k't, \quad \frac{1}{1-p(t)} = k't + 1 = GP \dots (Ec. 2.1 - 25)$$

De acuerdo a la ecuación 2.1-25, en las policondensaciones catalizadas la relación entre el grado de polimerización GP y el tiempo es lineal pero solo en condiciones ideales. En condiciones reales, la difusión es el paso controlante en la etapa inicial y después del punto de gelado, por lo tanto, el grado de polimerización con respecto al tiempo no es una recta, sino una curva con una discontinuidad cercana en $t=0$ similar a la figura 2.1-14, dicha curva es característica de procesos industriales en los que se aplica el catalizador directamente a los reactivos como en el proceso *No Bake* (proceso de moldeo sin horno) o en el proceso *RIM* (moldeo por reacción-inyección) donde la etapa de difusión se le conoce como *tiempo de banco*. En procesos industriales donde el catalizador se insufla en estado gaseoso como el proceso *ColdBox Poliuretano*, la etapa de difusión se reduce a 0 y la pendiente crece significativamente de modo que se alcanza el máximo grado de polimerización en fracción de segundo.

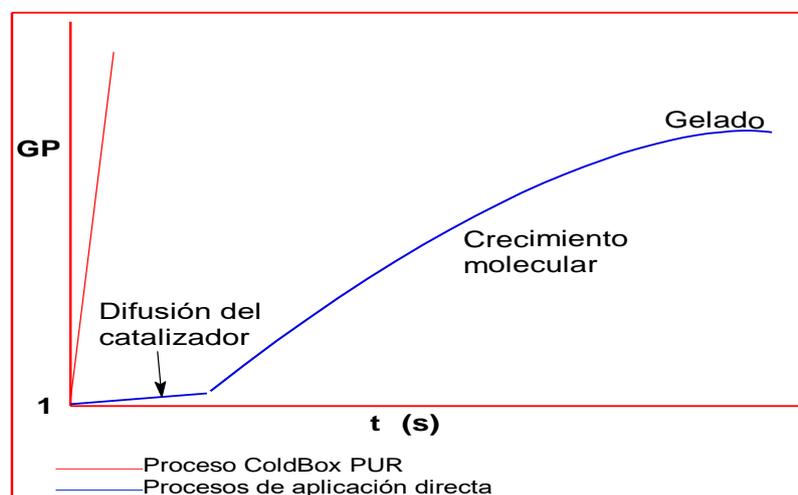


Figura 2.1-14 Grado de polimerización con respecto al tiempo de reacción

2.2 POLIURETANO

El poliuretano es uno de los polímeros más versátiles por la infinidad de usos que se le pueden dar, también uno de los más estudiados ya que existen extensas obras hechas por reconocidos químicos dedicadas exclusivamente al estudio de

este material. El término *poliuretano* no es exclusivo de un polímero en particular, más bien define a un grupo de polímeros en los que el enlace uretano es el más representativo dentro de su cadena, pues suele tener en su formulación grupos éter, éster o urea que le otorgan características únicas. Los poliuretanos son una *familia heterogénea* de polímeros, es decir, que a diferencia del poliestireno y el PVC se puede encontrar en una gran variedad de formas y usos que van desde las pinturas hasta aislantes térmicos (Sonnenschein, 2015). Las diferentes presentaciones del poliuretano dependen del grado de cristalinidad y de entrecruzamiento polimérico, tal como se ilustra en la figura 2.2-1.

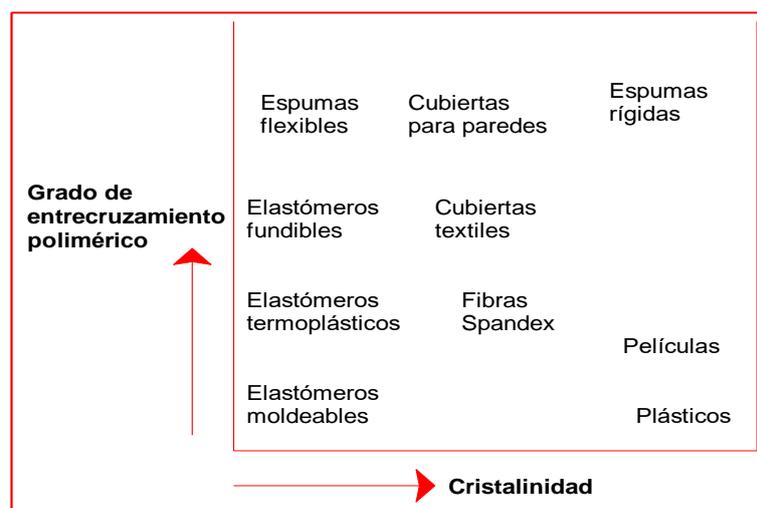


Figura 2.2-1 Tipos de poliuretano en función de su estructura molecular, (Szycher, 2013)

2.2.1 Antecedentes

Wurtz (1849) fue el primero en estudiar las reacciones entre el isocianato y los alcoholes primarios para dar como resultado ésteres de ácido carbámico, a estas sustancias no se les encontró uso alguno por lo que no fueron tomados en cuenta en ese entonces. Es sabido que, a principios del siglo XX, las invenciones de la bakelita por Leo Baekland en 1907 y el nylon por Carothers en 1933 marcaron el inicio de la era de los polímeros y por lo tanto un negocio millonario para las grandes compañías dueñas de las patentes de estos materiales. Dupont en ese entonces era la compañía estadounidense más importante en la industria química y como tal retuvo las patentes del nylon tan celosamente que productores de otros países no podían sintetizarlo, por lo que tuvieron que buscar alternativas para obtener fibras textiles baratas y de calidad para poder competir en el mercado. En 1937 Otto Bayern quien

trabajaba en la firma alemana I.G. Farbenindustrie, desarrolló la primera fibra formada de poliuretano en Alemania al hacer reaccionar 1,8-octanodiisocianato y 1,4-butanodiol, el producto derivado de la reacción fue una resina de baja densidad a partir de la cual se podían obtener fibras; este nuevo material se posicionó como un claro competidor del nylon americano y marcó un repunte en la industria química alemana. En 1938 Estados Unidos emitió su primera patente de poliuretano al usar por primera vez agua en las formulaciones como extensor de cadena y el uso de NDI (naftalen-1-5-diisocianato) como diisocianato para dar origen a las *espumas de poliuretano* que en ese entonces jugaron un papel importante en el desarrollo de nuevos materiales para la industria bélica, tales como hélices propulsoras de aviones, capas antincendios y aislantes durante la segunda guerra mundial. En la década de los 50's se desarrollaron nuevas aplicaciones como cubiertas, adhesivos, elastómeros y desde entonces, la industria del poliuretano ha crecido nuestros días (Szycher, 2013). En la tabla 2.2-1 se resume los eventos más importantes en la historia del poliuretano.

Tabla 2.2-1 Sucesos históricos representativos en la historia del poliuretano, (Szycher, 2013)

AÑO	EVENTO	REFERENCIA
1849	Reacción del isocianato con alcohol	Wurtz, A. Ann 71,326 (1849)
1937	I.G. Farbenindustrie emite la primera patente de poliuretano	Patente alemana 728,981
1938	La primera patente de poliuretano	Patente de EE.UU. 2,511,544
1942	DuPont adquiere las patentes para reacciones de poliisocianato con diaminas	
1942	Se fabrican las primeras fibras textiles a base de poliuretano en Alemania	
1943	Se fabrican en Europa los primeros elastómeros a base de poliésteres	
1945	Los aliados reorganizan la industria alemana creando Faberfabriken Bayer A. G.	
1954	Se emite la primera patente de fibras Spandex (licra)	Patente de EE.UU. 2,692,893
1954	Bayer y Monsanto Co. Crean Mobay Chemical Co.	
1955	Se patentan los primeros elastómeros termoplásticos	Patente de EE.UU. 2,871,218
1955	Unión Carbide desarrolla la primera industria de espuma flexible, Dow Chemical desarrolla los primeros polioles de poliéter, Wyandotte desarrolla los polioles de poliéter polifuncional para la elaboración de espumas rígidas	
1959	Se usan por primera vez los CFC's como agentes espumantes	
1971	Se patentan los elastómeros de poliuretano-silicón grado médico	Patente de EE.UU. 3,562,352
1993	Se patentan los primeros elastómeros de poliuretano biocompatible	Patente de EE.UU. 5,254,662

2.2.2 Formación y características

El poliuretano se forma de una reacción entre un poliol (precursor con 2 o más grupos hidroxilo) y un poliisocianato (precursor con 2 o más grupos isocianato) formando enlaces uretano. En la figura 2.2-2 se muestra la reacción entre un diol y un diisocianato, R_1 y R_2 pueden ser cadenas alifáticas o aromáticas.

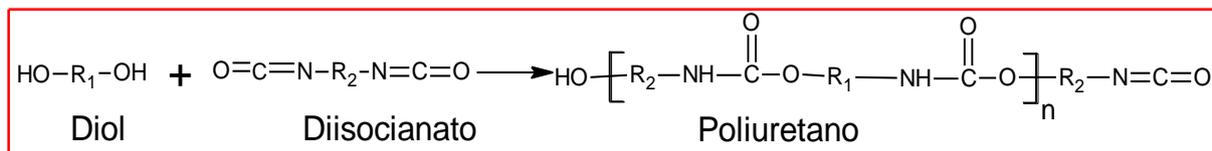


Figura 2.2-2 Polimerización del poliuretano, (Szycher, 2013)

El poliuretano al igual que cualquier polímero posee *propiedades acotadas o promedio*, es decir, que propiedades como la temperatura de fusión o la densidad abarcan un rango de valores a diferencia de las *propiedades discretas* de los compuestos de bajo peso molecular, debido a esto, dependiendo del tipo de poliuretano habrá diferentes comportamientos a la abrasión, al agrietamiento, a la luz, a la oxidación o a la humedad. En la Tabla 2.2-2 se muestran las propiedades promedio más importantes del poliuretano.

2.2.3 Tipos de poliuretano

Las espumas flexibles son la forma del poliuretano más producida en el mundo, su principal uso es servir como relleno en asientos para automóviles, cojines para muebles y colchones, mientras que las espumas rígidas son aplicadas por medio de aspersion para ser utilizadas como aislantes en paredes de refrigeradores y de líneas frigoríficas, también se utilizan en rellenos para paneles de construcción por su resistencia estructural. Ambos tipos de poliuretano deben su nombre a las celdas de aire, dióxido de carbono u otro gas que quedan atrapadas dentro de él, debido a esto tienen excelentes características como aislantes térmicos y acústicos (Kaneyoshi, 2007).

El poliuretano elastomérico puede ser moldeado a temperaturas elevadas para fabricar productos con elasticidades cercanas al caucho a condiciones ambientales, por otro lado, a temperaturas menores a T_g se vuelven sólidos quebradizos. Sirven para fabricar suelas para calzado, mangueras para algunas bombas, correas, llantas industriales, empaques para cristales, entre otras (Clemitson, 2008).

Adhesivos, cubiertas y selladores son el grupo restante de aplicaciones del poliuretano, que comprende todas las cubiertas con fines decorativos y de protección, se encuentran principalmente en la industria de la fundición con arena, recubrimientos para bases de alfombras, cubiertas textiles, acabados anticorrosión industriales, pinturas, etc.

Tabla 2.2-2 *Propiedades promedio del poliuretano termoplástico, (Szycher, 2013)*

PROPIEDAD	AMERICAN ENGINEERING	SI
Temperatura de procesamiento	385-450 °F	196-232 °C
Encogimiento lineal del molde	0.004-0.014 in/in	0.004-0.014 cm/cm
Punto de fusión	400-450 °F	204-232 °C
Densidad	69.9-77.4 lb/ft ³	1.12-1.24 g/cm ³
Resistencia a la tensión, desempeño	4.9-35.0 lb/in ² x10 ³	3.4-24.6 kg/cm ² x10 ³
Resistencia a la tensión al rompimiento	4.9-35.0 lb/in ² x10 ⁵	3.4-24.6 kg/cm ² x10 ²
Elongación al rompimiento	100.0-500.0 %	100.0-500.0 %
Módulo de tensión	0.6-45.0 lb/in ² x10 ⁵	0.4-31.6 kg/cm ² x10 ⁴
Resistencia a la flexión, desempeño	0.6-45.0 lb/in ² x10 ³	4.2-42.2 kg/cm ² x10 ²
Módulo de flexión	0.1-0.4 lb/in ² x10 ⁵	0.0-0.2 kg/cm ² x10 ⁴
Resistencia a la compresión	1.2-29.5 lb/in ² x10 ³	0.8-20.7 kg/cm ² x10 ²
Dureza	A55-A95 Rockwell	A55-A95 Rockwell
Conductividad térmica	1.7-2.3 BTUin/h-ft ² -°F	0.25-0.33 W/mK
Expansión térmica lineal	18-8.4 in/in-°F x10 ³	3.2-15.1 cm/cm-°C x10 ⁵
Resistencia dieléctrica	430-730 V/10 ⁻³ in	1.7-2.9 V/mm x 10 ⁴
Constante dieléctrica a 1MHz	4.4-5.1	4.4-5.1
Factor de disipación a 1MHz	0.060-0.100	0.060-0.100
Absorción de agua, 24h	0.1-0.6 %	0.1-0.6 %

2.2.4 Materias primas en la elaboración de poliuretano

2.2.4.1 Polioles

Los polioles son prepolímeros los cuales poseen dos o más grupos hidroxilo $[-OH]$ dentro de su estructura química, cuya reactividad depende de la posición de estos grupos funcionales siendo los alcoholes primarios más reactivos que los secundarios, en una magnitud de 3 a 200 veces (Szycher, 2013). Se pueden encontrar varios tipos de polioles como el etilenglicol, la glicerina e incluso derivados de fuentes naturales como aceites de soya, castor, coco, etc. Los polioles son más

viscosos conforme el peso molecular y número de grupos $[-OH]$ es mayor, por lo que es común encontrarlos en forma de *resinas* en cuyas formulaciones se encuentran aditivos que disminuyen su viscosidad, además de solventes que favorezcan su integración con el poliisocianato y así formar la mezcla reactiva. A las resinas poliólicas se les conoce en muchas operaciones industriales como *Parte I* (Estados Unidos Patente nº 4,293,480, 1981). Los polioles, al igual que los poliuretanos, no están estrictamente conformados por un solo grupo funcional, sino que también pueden contener una amplia variedad de éstos dependiendo de las características del producto que se quiera obtener, así que es común encontrar nombres como “resinas de polioliol-poliéter” o “resinas de polioliol-poliéster”. En la tabla 2.2-3 se presentan los tipos de polioliol más importantes en la industria, además de las ventajas y desventajas de su uso.

Tabla 2.2-3 *Diferentes tipos de polioles, sus ventajas y desventajas de uso, (Sonnenschein, 2015)*

CADENA PRINCIPAL DEL POLIOL.	VENTAJAS.	DESVENTAJAS.
Polioles de poliéter basados en Óxidos de propileno y etileno	Estabilidad hidrolítica, costo, viscosidad, flexibilidad	Estabilidad oxidativa, módulo de resistencia, inestabilidad térmica, inflamabilidad
Polioles de poliéster alifáticos	Estabilidad oxidativa, módulo de resistencia	Viscosidad, estabilidad hidrolítica
Polioles de poliéster aromáticos	Retardo a la ignición, módulo de resistencia	Viscosidad, baja flexibilidad
Polioles de poliéter basados en tetrahidrofurano	Estabilidad hidrolítica, módulo de resistencia	Estabilidad oxidativa, viscosidad, costo
Polioles de policarbonato	Estabilidad hidrolítica, estabilidad oxidativa, módulo de resistencia	Viscosidad, costo
Polioles acrílicos	Estabilidad hidrolítica y oxidativa, dureza	Viscosidad, costo, baja flexibilidad
Polioles de polibutadieno	Flexibilidad a bajas temperaturas, resistencia a los solventes	Viscosidad, oxidación térmica (si no está hidrogenado), costo

Uno de los tipos de resinas de polioliol más utilizadas son las *resinas de fenol-formaldehído*, este tipo de polioles se forman al reaccionar fenol con formaldehído en diferentes proporciones y bajo condiciones ácidas o básicas; estas resinas son utilizadas cuando se busca obtener un polímero muy entrecruzado, por lo que son útiles para impregnar láminas para circuitos, para fabricar abrasivos y refractarios. Las resinas de fenol-formaldehído se clasifican de acuerdo a la proporción de

fenol/formaldehído en su síntesis, los dos grupos principales son novolacas (formaldehído<fenol) y resoles (fenol<formaldehído), (A.Gardziella, 2000).

Los *polioles alifáticos* son usados como prepolímeros en la síntesis de otros polioles son comunes encontrarlos en formulaciones de resinas para producir elastómeros. La funcionalidad de los polioles alifáticos depende de la cantidad de dobles enlaces intermedios de su cadena, tal es el caso del *polibutadiendiol* el cual es capaz de ramificarse al romper sus dobles enlaces por la presencia de un agente fuertemente oxidante. La obtención de los polioles alifáticos se lleva a cabo principalmente por la *alcoholisis* de ácidos grasos, tales como aceite de castor, ácido palmítico o linoleico.

Los *polioles de poliéster* son el resultado de la esterificación de diácidos (como el ácido adípico, succínico o glutámico) con dioles (etilenglicol, o el 1,4-butanodiol), aunque también se pueden sustituir los diácidos por anhídridos como en el caso del anhídrido ftálico. La principal función de los polioles de poliéster es aumentar la dureza y la rigidez en los elastómeros al aumentar la concentración de enlaces éster, aunque tiene la desventaja de disminuir la elongación de estos.

Los *polioles de poliéter* son producto de la reacción exotérmica de los óxidos de etileno, propileno, butileno o de tetrahidrofurano mediante un iniciador con hidrógenos activos (agua, etilenglicol, glicerina o sorbitol), la funcionalidad del poliéter dependerá del número de grupos $[-OH]$ terminales del iniciador, mientras que el peso y la extensión molecular dependerán en gran medida del alcóxido precursor. En la actualidad las resinas de polioliol poliéter son el tipo de resinas poliólicas más utilizadas en la industria por encima de las resinas de polioliol-poliéster y de polioliol-policarbonato. Los polioles de poliéter son utilizados principalmente como extensores para la elaboración de polímeros flexibles, de alta resiliencia y resistencia a la hidrólisis (Sonnenschein, 2015).

En la figura 2.2-3 se muestran algunos de los polioles más utilizados, donde R son cadenas alifáticas en el caso de los poliéteres y R^1 , R^2 pueden ser diferentes, alifáticas o aromáticas en los poliésteres.

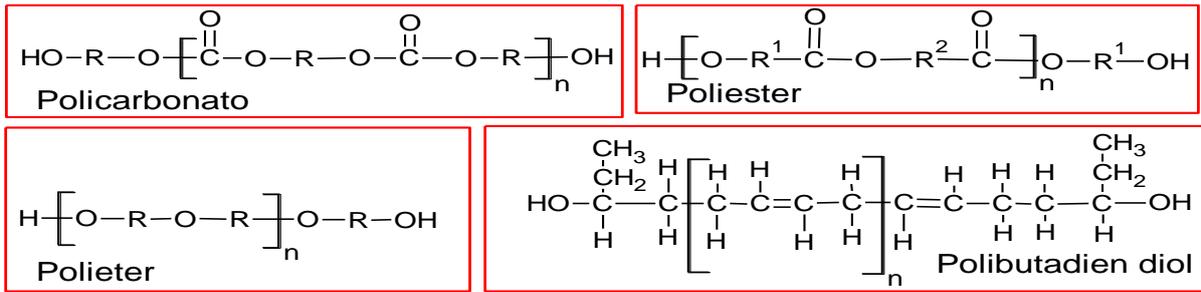


Figura 2.2-3 Diferentes tipos de polioles en la industria de los polímeros, (Szycher, 2013)

2.2.4.2 Poliisocianato

Los poliisocianatos son prepolímeros en cuya estructura hay dos o más grupos ($-NCO$) y por a la densidad electrónica de este grupo funcional, el poliisocianato es capaz de reaccionar fácilmente con compuestos químicos que aporten hidrógenos activos tales como alcoholes y aminas. Al igual que los polioles, es necesario el uso de solventes y aditivos para el poliisocianato, formando resinas conocidas en la industria del poliuretano como *Parte II* (Estados Unidos Patente nº 4,293,480, 1981). Los solventes no polares son adecuados para el diisocianato, ya que evitan que reaccionen con la humedad durante su almacenamiento; por esta razón, la resina Parte II se compone de solventes aromáticos tales como el naftaleno (Pilato, 2010).

En la industria existen dos tipos principales de poliisocianatos los cuales son el toluendiisocianato (TDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI), este último es producto de la anilina y el formaldehído, además es el poliisocianato más sintetizado con el 75 % de la producción total de isocianatos. En la industria el 90 % de los poliisocianatos están compuestos de anillos aromáticos, y solo 10 % de cadenas alifáticas como el diisocianato de hexilo (HDI), las razones para esto son meramente económicas, aunque los diisocianatos alifáticos aportan resistencia a la degradación por rayos UV en las pinturas y cubiertas. El MDI es utilizado en la elaboración de adhesivos, selladores, cubiertas, elastómeros y espumas rígidas; el TDI es utilizado para la elaboración de espumas flexibles para cojines de sofás y colchones, mientras que los isocianatos alifáticos como el HDI son utilizados para la elaboración de cubiertas contra agentes químicos corrosivos. Las estructuras moleculares de los diisocianatos más utilizados se muestran en la figura 2.2-4.

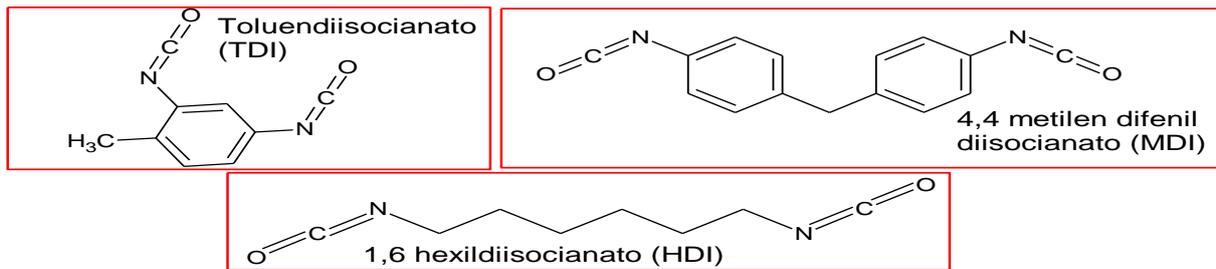


Figura 2.2-4 Los tres principales tipos de diisocianatos, (Szycher, 2013)

2.2.4.3 Extensores de cadena

Cuando moléculas de poliisocianato reaccionan con moléculas de poliol de cadena muy extensa, estas últimas por lo general dejan dentro de la estructura molecular de poliuretano segmentos ligeros de gran extensión; estos fragmentos poliméricos en exceso disminuyen la temperatura de transición vítrea y generan un descenso en la rigidez del polímero. Para contrarrestar la falta de rigidez del poliuretano termofijo se utilizan los *extensores de cadena* (figura 2.2-5), estos compuestos son dioles o diaminas de bajo peso molecular cuyos grupos funcionales reaccionan con los grupos isocianato y de este modo extienden los segmentos fuertes del poliuretano (Sonnenschein, 2015). En la figura 2.2-6 se muestra un ejemplo de cómo el etilenglicol es usado como extensor de cadena, puede apreciarse como los enlaces uretano son fuertemente atraídos entre sí para formar un arreglo ordenado, dando como resultado un aumento en la rigidez del poliuretano. Otra función que cumplen los extensores de cadena es alterar el tiempo de reacción el cual es útil en procesos donde el poliuretano debe llenar moldes antes de gelificar y además poderse retirar fácilmente del molde como en la técnica RIM (moldeo por inyección-reacción). El agua puede funcionar también como extensor de cadena en la formación de espumas, reaccionando con grupos isocianato para generar *poliureas*. Otros extensores de cadena importantes son el etilenglicol, el 1,4-butanodiol, y las diaminas como la isoforondiamina. Los extensores de cadena siempre deben de mezclarse al igual que los polioles en una proporción de equivalentes ($-NCO/-OH$) con respecto al isocianato ligeramente mayor a 1 para asegurar una mayor cantidad de segmentos fuertes en la cadena.

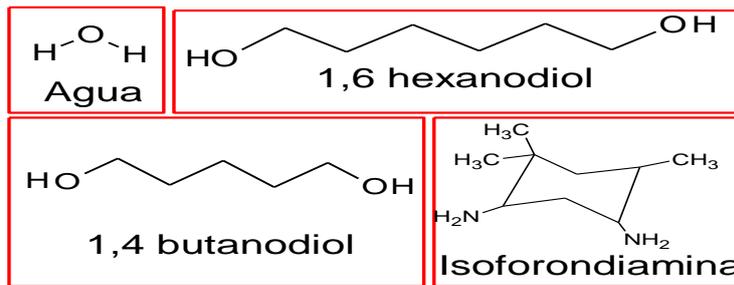


Figura 2.2-5 Ejemplos de extensores de cadena, (Szycher, 2013)

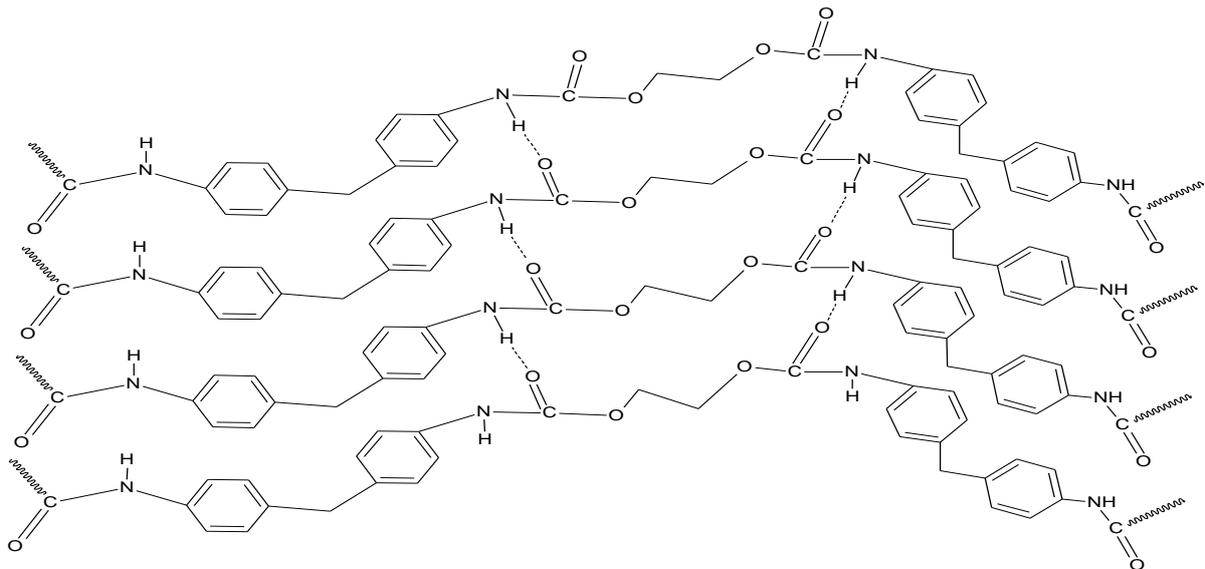


Figura 2.2-6 Segmentos fuertes en cadenas de poliuretano extendidos con etilenglicol (Sonnenschein, 2015)

2.2.4.4 Agentes espumantes

En el procesamiento de espumas flexibles, la reacción entre el isocianato y el agua promovida por aminas terciarias da como principal subproducto dióxido de carbono que queda atrapado en forma de celdas en el poliuretano causando una apariencia espumosa. Esto ha propiciado a formulaciones cada vez más cargadas de agua en la actualidad, pero también tiene desventajas por la mayor concentración de enlaces urea en la estructura final produciendo espumas de poliuretano más débiles y que en algunas ocasiones debido al calor de la reacción exotérmica se pueden quemar. Para solucionar este inconveniente y fabricar espumas de baja densidad, pero estructuralmente fuertes (espumas de alta resiliencia, HIR) se ha optado por agregar clorofluorocarbonos (CFC's) a la formulación del catalizador, por ejemplo, el freón (Kaneyoshi, 2007).

2.2.4.5 Otras materias primas

En la producción de poliuretano también se usan retardantes para controlar la reacción en operaciones de moldeo; además, en algunos casos se agregan otros aditivos que hacen al poliuretano resistente a la humedad, a las altas temperaturas, al fuego y a la corrosión. En algunos tipos de poliuretano se pueden añadir colorantes y en otras aplicaciones se le añade plastificantes que le dan flexibilidad.

2.3 QUÍMICA DE LA SÍNTESIS DE POLIURETANO

Los prepolímeros precursores de poliuretano al mezclarse no pueden alcanzar la energía de activación (E_a) necesaria para reaccionar espontáneamente, por lo que la adición del catalizador genera *complejos activados* altamente energéticos e inestables que desencadenan la formación del producto deseado (Szycher, 2013). En la figura 2.3-1 se muestran las rutas energéticas de las reacciones catalizadas y no catalizadas. Las reacciones inorgánicas por lo regular toman el camino (a) ya que la energía libre de los reactivos (E_R) es mucho mayor a la energía libre de los productos (E_{P1}), pero esto no sucede en la mayoría de las reacciones orgánicas, más bien estos toman la vía (b) hasta que se alcanza la energía de activación necesaria formándose un complejo activado (E'), donde la energía libre de los reactivos es más alta que la energía libre de los productos y de esta manera se lleva a cabo la reacción por la vía (c). La energía de activación que requiere esta ruta es muy grande, por lo que es necesaria la acción de un catalizador que pueda acortar el pico de energía del estado activado (a') y favorecer la espontaneidad de la reacción por la vía (c'), utilizando menos energía por la vía (b').

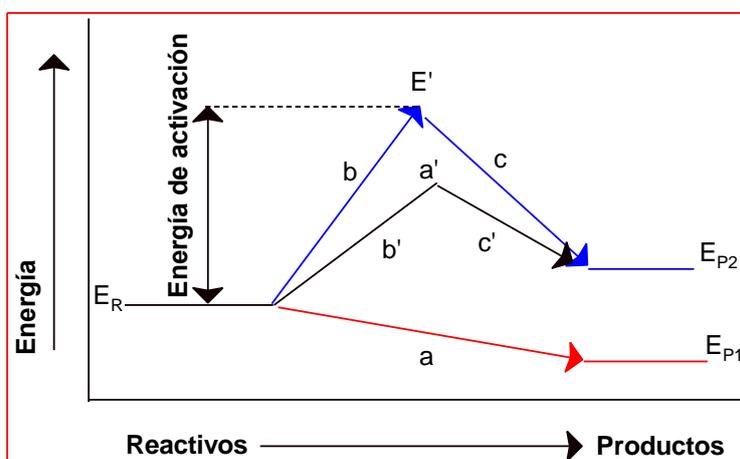


Figura 2.3-1 Ruta energética de las reacciones catalizadas y no catalizadas, (Szycher, 2013)

En el caso de la síntesis de poliuretano primero se debe conocer las diferentes estructuras de resonancia que experimenta el grupo isocianato, estas estructuras se ilustran en la figura 2.3.2.

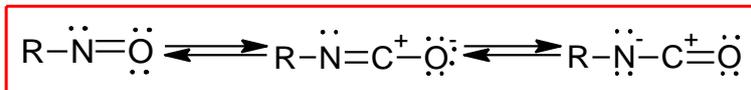


Figura 2.3-2 Estructuras de resonancia del grupo isocianato, (Szycher, 2013)

Las reacciones del poliuretano se centran en la adición de un hidrógeno activo al doble enlace que hay entre el nitrógeno y el carbono, esto se logra cuando un hidrógeno activado proveniente de un grupo $[-OH]$ por ejemplo, se une con el nitrógeno rico en electrones del isocianato, permitiendo que el remanente nucleofílico se una al átomo de carbono con carga positiva del grupo isocianato. El resultado de esta reacción siempre será un producto de la forma $(RNHCO - A)$, donde A es la porción nucleofílica del reactivo que aportó el hidrógeno activo. Si el isocianato y el compuesto con hidrógenos activos son difuncionales, se obtendrá un polímero del tipo lineal y si ambos son compuestos con una funcionalidad mayor a dos, el producto de la reacción dará como resultado un polímero ramificado o en red. Las propiedades de los productos derivados del isocianato dependerán en gran medida de la fuerza de los enlaces formados, así como de las interacciones entre estos (Mahmoud, 2016).

2.3.1 Mecanismos de reacción

En la actualidad se han propuesto varios mecanismos que describen la actividad catalítica de las aminas terciarias en la formación de poliuretano, entre ellos el *mecanismo de Baker* (figura 2.3-3) donde el carbono del grupo isocianato es atacado por el par electrónico del nitrógeno de la amina terciaria, después, el nitrógeno del isocianato se carga con un par de electrones del doble enlace con el carbono para que se pueda dar el enlace coordinado con el hidrógeno y el centro nucleofílico del polioliol (Mahmoud, 2016). Otro mecanismo donde inicialmente la amina terciaria forma un complejo con el polioliol es el mecanismo de Farka, este mecanismo se muestra en la figura 2.3-4.

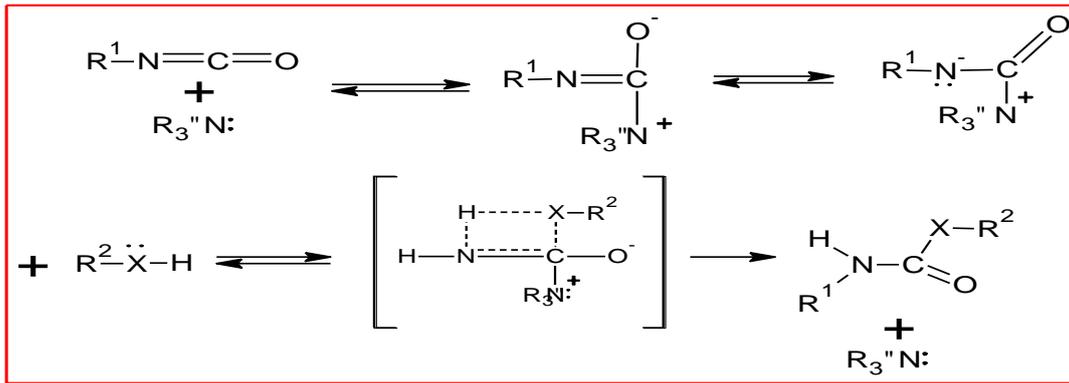


Figura 2.3-3 Mecanismo de Baker, (Mahmoud, 2016)

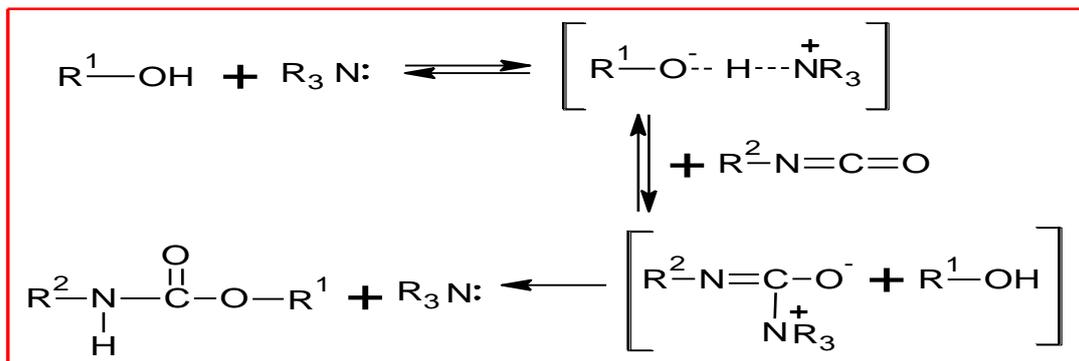


Figura 2.3-4 Mecanismo de Farka, (Mahmoud, 2016)

2.3.2 Reacciones del isocianato

El isocianato no solo reacciona con el grupo hidroxilo para dar como resultado enlaces uretano, también reaccionan con alguna impureza en la formulación, con aditivos, extensores de cadena, humedad o incluso entre sí mismo. Uno de los compuestos que se encuentra frecuentemente junto al poliuretano es la *poliurea*, que se produce por la reacción entre el agua o una amina primaria/secundaria con el isocianato. Las poliureas por lo general son polímeros muy resistentes por los puentes de hidrógeno del grupo $[-NHCONH-]$, pero tienen la desventaja de ser debilitados por la cantidad considerable de CO_2 que se produce en su síntesis. Por su capacidad de formar películas plásticas, se usan mezclas de poliuretano y poliurea en formulaciones de impermeabilizantes y pinturas ya que al estirarse sobre una superficie forman capas muy resistentes a la abrasión y a la humedad (Goldschmidt, 2007). Otro enlace presente es el *alofanato* que se forma en reacciones con exceso de isocianato; este grupo funcional intermedio es más fuerte que el uretano y es capaz de formar ramificaciones que endurecen el poliuretano,

pero tiene la desventaja de descomponerse a temperaturas superiores a 180 °C. En la figura 2.3-5 se muestra la formación del enlace alofanato a partir de MDI y fenol.

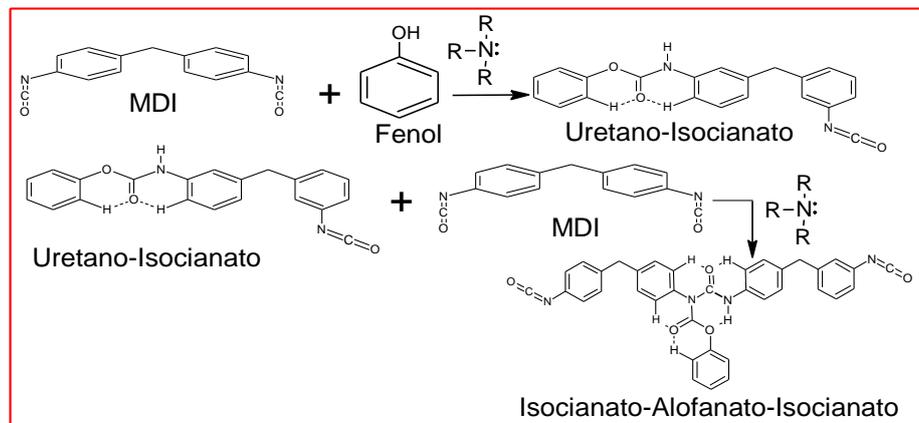


Figura 2.3-5 Formación del enlace alofanato, (Szycher, 2013)

Las reacciones que se llevan a cabo con exceso de poliisocianato dan lugar a la formación de dímeros y trímeros del isocianato conocidos como *uretídiona* e *isocianurato* respectivamente. La uretídiona $[-[NCO]_2-]$ es la forma condensada del isocianato que no genera productos secundarios, por otro lado, la *carbodiimida* $[-NCN-]$ es la forma condensada del isocianato de la cual se libera CO_2 y se produce a temperaturas más elevadas que la uretídiona. Ambos oligómeros del isocianato no desarrollan puentes de hidrógeno en el enlace central, por lo que reaccionan fácilmente con más isocianato para producir un enlace cíclico, conocido como *isocianurato*. Los enlaces de la figura 2.3-6 corresponden al fenómeno de *ciclización* y se caracterizan por ser los precursores del entrecruzamiento.

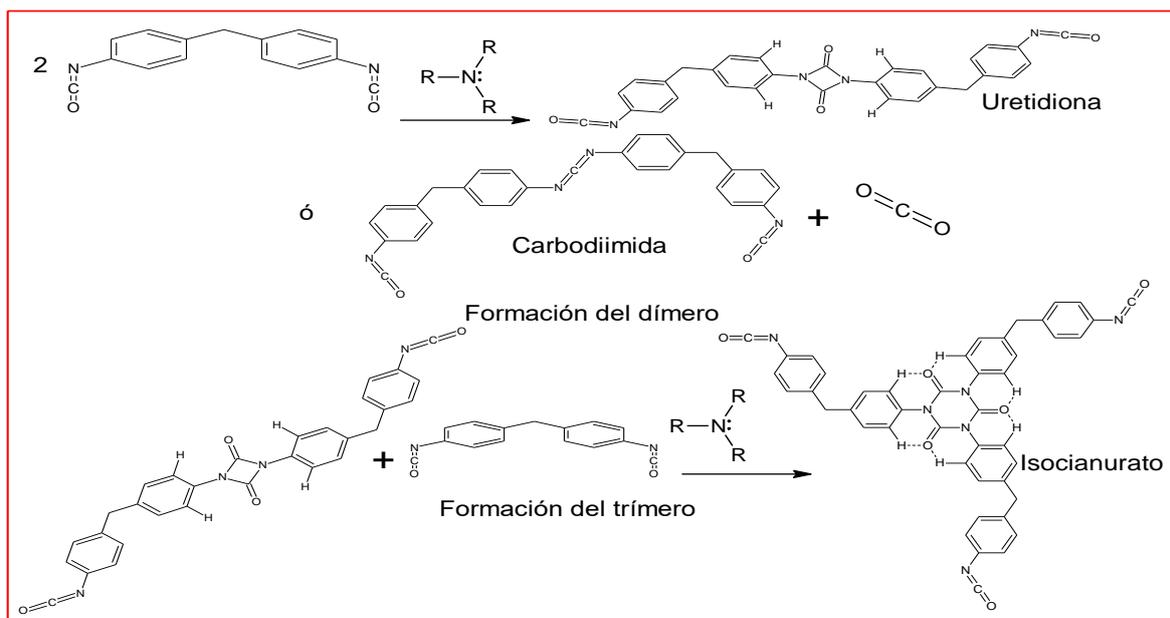


Figura 2.3-6 Formación de oligómeros de isocianato, (Szycher, 2013)

En la tabla 2.3-1 se muestran las reacciones de isocianato más importantes, así como los catalizadores que las promueven y los productos derivados.

Tabla 2.3-1 Principales reacciones del isocianato, catalizadores y productos, (Szycher, 2013)

CORREACTANTE	PRODUCTOS	CATALIZADORES	DESCRIPCIÓN
Alcoholes	Uretanos	3° Aminas Sales de amonio Sales de estaño Sales alcalinas	Dependiendo del peso molecular y la funcionalidad del alcohol se pueden formar estructuras lineales, ramificadas o en red, desprenden gran cantidad de calor. Los anillos aromáticos le dan al producto más estabilidad térmica
Uretanos	Alofanato	3° Aminas Sales de estaño Sales alcalinas	Se presenta en la reacción con exceso de isocianato, por arriba de los 150 °C se descomponen dando como resultado isocianato y uretano. Se le asocia con la resistencia del poliuretano después de largos periodos de enfriamiento
1° Aminas 2° Aminas Ureas Agua Ácido Carbámico Sales de amonio	Ureas Ureas Biureas Dióxido de carbono Ureas Dióxido de carbono	Ácidos carboxílicos Ácidos carboxílicos Ácidos carboxílicos 3° Aminas Sales alcalinas	Las reacciones con agua, aminas primarias y secundarias son muy exotérmicas y producen enlaces fuertes, pero con la desventaja de una gran producción de dióxido de carbono. Los polímeros que se obtienen son del tipo lineal y sirven principalmente como impermeabilizantes

2.3.3 Catalizadores

Los catalizadores más utilizados en la producción de poliuretano son las aminas terciarias. Las *aminas terciarias* son compuestos nitrogenados análogos al amoníaco del cual todos los hidrógenos fueron sustituidos por grupos alifáticos, aromáticos o cíclicos y son compuestos de alta basicidad debido a la densidad electrónica del nitrógeno central, por lo que tienen una capacidad catalítica notable en la síntesis de varios polímeros (McMurry, 2008). Las aminas terciarias más utilizadas en la industria son de bajo peso molecular como la DMEA (dimetiletilamina), aunque también se encuentran diaminas y triaminas en operaciones donde se manejan altas temperaturas.

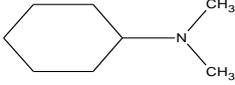
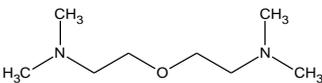
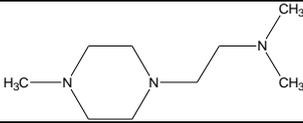
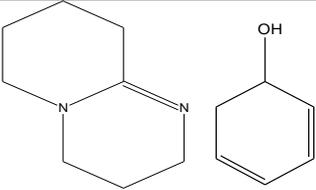
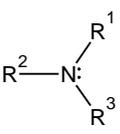
El par electrónico del nitrógeno contribuye a la formación del complejo activado, mientras que los sustituyentes ejercen una gran influencia en la densidad electrónica por lo que se deben comprender dos conceptos importantes en la estructura de las aminas: *Obstáculos estéricos* y *Efectos electrónicos de los sustituyentes*. El primer concepto se trata del amontonamiento que existe cerca del átomo de nitrógeno en la amina el cual es causado por la ramificación o tamaño de los sustituyentes y el segundo concepto se refiere a la capacidad de algunos sustituyentes para aumentar o disminuir la densidad electrónica del átomo de nitrógeno (McMurry, 2008). En la tabla 2.3-2 se muestran algunos tipos de aminas terciarias y de cómo estas catalizan la reacción de uretano.

Debido a su pequeño tamaño y a la capacidad de aportar electrones, los grupos metilo dan buenos resultados, un ejemplo de ellos es la dimetiletilamina (DMEA). Como la basicidad está relacionada con la capacidad de una sustancia para aportar electrones, la capacidad catalítica de una amina terciaria está directamente relacionada con su pH; de modo que, si se construye una gráfica de pH vs actividad catalítica se formará una curva creciente. Aminas como la trietilendiamina (TED) no cumplen esta tendencia debido a que los sustituyentes que salen de los nitrógenos crean una estructura cerrada que facilita el acceso a los pares electrónicos de los nitrógenos y por consiguiente este tipo de catalizadores ejercen una fuerza catalítica mayor a la esperada con respecto a su basicidad.

Además de los efectos electrónicos también existen factores físicos y químicos que intervienen en la actividad catalítica como el punto de ebullición, ya que, si este es demasiado bajo como en el caso de las aminas de bajo peso molecular, estas escapan del sistema de reacción y esto significara una menor

conversión. Para contrarrestar las desventajas que tiene cada tipo de amina se usan *sinergias* de estas, un ejemplo es cuando se usa la trietilamina (TEA) como *iniciador* y se complementa con una diamina de mayor punto de ebullición para completar la polimerización (Sardon, 2015).

Tabla 2.3-2 Tipos de aminas terciarias y sus efectos catalíticos, (Szycher, 2013)

TIPOS	EJEMPLO	ESTRUCTURA	COMENTARIO
Bicíclico	Trietilendiamina		No ejercen obstáculos estéricos
Monoaminas	Dimetilciclohexilamina		Los grupos metilo ejercen un ligero obstáculo estérico
Diaminas	Bis(dimetiletilamino)éter		hay más de un nitrógeno disponible poco obstáculo estérico
Poliaminas	N-metil-N'-(2-dimetil-aminoetil)-piperazina		Alto porcentaje molar de hidrógenos terciarios
Sales de amina	DBU-fenol		Catalizador activado por calor
Aminas terciarias			Las aminas de bajo peso molecular y altas presiones de vapor escapan rápidamente del sistema por lo que se utilizan como iniciadores. Si los grupos que salen del nitrógeno crecen, el obstáculo estérico aumenta, disminuyendo la actividad

2.4 MOLDEO POR FUNDICIÓN (CASTING)

En la elaboración de piezas metálicas, sin duda el proceso más utilizado es el *moldeo por fundición*, que es conocido en la industria metalúrgica como *casting*. Este proceso consiste en verter el metal en estado fundido dentro de un molde fabricado con arena y un aglutinante para darle la forma deseada, se caracteriza por tener un buen rendimiento, facilidad técnica y bajos costos. En la producción de

piezas de metales pesados y aleaciones de acero era muy común el uso de moldes hechos de arena con arcilla o cemento como pegante el cual tardaba en fraguar y formaba lo que se conocía como “arena verde”. La arena verde era moldeada por presión hidráulica o neumática para darle la forma deseada, esto hacía que la operación fuera muy difícil y costosa, pues se requería personal muy hábil y maquinaria costosa para llevar a cabo esta operación; por lo que la introducción de los aglutinantes orgánicos en la elaboración de moldes fue un cambio revolucionario en la industria de la fundición facilitando la producción de piezas metálicas a gran escala, en gran medida también se debe a la progresiva sustitución de las piezas de acero por aluminio o metales ligeros (Pilato, 2010).

2.4.1 Corazones de arena (Coreboxes)

Las *cajas núcleos o corazones de arena (coreboxes)* como la mostrada en la figura 2.4-1, son moldes dentro de los cuales el metal fundido se solidifica y por lo general se componen de las mismas piezas: una base unida con presión a una tapa de modo que queda un hueco en medio unido a unos canales donde el metal fundido pasa y busca su nivel para dar como resultado una pieza metálica de surcos bien definidos, después la caja es destruida por un proceso llamado *investida* o *sacudida (shakeout)* y la arena de los residuos puede ser tratada para ser utilizada nuevamente.

Para la fabricación de corazones de arena se requiere arena de cuarzo con un diámetro de grano entre 0.05 a 2 mm, pero también existen alternativas como la arena de circonita ($ZrSiO_4$), cromita ($FeCr_2O_4$) u olivita ($(Mg, Fe)_2SiO_4$) de precios más elevados. La forma de cuarzo (SiO) más utilizada es la forma α que cambia a su forma β a temperaturas por arriba de 573 °C reduciendo su densidad de 2.65 a 2.5 g/cm³, causando a nivel macroscópico un efecto llamado *veining* que consiste en el agrietamiento por exceso de calor del corazón de arena que se presenta por las altas temperaturas y presiones ejercidas por el fundido, por lo tanto, la densidad de entrecruzamiento del aglutinante es muy importante (Herrera, 2010).

Los aglutinantes (*binders*) son resinas que inicialmente se encuentran mezcladas con la arena y pasan por un proceso de endurecimiento irreversible debido al aumento de temperatura o por la acción de un catalizador. El aglutinante debe de aportar a los moldes una estabilidad dimensional adecuada antes de ser llenados con el metal fundido, también deben de tener la suficiente resistencia a los

impactos presentes en su transporte, almacenamiento y manejo; además, el pegante debe de ser lo suficientemente resistente a las altas temperaturas en el vertido del fundido, así como a los esfuerzos derivados de la dilatación de la pieza metálica y su posterior contracción por enfriamiento. Después de que la pieza metálica en su interior se ha enfriado, es preciso que el molde de arena pueda retirarse fácilmente mediante su destrucción (A.Gardziella, 2000). Debido a la gran cantidad de formulaciones de aglutinantes que existen en la industria, además de los diferentes tipos de catalizadores y de las condiciones bajo las cuales las materias primas reaccionan, existen también varios procesos por los cuales se fabrican los moldes de arena (tabla 2.4-1).

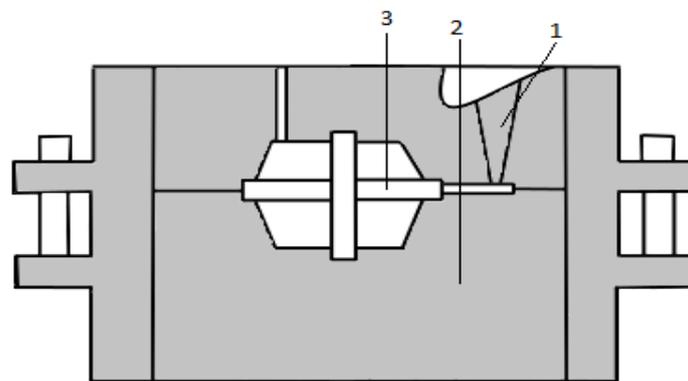


Figura 2.4-1 Modelo de una caja de núcleo o "CoreBox" consta principalmente de 1) tapa, 2) base y 3) núcleo o corazón, (A.Gardziella, 2000)

Tabla 2.4-1 Tipos de proceso en función del tipo de resinas y catalizadores utilizados, (Pilato, 2010)

RESINA	REACTIVIDAD	PROCESO
Novolaca Fenol-Formaldehído	HEXA (hexametilentetramina)	Shell Molding (Croning)
Resol de Fenol-Formaldehído	ácido ácido + altas temperaturas poliisocianato + amina terciaria éster líquido éster vaporizado dióxido de carbono	No-Bake Fenólico HotBox Fenólico ColdBox Poliuretano No-Bake Poliuretano No-Bake Éster MF-resol CO ₂ -resol
de Furano	ácido ácido gaseado con SO ₂ ácido + altas temperaturas	No-Bake Furano ColdBox Furano y SO ₂ WarmBox Furano
de Urea	ácido ácido + altas temperaturas	No-Bake HotBox
Epóxica	ácido gaseado con SO ₂	ColdBox Epóxico
Acrílica	acrílica	Free Radical Cure (FRC)

2.4.2 Procesos de fabricación de moldes y corazones con arena

Los procesos de fabricación de moldes se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- *Curación en caliente o tibio* con temperaturas en el rango de los 150 a 280 °C cuya variante más representativa es el *método de Croning* el cual consiste en cubrir la arena precalentada con una mezcla de novolaca fenólica y hexametilentetramina (HEXA). La arena cubierta llena unas placas calentadas a una temperatura de 280 °C mediante disparadores de aire comprimido y en 3 minutos aproximadamente la mezcla con arena se endurece y adquiere la forma de las placas calientes. Los moldes obtenidos mediante esta técnica se caracterizan por ser muy resistentes al calor y a la humedad, además de contar con una superficie muy uniforme, en cuanto a las desventajas de la curación en caliente es una gran demanda térmica y una mayor emisión de contaminantes.
- *Curación en frío* caracterizada por la aplicación directa del agente endurecedor a temperatura ambiente prevaleciendo ante las condiciones climáticas de invierno y verano. La gran ventaja sobre las operaciones a temperaturas elevadas es la menor demanda energética traducida en menores costos de producción, además de una menor cantidad de resina utilizada en la arena y menores cantidades de gases contaminantes emitidos durante la fabricación. Las desventajas que presenta ante los procesos de producción en caliente es una menor resistencia a la humedad y a las altas temperaturas, por lo tanto, es utilizado solo para el moldeo de metales ligeros como el aluminio y sus aleaciones. Su mayor representante es el proceso *No-Bake ácido* donde la arena es mezclada con una resina de furano, el agente de curado (ácido p-toluensulfónico) y aditivos, para después pasar a un sistema de disparadores rotatorios donde son llenados los moldes mediante presión neumática en intervalos de tiempo muy reducidos antes del endurecimiento.
- *Curación mediante el gaseado* del agente endurecedor por medio de un gas portador y cuenta con un sistema de lavado del gas de purga. Algunos de estos procesos se llevan a cabo a temperaturas de 40-60 °C por lo que no son procesos fríos en el sentido estricto de la palabra. Los agentes de curado en estado gaseoso son los que le dan nombre a cada una de las variantes (proceso con CO₂, SO₂, etc.). El método más utilizado de este tipo en la

industria es el *ColdBox Poliuretano* donde el catalizador es una amina terciaria y el aglutinante es una mezcla de polioles y poliisocianato. Es un proceso amigable con el medio ambiente ya que se lleva a cabo en sistemas cerrados, genera pocos gastos y no depende tanto del tiempo de banco como los de curado en frío (no-bake) cuando se llenan los moldes. La desventaja en comparación con los procesos a altas temperaturas es la menor resistencia y la sensibilidad a la humedad (Pilato, 2010).

Por cuestiones de ahorro de energía, el proceso ColdBox Poliuretano es el más utilizado en la industria, pero en la fabricación de piezas como armaduras y carcasas de metales pesados los procesos más adecuados son los de curación en caliente.

2.4.3 Poliuretano en los procesos de fabricación de moldes

El poliuretano es uno de los aglutinantes más importantes en la fabricación de moldes de arena y puede sintetizarse mediante los métodos de curado en frío, ya sea por adición directa del catalizador o en estado vapor impulsado por un gas portador, la reacción general entre la *Parte I* y la *Parte II* para producir el aglutinante de poliuretano se muestra en la figura 2.4-2.

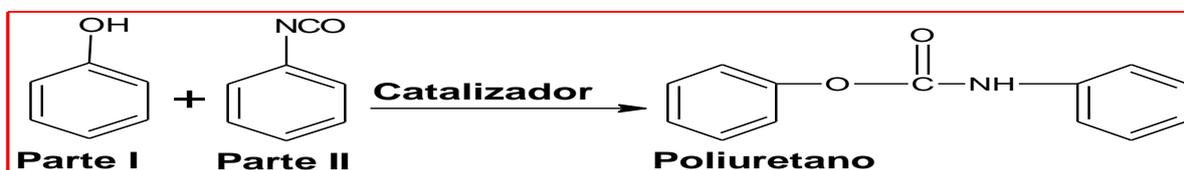


Figura 2.4-2 Reacción general de poliuretano en los procesos No-Bake y ColdBox, (Pilato, 2010)

Una de las características del curado del poliuretano es su *curva de endurecimiento (resistencia vs tiempo)*, en el *proceso No Bake* se pueden identificar 3 etapas: el tiempo de banco (*bench time*) que es el intervalo de tiempo en que las dos resinas y el catalizador se mezclan con la arena antes de endurecer, después del cual se lleva a cabo la reacción durante el tiempo de gelado (*gelling time*) caracterizado por el rápido endurecimiento del aglutinante hasta alcanzar su valor más alto, y por último el tiempo que transcurre desde la máxima resistencia hasta el retiro de la caja núcleo (*stripping time*). Después de alcanzar la resistencia máxima en el gelado, existen alteraciones en el molde debido a reacciones secundarias con la humedad y por las variaciones de temperatura después del moldeo, causando un

descenso de la resistencia. El poliuretano tiene la ventaja sobre otros aglutinantes (por ejemplo, las resinas de furano en la curva de la figura 2.4-3) de alcanzar las mismas resistencias en lapsos de tiempo más cortos (Pilato, 2010).

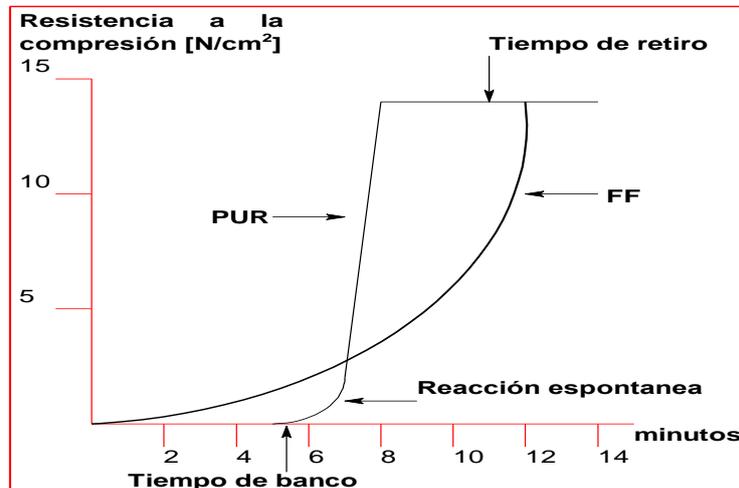


Figura 2.4-3 Curvas de curado características del poliuretano y de la resina de furano, para el sistema No-Bake, (Pilato, 2010)

2.5 PROCESO COLDBOX POLIURETANO

El proceso ColdBox Poliuretano (conocido en Estados Unidos como ISOCURE Process) fue desarrollado como una innovación al proceso No-Bake en 1968 por Ashland Chemical Company, y hasta entonces es el proceso de fabricación de moldes de arena más utilizado en la industria de la fundición, ya que ofrece la estabilidad y la resistencia necesaria en los corazones de arena. El proceso ColdBox representado en la figura 2.5-1 consta de la mezcla de la arena de cuarzo con la Parte I y la Parte II, la cual es introducida a los coreboxes mediante un sistema de soplado a presión (*shooting*). Posteriormente, la amina vaporizada mediante un calentador eléctrico (véase la figura 2.5-2) es insuflada a la arena confinada dentro de la caja núcleo (corebox) a una proporción de 0.2-1 mL/kg de arena a una presión manométrica de 0.2-2 bar. La amina residual es purgada del corazón usando aire caliente y a continuación el aire es tratado en un lavador que contiene ácido sulfúrico diluido.

Una de las variantes del proceso ColdBox es el denominado ColdBox Plus el cual consiste en el calentamiento de las placas de la caja núcleo o CoreBox de 50 a 70 °C, esto representa una mejora al método estándar ya que evapora la capa de solventes en la superficie del corazón de arena para evitar la formación de manchas

de carbón en la pieza de metal que saldrá de este molde, además contribuye al aumento del entrecruzamiento del polímero y por consiguiente aumentar la resistencia mecánica de la pieza. Otra variante consiste en el calentamiento del aire de purga para lograr el mismo propósito y además aumentar la resistencia del corazón de arena inmediatamente después de que este fue retirado de la caja patrón (A.Gardziella, 2000).

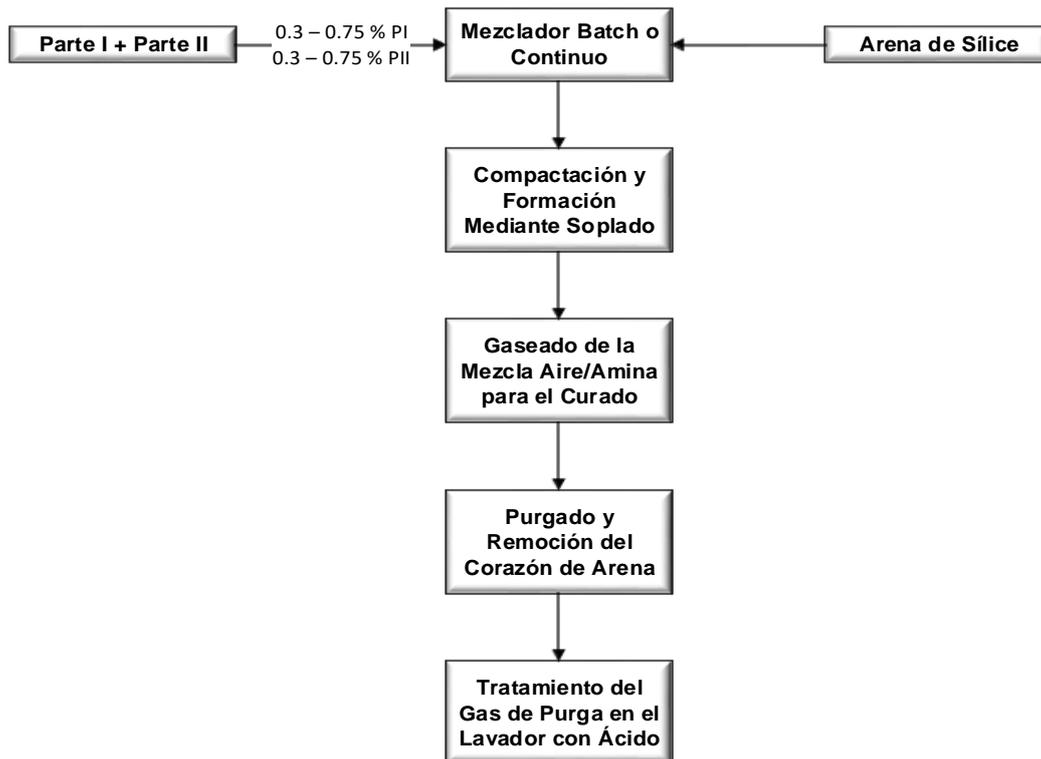


Figura 2.5-1 Diagrama de bloques del proceso ColdBox PUR, (Pilato, 2010)

2.5.1 Formulación tradicional en el proceso ColdBox Poliuretano.

El polioliol y el poliisocianato tienen la particularidad de que no son solubles en los mismos solventes y por lo tanto muy pocas sustancias son capaces de servir como medio común a los dos reactivos; por lo que una correcta formulación de la Parte I y la Parte II es importante para que el polioliol y el poliisocianato entren en contacto y por lo tanto puedan reaccionar. Solventes polares como los ésteres dibásicos (ésteres derivados del ácido glutárico, ácido adípico y ácido maléico) son ejemplos de solventes apropiados para el polioliol, pero no para el isocianato. Para la Parte II se ha optado por el uso de solventes aromáticos de alto punto de ebullición (de 100 a 200 °C a 1 atm), pero debido a las restricciones impuestas a las emisiones

de aromáticos (benceno, tolueno y xileno) se han realizado esfuerzos para encontrar un solvente adecuado.

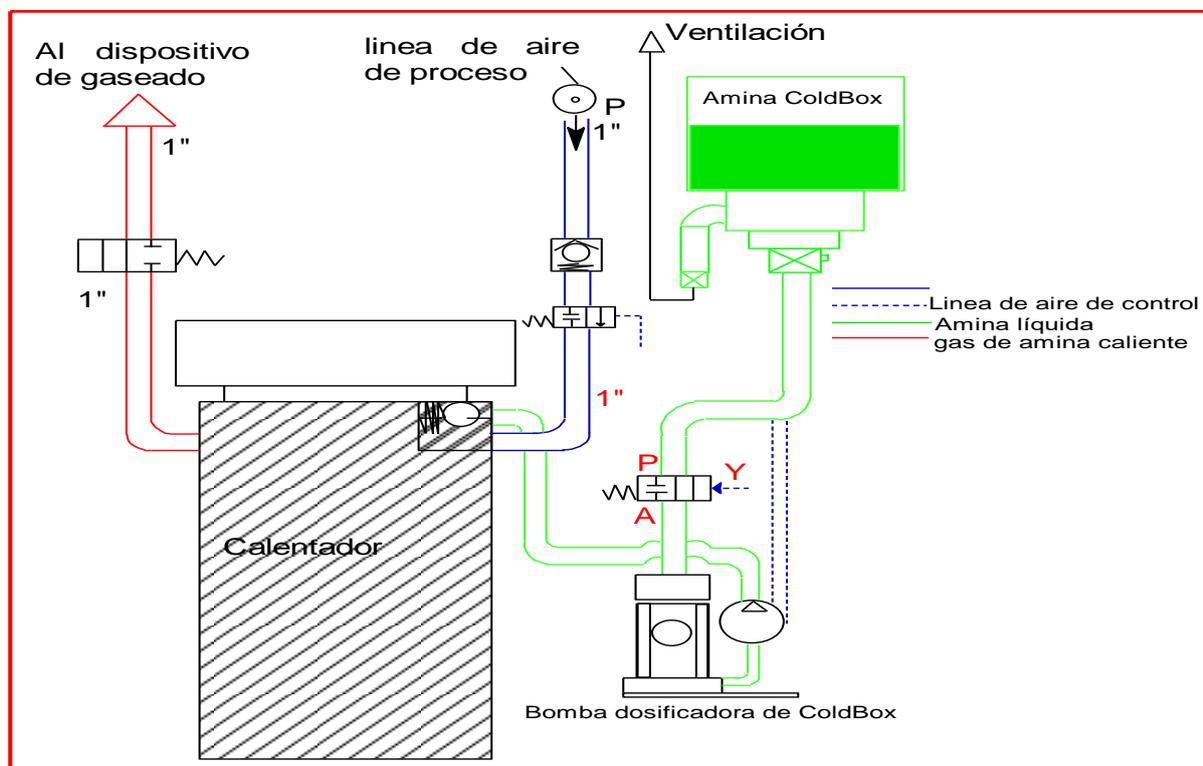


Figura 2.5-2: Esquema de un vaporizador para el proceso ColdBox, (Pilato, 2010)

Ya que en el proceso ColdBox Poliuretano consiste en el insuflado del catalizador en estado gaseoso, los solventes que conforman las resinas deben de ser capaces de promover la fácil difusión de la amina a través de la película de resina que rodea cada grano de arena y también deben de promover el fácil acceso del catalizador a través del corazón de arena en lo que se denomina “bulk cure” o “curación del conjunto”. En la Parte I se ha optado por usar polioles de éter bencílico al igual que en el proceso No-Bake y en la Parte II se usa MDI polimérico.

En la producción de moldes mediante el proceso ColdBox, el porcentaje en peso de resina con respecto al peso de la arena varía entre 1 y 1.5 %, mientras que la relación Parte 1 y Parte 2 (PI/PII) varía entre 50/50 y 45/55 a favor de la Parte 2 (Herrera, 2010).

2.5.1.1 Parte I

La resina Parte I usada para producir poliuretano como aglutinante de arena está compuesta entre 50 y 60 % de un *poliol de fenol-formaldehído orto-condensado* también llamado *poliol de éter bencílico* (ver figura 2.5-3), el porcentaje restante son

otros polioles, solventes y aditivos que varían dependiendo del fabricante, de las características del proceso y del producto final que se quiera obtener. La viscosidad del polirol se controla al aumentar o disminuir su peso molecular y la concentración de grupos hidroxilo y es una propiedad importante para el mezclado óptimo con la Parte II y la arena. Las viscosidades típicas de estas resinas van desde los 73 hasta los 14000 cp a 25 °C, la distribución promedio de peso molecular es de 400 a 2000, número de hidroxilos promedio de 50 a 300 y funcionalidades de 2.9 a 4. Una formulación típica de Parte I se presenta en la tabla 2.5-1, consiste en diésteres de ácidos adipático, succínico y glutárico como principales solventes; además de una concentración del 1-5 % de aditivos para facilitar las operaciones de curado y retirado de la pieza metálica del molde (Aguirre, 2013).

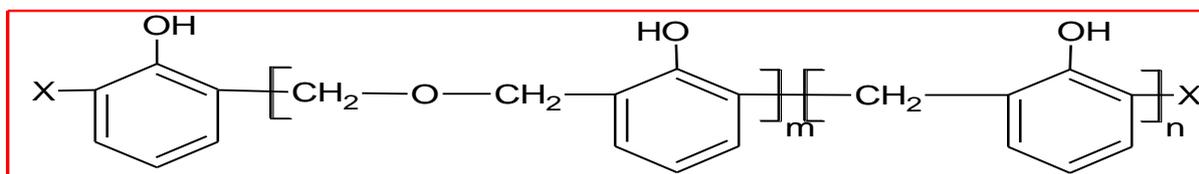


Figura 2.5-3 Resina de fenol formaldehído de éter bencílico. Donde la suma de m y n debe de ser al menos 2, el cociente de m sobre n debe de ser al menos 1 y X puede ser hidrógeno o metilol, (Pilato, 2010)

Tabla 2.5-1 Formulación típica de la Parte I, (Aguirre, 2013)

CAS	COMPUESTO	FORMULA
108-95-2	Fenol	C ₆ H ₆ O
91-20-33	Naftaleno	C ₁₀ H ₈
64742-94-5	Solventes Nafta	NA
68477-31-6	Destilados de bajo punto de ebullición	NA
106-65-0	Succinato de dimetilo	C ₆ H ₁₄ O ₄
627-93-0	Adipato de dimetilo	C ₈ H ₁₄ O ₄
1119-40-0	Glutarato de dimetilo	C ₇ H ₁₂ O ₄

2.5.1.2 Parte II

El isocianato más utilizado para producir aglutinantes de poliuretano es el *MDI* (*4,4'-metilenbis (fenilisocianato)*) el cual puede encontrarse en versiones poliméricas y monoméricas, esta última conocida como *MDI puro* el cual puede contener pequeñas cantidades del isómero 2,4. Las funcionalidades del MDI más frecuentes son de 2 a 3 para el MDI polimérico y de la misma manera que la Parte I, la viscosidad depende del peso molecular y el contenido de grupos isocianato. El MDI es muy reactivo con el agua dando como resultado poliurea y dióxido de carbono que debilita los moldes, por lo que se debe de tener precaución con la humedad,

incluso la atmosférica (Herrera, 2010). En la tabla 2.5-2 se presenta una formulación típica de la resina Parte II utilizada en el proceso ColdBox, consta de tres partes: el isocianato, los solventes y aditivos.

Tabla 2.5-2 Formulación típica de la Parte II, (Aguirre, 2013)

CAS	COMPUESTO	FÓRMULA
9016-87-9	Polimetilpolifenilpoliisocianato (PMDI)	C ₆ H ₆ O
101-68-8	4,4'-Difenilmetildiisocianato	C ₁₀ H ₈
5873-54-1	2,4'-Difenilmetildiisocianato	NA
26447-40-5	Difenilmetildiisocianato	NA
91-20-3	Naftaleno	C ₆ H ₁₄ O ₄
8008-20-6	Queroseno	C ₈ H ₁₄ O ₄
64742-94-5	Solventes Nafta	C ₇ H ₁₂ O ₄
68477-31-6	Destilados de bajo punto de fusión	-

2.5.1.3 Catalizadores

Generalmente se usan como catalizadores aminas terciarias de bajo peso molecular y bajos puntos de ebullición para los procesos de aplicación gaseosa y de acuerdo al tamaño de los sustituyentes unidos al nitrógeno y de los efectos estéricos aceleran la reacción de formas diferentes. En el proceso ColdBox se opta más por aminas alquil-sustituidas como la DMEA (figura 2.5-4) para una rápida curación y salida en la purga.

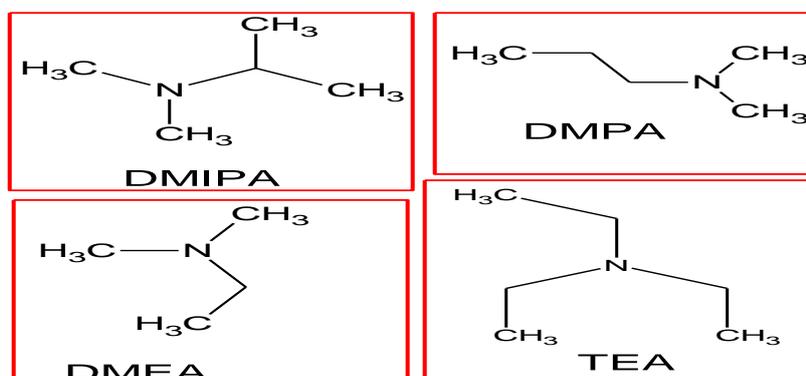


Figura 2.5-4 Aminas utilizadas en el proceso ColdBox Poliuretano, (Pilato, 2010)

2.5.2 Aditivos

Los aditivos utilizados en las formulaciones de la Parte I y la Parte II incrementan su resistencia a la humedad, aumentan su tiempo de banco y ayudan al fácil desprendimiento del corazón de arena de la caja núcleo. Los aditivos disminuyen la reactividad de las resinas durante su almacenamiento y también se

les denominan *inhibidores* (figura 2.5-5), estos son cloruros de ácido carboxílico presentes en la Parte II en una proporción del 0.01-1 % en peso (Pilato, 2010).

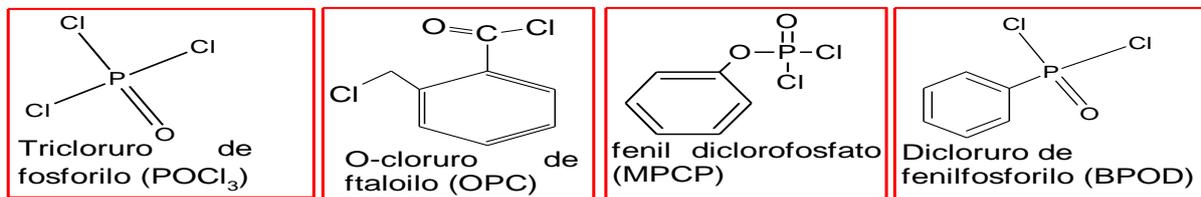


Figura 2.5-5 Principales inhibidores utilizados en la resina Parte II, (Pilato, 2010)

2.5.3 Variantes de la formulación de resinas para el proceso ColdBox PUR

En 1998 se desarrolló por primera vez en Europa una mezcla de ésteres metílicos derivados de aceites vegetales los cuales tienen un alto punto de ebullición, son inodoros, de baja viscosidad y resistentes a la humedad, esta formulación facilita el retirado del corazón de arena de la caja patrón debido a la naturaleza lubricante de los ésteres de ácidos grasos, la única desventaja es una menor resistencia de los moldes producidos en comparación de las formulaciones tradicionales con compuestos aromáticos. A esta formulación se le conoce como Biodiesel UCB, ya que los ésteres metílicos de ácidos grasos también están presentes en las formulaciones de biodiesel como aditivos.

Otro tipo de formulaciones más recientes es del tipo TEOS UCB en el cual se reemplaza los solventes aromáticos de las resinas por ortosilicato de tetraetilo (TEOS por sus siglas en inglés), este solvente le otorga ventajas en contraposición de la formulación tradicional y Biodiesel UCB ya que no genera malos olores en ninguna etapa del proceso, además que reduce la formación de condensados (breas) y humos del molde de arena durante la manufactura de la pieza de metal debido a la resistencia de los silicatos a la descomposición térmica; esta formulación tiene como desventaja, es su descomposición debido a la humedad por lo que se debe resguardar de la exposición al ambiente, otra desventaja es su alta volatilidad en comparación con los solventes aromáticos y la formulación Biodiesel UCB. La formulación TEOS UCB es apropiada para la fabricación de moldes destinados a la manufactura de piezas de acero o hierro (Pilato, 2010).

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA GENERAL DE TRABAJO

3.1 ESQUEMA GENERAL DE TRABAJO

Para cumplir con el objetivo general se dividió las pruebas de desempeño catalítico del DMEA en el proceso ColdBox en pruebas sin arena y con arena. En la figura 3.1-1 se resume la metodología general de trabajo.

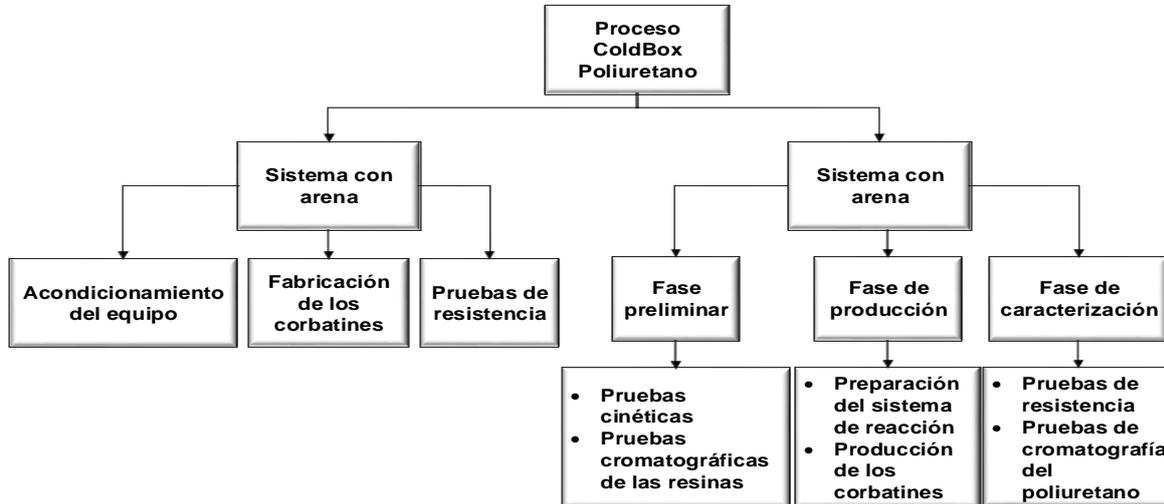


Figura 3.1-1: Metodología general de trabajo.

3.1.1 Plan de trabajo para las pruebas del sistema ColdBox Poliuretano con arena

Para analizar el desempeño del DMEA en el proceso ColdBox Poliuretano con arena se determinó la resistencia a la tensión de cada corbatín obtenido por experimento, los cuales se dividieron en tres grupos como se muestra en la figura 3.1-2.

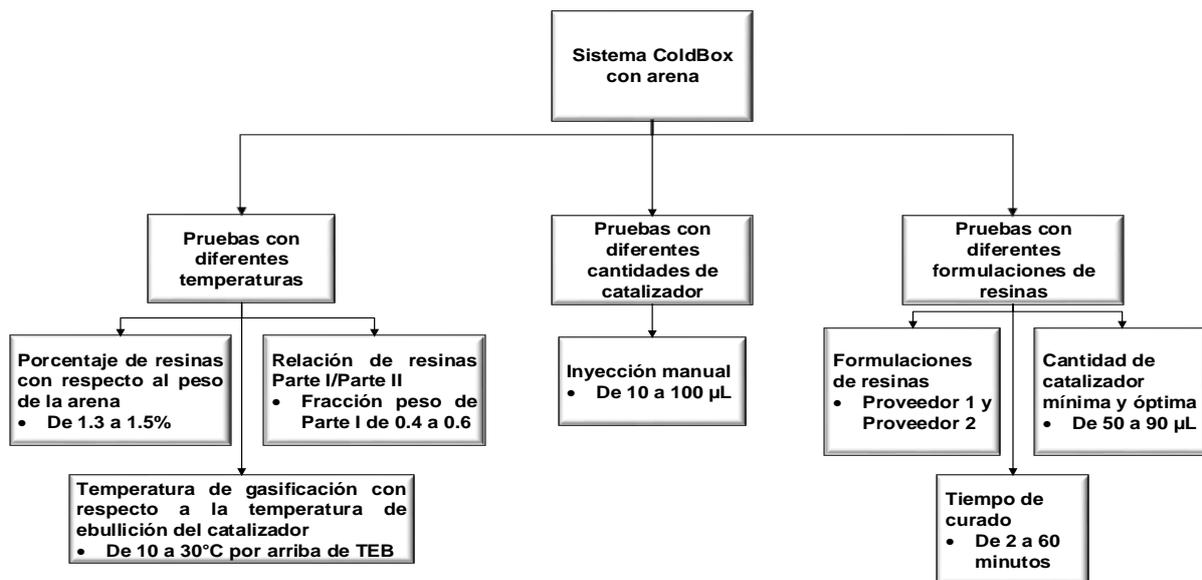


Figura 3.1-2 Organización de los experimentos en el sistema con arena

En las pruebas a diferentes temperaturas se propuso realizar 5 pruebas por relación de resina, 3 concentraciones de resina por porcentaje de resina y dos porcentajes de resina por cada temperatura, lo que dará como resultado un máximo de 60 pruebas en este bloque de experimentos; estos experimentos tuvieron como propósito analizar la influencia de la temperatura de gasificación, la relación de resinas, porcentaje peso resina/arena y tiempo de banco sobre la resistencia de los moldes.

En las pruebas a diferentes cantidades de DMEA se buscó conocer la cantidad mínima de catalizador requerida para curar el aglutinante de poliuretano y la cantidad óptima para obtener una mayor resistencia en los moldes.

Las pruebas con diferentes formulaciones de resina tuvieron como finalidad conocer el desempeño del DMEA con diferentes formulaciones tanto de Parte I como de Parte II, este desempeño se evaluó en base a las resistencias obtenidas con diferentes cantidades de catalizador, porcentajes de resina/arena y tiempo de curado.

3.1.2 Plan de trabajo para las pruebas del sistema ColdBox Poliuretano sin arena

Se planteó una serie de etapas para obtener corbatines a diferentes condiciones mediante el proceso ColdBox sin arena como se muestra en la figura 3.1-3. Los experimentos se enfocaron en probar el desempeño del DMEA con respecto a los tiempos de gelado y de endurecimiento, así como la resistencia obtenida al modificar la temperatura, la relación de resinas, la humedad y la agitación de la mezcla. Para conocer las condiciones adecuadas para la fabricación de moldes de poliuretano sin arena se realizaron pruebas preliminares, de las cuales se obtuvieron la velocidad de agitación, tiempo de banco y cantidad de catalizador óptima bajo las cuales se realizó la etapa experimental 3. Se evaluó los tiempos de gelado y de endurecimiento como parte del desempeño del catalizador. Al final se realizaron las pruebas de resistencia de cada corbatín obtenido. Para asegurar que los corbatines que se produjeron en los experimentos se hicieran con las condiciones correctas y además exhibieran características aceptables, se llevó a cabo el siguiente criterio de prueba y error expuesto en la figura 3.1-4.

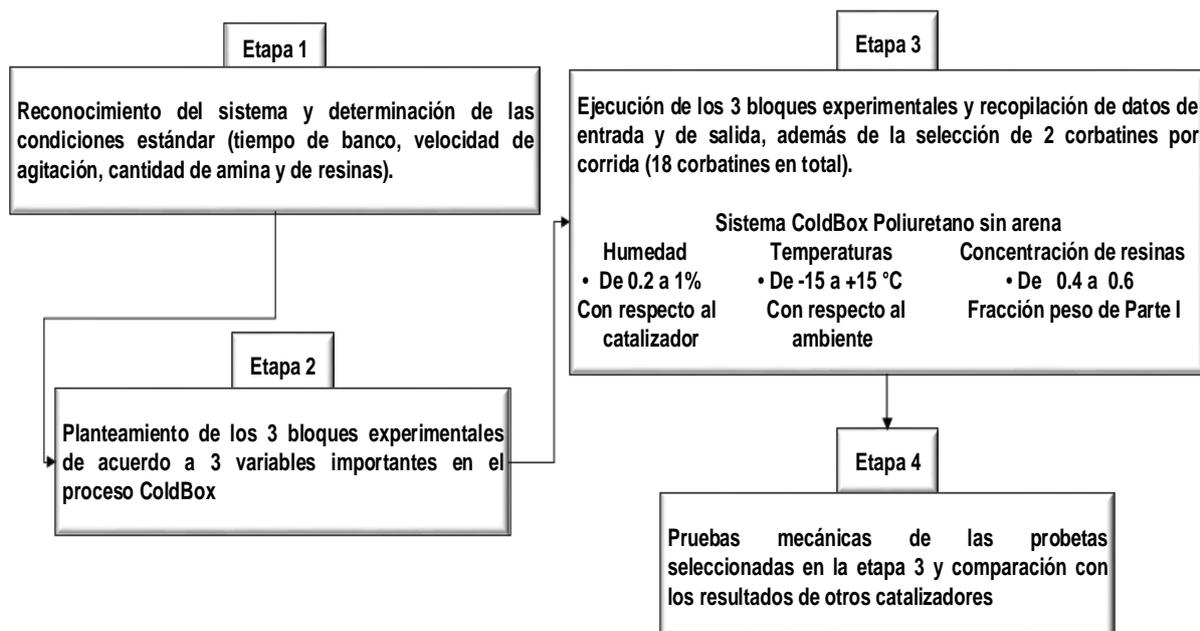


Figura 3.1-3 Organización de los experimentos del sistema sin arena

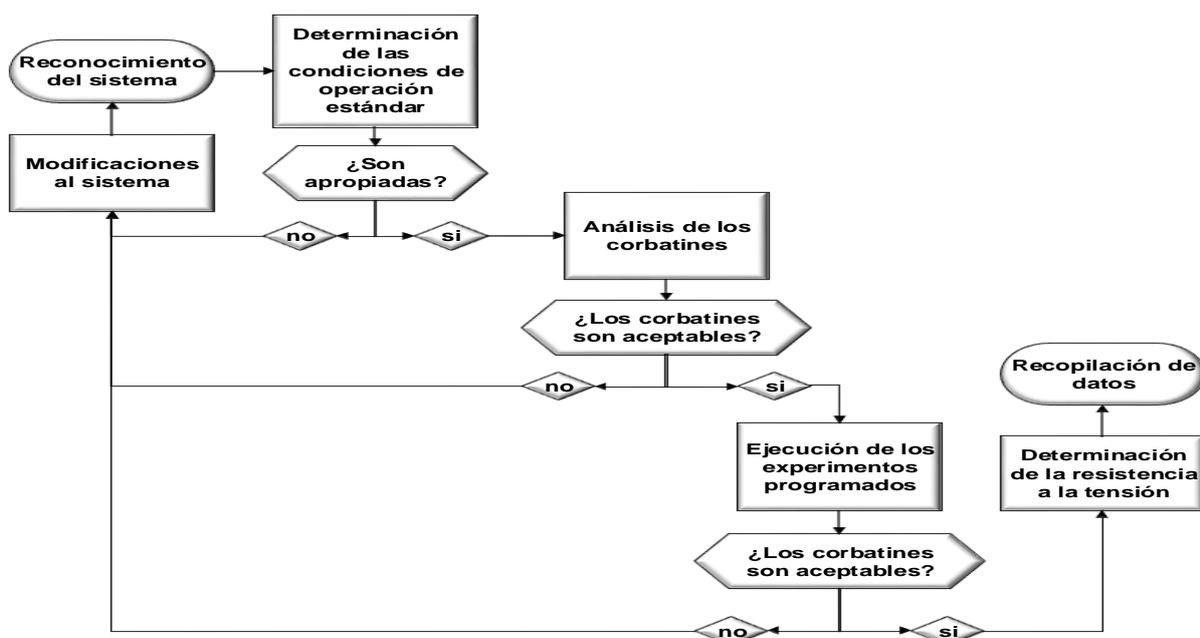


Figura 3.1-4 Metodología prueba y error para obtener los corbatines en el proceso ColdBox

3.2 PLAN DE TRABAJO PARA LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Metodología para las pruebas de cinéticas

Se planteó una serie de experimentos para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de síntesis de poliuretano con DMEA a diferentes concentraciones de acuerdo a la metodología de la figura 3.2-1; para esto se registró la temperatura con respecto al tiempo de reacción. Con el tiempo de reacción se

determinó las velocidades de reacción k' teniendo como criterio el endurecimiento aparente, endurecimiento total y pico de temperatura de cada reacción; después, mediante los valores de k' y la temperatura promedio a la que se obtuvieron las velocidades de reacción, se calcularon los parámetros cinéticos E_a y A_0 . Una vez que se definieron los parámetros cinéticos, se determinó el grado de polimerización con ajustes por temperatura de cada prueba. Los pesos moleculares estimados se compararon con los resultados de los cromatogramas GPC y se determinó la cantidad mínima de DMEA para alcanzar el endurecimiento irreversible del poliuretano.

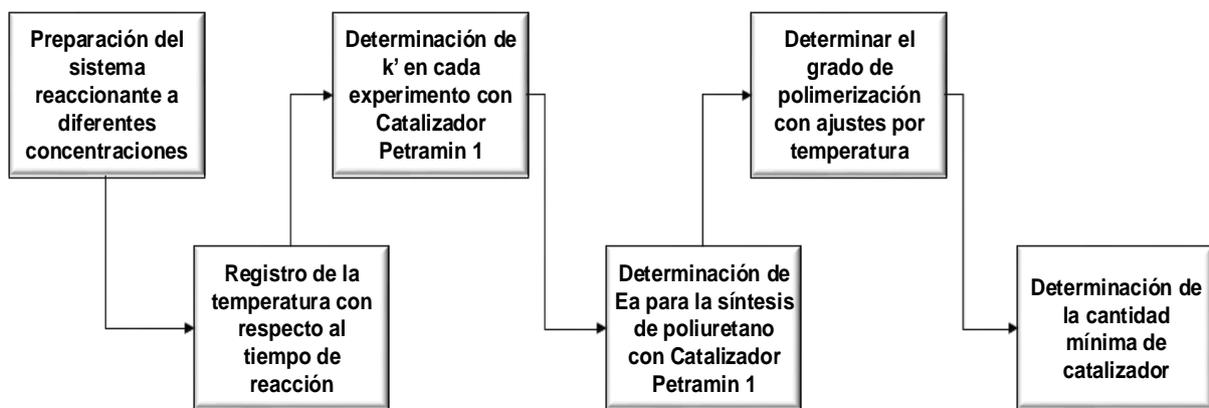


Figura 3.2-1 Secuencia de pasos para la determinación de parámetros cinéticos

3.2.2 Metodología para las pruebas de cromatografía

Se llevaron a cabo pruebas de cromatografía GC/MS de las resinas Parte I y Parte II para conocer sus composiciones y determinar las distribuciones de peso molecular de las mezclas de resinas. También se hicieron pruebas de cromatografía GPC al poliuretano obtenido con DMEA y otras aminas para determinar la distribución de peso molecular del producto endurecido y comparar los resultados con los pesos moleculares calculados en las pruebas cinéticas (figura 3.2-2).

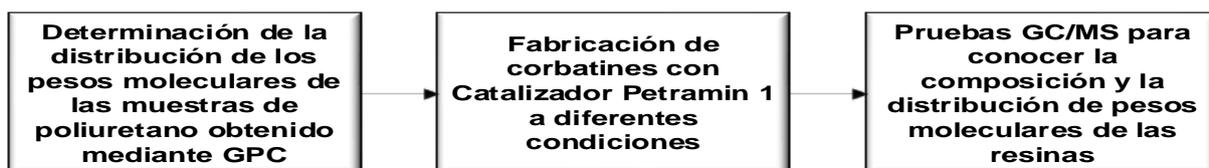


Figura 3.2-2 Orden en el que se realizaran las pruebas cromatográficas

3.2.3 Metodología para la determinación de la resistencia a la tensión del sistema ColdBox sin arena

La determinación de la resistencia a la tensión se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de la ASTM 412-06 (2013). Esta norma resume la metodología en tres pasos: Selección de los corbatines de pesos similares, toma de medidas de los corbatines en forma de “hueso” de acuerdo a la norma ASTM 638 y realización de pruebas mecánicas mediante el equipo especial (figura 3.2-3).

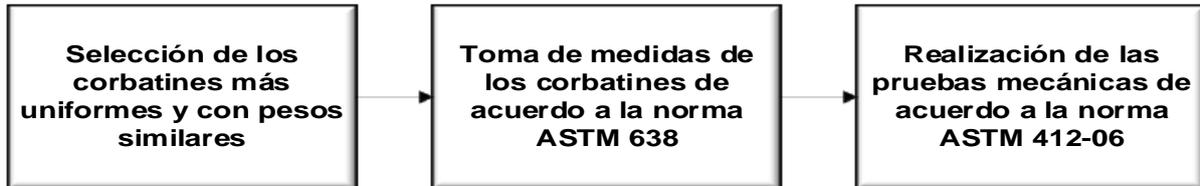


Figura 3.2-3 Secuencia de pasos para la determinación de la resistencia a la tensión

3.3 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS

Los equipos, materiales y reactivos se muestran en la tabla 3.3-1 en donde se especifica las instituciones que proporcionaron los equipos necesarios con números entre paréntesis: (1) Equipo proporcionado por la empresa Petramin S.A de C.V. (2) Equipo proporcionado por el laboratorio 212, conjunto E de la Facultad de química de la UNAM. (3) Equipo proporcionado por el Instituto de materiales de la UNAM.

Tabla 3.3-1 Lista de materiales, equipo, reactivos, servicios y equipo de seguridad utilizados para los experimentos del sistema ColdBox con arena y sin arena

EQUIPOS		MATERIALES	
Sistema con arena *Mezclador (1) *Soplador de catalizador (1) *Vaporizador de amina (1) *Dispositivo de gaseado/ purga (1) *Herramental de manejo del molde (1) *Máquina de pruebas de tensión (1) *Cronómetro (1) *Laptop (1) *Balanza analítica (1) *Vernier (3)	Sistema sin arena *Cáframo (2) *Pinzas de corte (2) *Balanza analítica (2) *Cronómetro (2) *Laptop (2) *Parrilla de calentamiento (2) *Termómetro (2) *Titulador Karl Fisher (2) *Máquina de pruebas de esfuerzo a la tensión (3)	Sistema con arena *Pinzas *Tazón de metal *Cepillo *Escobillón *Recogedores pequeños de arena	Sistema sin arena *Vasos de polipropileno *Pipetas *Alambre barnizado de calibre grueso *Moldes de silicón *Espátula *Jeringas de 3 mL *Vaso de precipitados *Recipiente para hielo *Matraces con tapa de 10 mL *Viales de 1.5 mL
REACTIVOS		SERVICIOS	
Sistema con arena *Arena *Parte I *Parte II *Catalizador (DMEA)	Sistema sin arena *Parte I *Parte II *Catalizador (DMEA) *Hydranal Composite *Hydranal Metanol dry	Sistema con arena *Aire de procesos *Aire de instrumentos *Nitrógeno *Electricidad	Sistema sin arena *Electricidad *Hielo *Agua
EQUIPO DE SEGURIDAD			
Sistema con arena *Máscara antigás *Guantes de nitrilo *Botas industriales *Casco *Ropa de algodón *Ventilación *Equipo de limpieza		Sistema sin arena *Mascarillas *Lentes de seguridad *Guantes de nitrilo *Calzado cerrado *Bata *Campana de succión *Equipo de limpieza	

3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA SÍNTESIS DEL POLIURETANO

Para 5 experimentos con diferentes cantidades de DMEA entre 0.35 y 0.55 g,

- 1) Introducir en un vaso de polipropileno de 6 a 7 g de Parte I.
- 2) Cubrir con papel aluminio el bulbo de un termómetro de modo que el poliuretano no se adhiera a este.
- 3) Introducir en el mismo vaso de polipropileno 6 a 7 g de Parte II, al mismo tiempo que se agita la mezcla con el termómetro recubierto de aluminio en su bulbo.
- 4) Agregar una cantidad de catalizador dentro del rango propuesto, al mismo tiempo iniciar el cronómetro y la toma de la primera temperatura.
- 5) En intervalos de cada 5 segundos, registrar la temperatura, una vez que el cambio de temperatura sea demasiado lento, registrar el tiempo por cada grado de temperatura que cambio.
- 6) Registrar los tiempos de *endurecimiento aparente* (cuando la mezcla deja de fluir como un líquido), *endurecimiento total* (cuando el polímero se torna rígido) y *del final de reacción* (tiempo del pico máximo de temperatura). En la figura 3.4-1 se muestra un ejemplo de cómo debe de llevarse a cabo los experimentos de cinética.



Figura 3.4-1 Procedimiento para la determinación de parámetros cinéticos de la síntesis de poliuretano

3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL DEL SISTEMA SIN ARENA

1. Tarar en una balanza analítica un vaso de polipropileno con una cantidad de 7 a 8.6 g de Parte I, después tarar de nuevo el vaso.

2. Cuando la balanza analítica marque ceros, agregar la primera gota de Parte II y al mismo tiempo iniciar el cronómetro. Completar la cantidad de Parte II hasta alcanzar una concentración de 0.4 a 0.6 fracción peso de Parte II.
3. Una vez transcurrido el tiempo de banco, agitar la mezcla con el cáframo (figura 3.5-1) previamente preparado con aspas de alambre de calibre grueso para asegurar un mejor mezclado.
4. Una vez transcurrido el tiempo de mezclado, agregar la cantidad de catalizador determinada por experimento. El tiempo de adición es el tiempo entre la primera y la última gota de catalizador y deberá de registrarse (figura 3.5-2).



Figura 3.5-1 Tablero de control del Cáframo

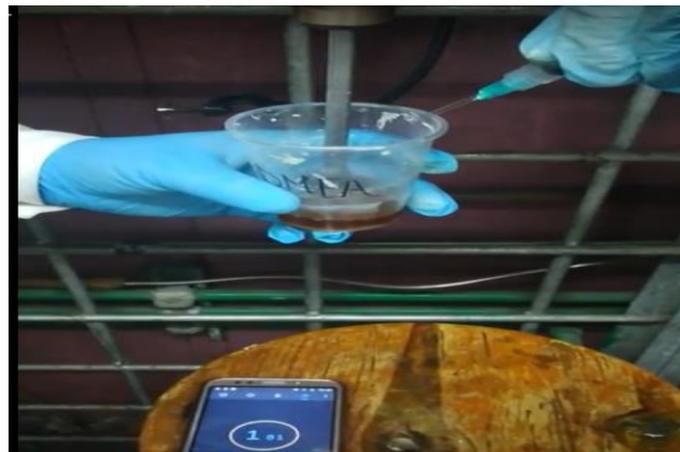


Figura 3.5-2 Aplicación del catalizador y determinación del tiempo de adición

5. Cuando la mezcla reactiva adquiera color crema, se caliente y se vuelva más viscosa, retirar el poliuretano del vaso con ayuda de una espátula y verterlo

en los moldes de silicón antes de que se endurezca. El periodo de tiempo desde que termina la adición del catalizador hasta que se retira la mezcla del vaso es *el tiempo de gelado o curado*; y el tiempo que transcurre desde que se llenan los moldes de silicón hasta que se endurecen es el *tiempo de endurecimiento*.

3.5.1 Procedimiento para experimentos del sistema sin arena variando la temperatura

Todos los experimentos variando la temperatura se realizaron con un porcentaje de resinas (base peso de arena) de 1.3 a 1.5 y una fracción peso Parte I entre 0.4 y 0.6. Otros rangos de variables utilizados fueron: tiempo de banco entre 1 y 3 minutos, tiempo de mezclado sin catalizador entre 10 y 30 segundos, un volumen de catalizador entre 0.1 y 0.3 mL, y una velocidad del agitador entre 500 y 1000 RPM.

3.5.1.1 Reacciones por debajo de la temperatura ambiente

1. Montar una cama de hielo dentro de un recipiente de plástico. Colocar las resinas de la Parte I y la Parte II dentro de recipientes debidamente cerrados para evitar el contacto con la humedad.
2. Colocar los recipientes de las Partes I y II sobre la cama de hielo, tomar la temperatura hasta que esta se encuentre entre 20 y 10 grados Celsius por debajo de la temperatura ambiente.
3. Llevar a cabo el procedimiento general para elaborar por lo menos dos corbatines que serán sometidos a las pruebas de resistencia a la tensión, procurando mantener constantes todos los parámetros de operación.

3.5.1.2 Temperatura ambiente

Llevar a cabo los experimentos a la temperatura ambiente con el procedimiento general para obtener dos corbatines para ser sometidos a las pruebas de resistencia a la tensión, procurando mantener constantes todos los parámetros de operación.

3.5.1.3 Reacciones por arriba de la temperatura ambiente

1. En dos parrillas de calentamiento colocar un vaso de precipitados de 500 mL en cada una, con una cuarta parte de agua aproximadamente y elevar la temperatura de los baños maría a 40 °C.

2. En vasos de polipropileno diferentes, colocar la cantidad suficiente de Parte I y de Parte II para realizar los experimentos, cubrir los vasos con plástico para envolver. Sumergir los vasos con resinas hasta que la línea del agua y de la resina coincidan. Cuando la Parte I esté entre 30 y 40 °C, pesar en otro vaso de polipropileno una cantidad entre 7 y 8 g de esta resina. Tomar del otro vaso de polipropileno con la Parte II la misma cantidad que de Parte I y empezar a contar el tiempo de banco de la misma forma que se detalla en el procedimiento general.
3. Una vez que se acabó de añadir la Parte II, colocar en uno de los baños maría, el vaso de polipropileno con la mezcla de resinas hasta que vuelva a alcanzar una temperatura entre 30 y 40 °C.
4. Después de que pase el tiempo de banco, completar los experimentos de acuerdo al procedimiento general para obtener 2 corbatines que serán sometidos a las pruebas de tensión.

3.5.2 Procedimiento de los experimentos del sistema sin arena variando la relación de resinas

Los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente, con un tiempo de banco entre 2 y 3 minutos, un tiempo de mezclado sin catalizador entre 20 y 30 segundos, una velocidad de agitación entre 500 y 1000 RPM; y un volumen de catalizador entre 0.1 mL y 0.3 mL. Se obtuvieron 2 corbatines de cada relación de resinas.

3.5.3 Procedimiento de los experimentos del sistema sin arena variando la humedad de las aminas

Los experimentos variando la humedad se realizan con un porcentaje de resinas entre 1 y 2 % (con respecto a un peso de 200 a 1000 g de arena) y una fracción peso de Parte I entre 0.4 y 0.6. Todos se llevaron a cabo con un tiempo de banco entre 1 y 3 minutos, con un tiempo de mezclado sin catalizador entre 10 y 30 segundos, una cantidad de catalizador entre 0.1 y 0.3 mL de amina; y una velocidad de agitación entre 500 y 1000 RPM. El procedimiento general para todos los experimentos variando la humedad consiste en los pasos listados a continuación.

1. Determinar el contenido de humedad de la amina mediante el titulador Karl Fisher (véase en el anexo A *Funcionamiento del equipo Karl Fisher*).

2. Realizar mezclas de amina con agua destilada (ir adicionando el agua a una muestra de 5 mL de amina gota por gota), de modo que se logre alcanzar los siguientes intervalos de humedad
 - 0.1-0.3 %
 - 0.5-0.7 %
 - 0.9-1.1 %
3. Depositar en viales las muestras de cada uno de los intervalos de humedad.
4. Llevar a cabo los procedimientos de acuerdo al procedimiento general para que se obtengan dos corbatines por cada intervalo de humedad.

3.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA CON ARENA

1. Sobre una balanza analítica pesar de 200 a 1000 g de arena dentro de un contenedor de metal grande, después de esto tararlo.
2. Aplicar la Parte I al tazón y contar el tiempo con un cronómetro desde que se integra la primera gota de esta resina. Agregar de 3 a 5 g de Parte I.
3. Agitar la mezcla PI/arena mediante un mezclador de paletas durante un tiempo de 1 a 3 minutos (se debe de tomar en cuenta el tiempo del cronómetro). Después de integrar los componentes de esta mezcla, retirar del mezclador para mover cuidadosamente el contenedor de la arena para distribuir uniformemente el contenido y mezclar por un minuto más. Retirar la arena que se queda adherida a las paletas del mezclador y reincorporarla al contenedor.
4. Aplicar la Parte II al contenedor de metal, registrar el tiempo que corre en el cronómetro desde la adición de la primera gota. Realizar la agitación de la mezcla dentro del contenedor al igual que en el paso 3.
5. Una vez mezclados los componentes, se llenan los cartuchos cilíndricos con la mezcla, cerrándolos correctamente procurando que embonen bien.
6. Colocar el cartucho con la arena en el soplador de amina y llevar a cabo los pasos detallados en el anexo B *Procedimiento de operación del equipo de insuflado*.
7. Retirar el herramental con el corbatín de arena en su interior. Liberar la pieza con arena aplicando una fuerza sobre el corbatín y desatornillando el mango del herramental.

8. Colocar el corbatín de arena en la máquina de ensayos de resistencia, y llevar a cabo los pasos del *procedimiento de uso de la máquina de ensayos de resistencia* en el anexo C. Registrar el tiempo que corre en el cronómetro desde que inicia la prueba de resistencia hasta que el corbatín se rompa. Registrar cada uno de los tiempos de banco, así como de las pruebas de resistencia de cada uno de los corbatines y regresar el cronómetro a ceros cuando todos los corbatines de una corrida se hallan roto en la máquina de ensayos de resistencia.
9. Para cambiar la temperatura de la amina, la modalidad de la purga y el enjuague del aire de purga ver el anexo D *Procedimiento operacional del vaporizador de amina*.

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE GC/MS DE LAS RESINAS PARTE I Y PARTE II

Se realizaron pruebas de cromatografía de gases (GC/MS) a las resinas Parte I y II para conocer su composición y distribución de pesos moleculares. Los resultados de estas pruebas se utilizaron para determinar el peso molecular inicial en el cálculo de los parámetros cinéticos.

4.1.1 Distribución de pesos moleculares de la Parte I

La figura 4.1-1 es el cromatograma GC/MS de la Parte I, en él se señala las estructuras moleculares que dieron lugar a los picos. El componente activo de esta resina es el fenol y se detectó con un tiempo de retención de 1.953 minutos, además, se detectaron varios compuestos que tienen la función de solvente, tal es el caso de compuestos aromáticos, diésteres y ésteres de ácidos grasos. El objetivo de este cromatograma es determinar la composición de la Parte I, así como el peso molecular promedio de esta resina; los datos obtenidos de este análisis se usaron en la determinación de los parámetros cinéticos de la síntesis de poliuretano.

El área bajo los picos y los pesos moleculares de los compuestos detectados en el cromatograma 4.1-1 aparecen en la tabla E.1 del anexo E, mediante los cuales se calcularon \bar{M}_n , \bar{M}_w y PDI , de acuerdo a las ecuaciones:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum \%_i PM_i}{100 \%} \dots (Ec. 4.1 - 1)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum \%_i PM_i^2}{\sum \%_i PM_i} \dots (Ec. 4.1 - 2)$$

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \dots (Ec. 4.1 - 3)$$

Se obtuvieron como resultados: $\bar{M}_n = 183.9$, $\bar{M}_w = 221.0$ y $PDI = 1.20$; además de un porcentaje mol de fenol de 10.13 %.

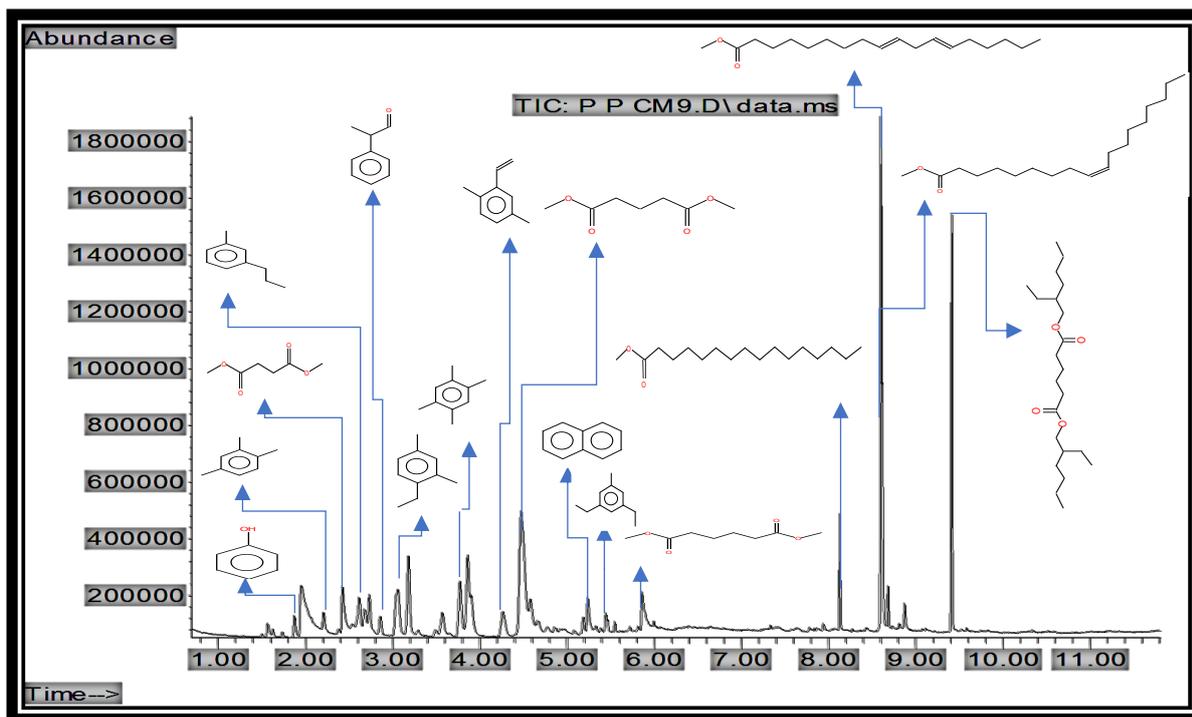


Figura 4.1-1 Cromatograma GC/MS de la Parte I

4.1.2 Distribución de pesos moleculares de la Parte II

El cromatograma de la figura 4.1-2 corresponde a la Parte II y en él se señalan los compuestos detectados. En este caso el componente activo es el MDI, el cual tuvo tiempos de retención de 5.843 y 6.217 minutos. El MDI está presente en la Parte II en un 42.54 %mol. Con los datos de la tabla E.2 del anexo E y las ecuaciones 4.1.1-3, se encontró los valores: $\bar{M}_n = 226.0$, $\bar{M}_w = 244.3$ y $PDI = 1.08$.

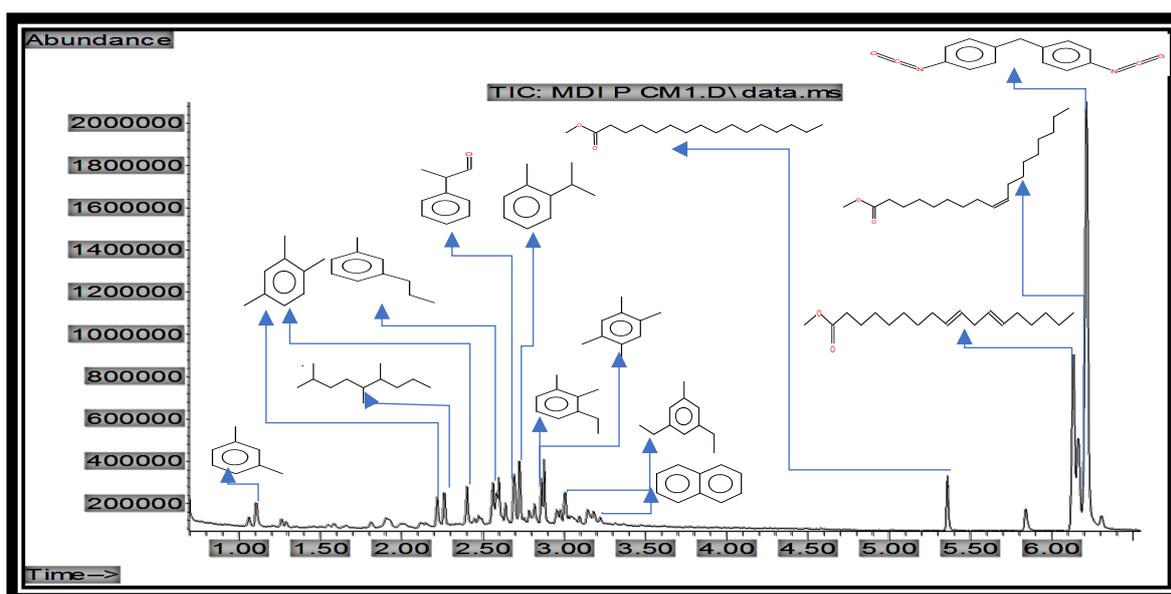


Figura 4.1-2: Cromatograma GC/MS de la Parte II

4.1.3 Distribución de peso molecular en la mezcla de resinas

Una vez que se determinó el \bar{M}_n de las dos resinas se estimó la distribución de peso molecular de la mezcla que se usó en los experimentos de cinética (masas iguales de Parte I y Parte II). Las fracciones molares de la Parte I y la Parte II se determinaron de acuerdo a la ecuación:

$$X_{PI,PII} = \frac{(W_{(PI,PII)})/(\bar{M}_{n(PI,PII)})}{\left(\frac{(W_{(PI)})}{(\bar{M}_{n(PI)})}\right) + \left(\frac{(W_{(PII)})}{(\bar{M}_{n(PII)})}\right)} \dots (Ec. 4.1 - 4)$$

Donde $W_{(PI,PII)}$ es la masa de Parte I (PI) o de Parte II (PII). Para una mezcla de masas iguales de Parte I y Parte II (relación 50/50) se obtiene:

$$X_{PI,PII} = \frac{(1)/(\bar{M}_{n(PI,PII)})}{\left(\frac{(1)}{(\bar{M}_{n(PI)})}\right) + \left(\frac{(1)}{(\bar{M}_{n(PII)})}\right)} \dots (Ec. 4.1 - 5)$$

De acuerdo a los pesos moleculares promedio \bar{M}_n de las resinas las fracciones molares de las resinas para una mezcla de masas iguales es: $X_{PI}=0.552$ y $X_{PII}=0.448$. Para calcular la distribución de pesos moleculares de la mezcla, se multiplicaron las fracciones molares por sus correspondientes % de área de la tabla E.1 y E.2 del anexo E, y se usaron las ecuaciones 4.1-1, 2 y 3. Se obtuvieron los siguientes valores para la mezcla: $\bar{M}_n= 202.6$, $\bar{M}_w= 232.6$ y $PDI=1.14$. También se calcularon los porcentajes mol de los compuestos activos y se obtuvieron como resultados 5.59 % mol de fenol y 19.07 %mol de MDI. El porcentaje mol de solvente es 75.40 %, mientras que los componentes activos representan 24.60 %mol. El peso molecular promedio de los reactivos y por lo tanto el peso molecular del monómero $\bar{M}_{n=1}$ se calculó en un valor de 214.759, mientras que el peso molecular de los solventes se calculó en un valor de 199.093.

4.2 RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA GPC DEL POLIURETANO OBTENIDO CON DIFERENTES AMINAS

Se realizaron pruebas de cromatografía GPC con el poliuretano obtenido con DMEA y otras aminas, para conocer el efecto del tipo de catalizador en los pesos moleculares. Los resultados se muestran en la figura 4.2-1 y en la tabla 4.2-1.

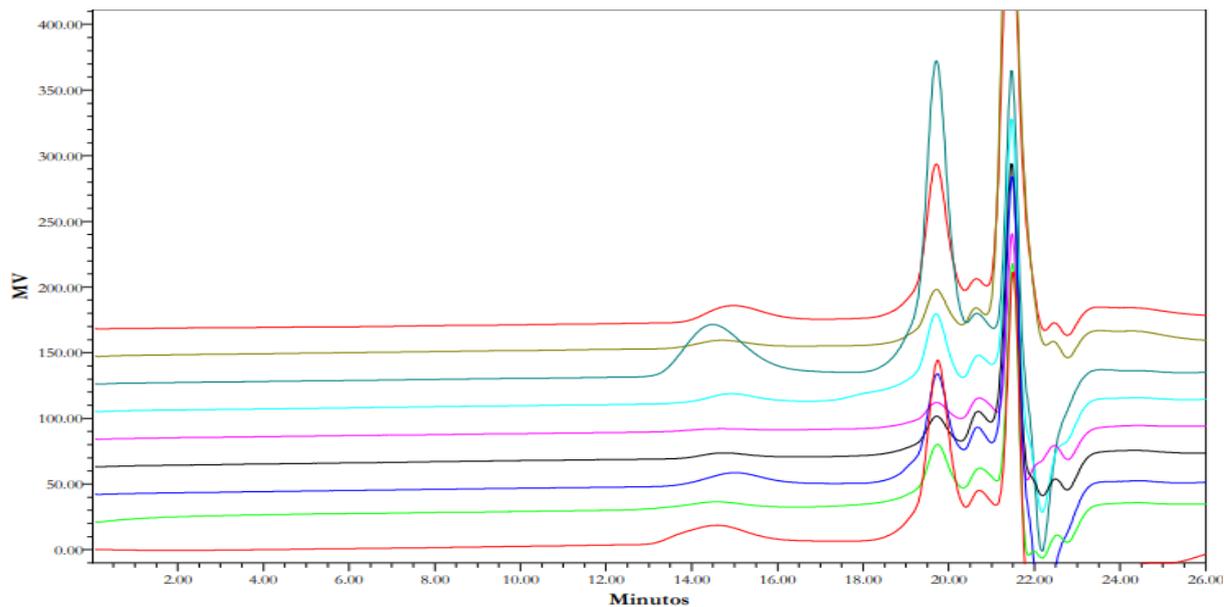


Figura 4.2-1 Cromatograma GPC para muestras de poliuretano obtenidas con diferentes aminas

Tabla 4.2-1 Tabla descriptiva del cromatograma GPC

MUESTRA	Pico	M _n	M _w	PDI	%Área
DMEA	1	147781	243781	1.650	24.65
	2	882	1009	1.144	71.05
	3	172	182	1.058	04.30
catalizador Petramin 1	1	163802	279907	1.709	24.30
	2	906	1033	1.140	61.06
	3	169	182	1.077	14.63
catalizador Petramin 2	1	92180	142147	1.542	27.83
	2	910	1024	1.126	64.27
	3	189	198	1.046	07.90
catalizador Petramin 3	1	121249	161881	1.335	23.17
	2	949	1074	1.132	55.20
	3	194	204	1.050	21.63
V-402	1	142835	213959	1.498	16.27
	2	950	1077	1.133	50.15
	3	170	185	1.085	33.57
V-405	1	110738	148917	1.345	21.11
	2	7948	8156	1.026	00.46
	3	955	1097	1.149	68.95
	4	189	200	1.055	09.48
INOX	1	133646	220334	1.649	33.49
	2	920	1064	1.156	65.07
	3	185	194	1.046	01.44
DMEA*	1	132915	180308	1.357	27.66
	2	935	1057	1.130	65.02
	3	216	222	1.028	07.33
catalizador Petramin 3*	1	96293	131657	1.367	22.51
	2	927	1060	1.144	75.49
	3	206	211	1.026	02.00

En la mayoría de las muestras de poliuretano se obtuvieron 3 picos, cada uno representa una fase, y a su vez una etapa de polimerización diferente. El pico 1 de cada muestra pertenece a la matriz entrecruzada o fase vítrea de poliuretano la cual alberga dentro de sí a las otras dos fases. El pico 2 corresponde a las cadenas de poliuretano que no alcanzaron el largo suficiente para entrecruzarse y por ende se espera que sea un líquido viscoelástico. El pico 3 de cada muestra corresponde a

las moléculas de solvente que quedaron atrapadas dentro de la fase gel, se puede afirmar esto debido a que el peso molecular promedio en número y peso son menores que el \bar{M}_n de la relación peso de resinas 50/50, como consecuencia se espera que esta fase sea un líquido menos viscoso que el pico 2, inmiscible a este y a la fase móvil para la prueba de cromatografía (THF en este caso).

El poliuretano obtenido en todas las pruebas fue obtenido con una mezcla de resinas 50/50 peso, con la misma velocidad de agitación (500 a 1000 RPM) y con la misma cantidad de catalizador (0.1 a 0.3 mL), por lo tanto, se puede deducir lo siguiente:

- Las muestras de poliuretano con el mayor peso molecular en el pico 1 son las que alcanzaron un mayor grado de conversión p y de polimerización GP , esto quiere decir que el catalizador Petramin 1, la DMEA y el catalizador V-402 son las aminas más reactivas, por otro lado, el catalizador V-405, el catalizador Petramin 2 y el catalizador Petramin 3 son las menos reactivas. Los promedios en los picos 1 son: $\bar{M}_n=115405$, $\bar{M}_w=175792$ y $PDI=1.4591$. Si se considera que $\bar{M}_{n=1}=214.759$ (para una relación 50/50), $p=0.9981$, $GP=537.37$.
- Los valores de los picos 2 son menos dispersos que en los picos 1. Los promedios son: $\bar{M}_n=926$, $\bar{M}_w=1055$ y $PDI=1.3933$. Si se considera que $\bar{M}_{n0}=214.759$ (para una relación 50/50), $p=0.7680$, $GP=4.3118$. Se asoció el pico 2 con la distribución del peso molecular del poliuretano que no alcanzó el entrecruzamiento, por lo tanto, está relacionado con la etapa de crecimiento molecular y ciclización. A pesar de que la DMEA tuvo el 2° mayor \bar{M}_n y \bar{M}_w en el pico 1 tuvo el menor peso molecular en el pico 2, esto les da desventaja con respecto a catalizadores como el catalizador V-402, el catalizador V-405 y el catalizador Petramin 3, ya que un peso molecular bajo en el pico 2 es un indicativo de que el catalizador favorece enlaces más ligeros y débiles antes del entrecruzamiento.
- El pico 3, a pesar de que representa el peso molecular del solvente remanente en los intersticios de la fase gel, puede ser usado como una medida de la densidad de entrecruzamiento, ya que la fase gel alberga las moléculas del solvente más pequeñas y una vez llenos los poros se excluyen los compuestos más pesados. De acuerdo a lo anterior, las especies

presentes en el solvente como el adipato de bis (2-hexilo), los metil ésteres de ácidos grasos y cierta cantidad de MDI se separaron de la fase gel una vez que esta se formó, por lo tanto, tuvieron la función de lubricantes para retirar los moldes; de esta manera, las muestras de poliuretano con los picos 3 de menor peso molecular son más entrecruzados. Los promedios de los picos 3 son: $\bar{M}_n=187.8$, $\bar{M}_w=197.55$ y $PDI=1.0535$, y de acuerdo a estos valores, el catalizador Petramin 1, la DMEA y el catalizador V-402 dan como resultado un poliuretano más entrecruzado.

Ya que la polidispersidad indica que tan homogénea es la fase en cuestión, una menor polidispersidad indica que la concentración de moléculas con un peso molecular más bajo que \bar{M}_n de dicha fase es menor y, por lo tanto, la densidad y la dureza aumentan. Por ejemplo, la DMEA a pesar de tener un \bar{M}_n en el pico 1 de 147781, tiene una polidispersidad de 1.64961, esto significa que en esa fase puede haber moléculas de mucho menor peso molecular como se muestra en las figuras 4.2-2 y 4.2-3. Si se divide el área bajo la curva de mayor espesor de la gráfica $W_0 w_{n-mero}$ vs n -repeticiones entre el área bajo la curva de mayor espesor de la gráfica $N_0 x_{n-mero}$ vs n -repeticiones se obtiene un valor de 1.64961, gráficamente esto representa la ecuación 4.2-1.

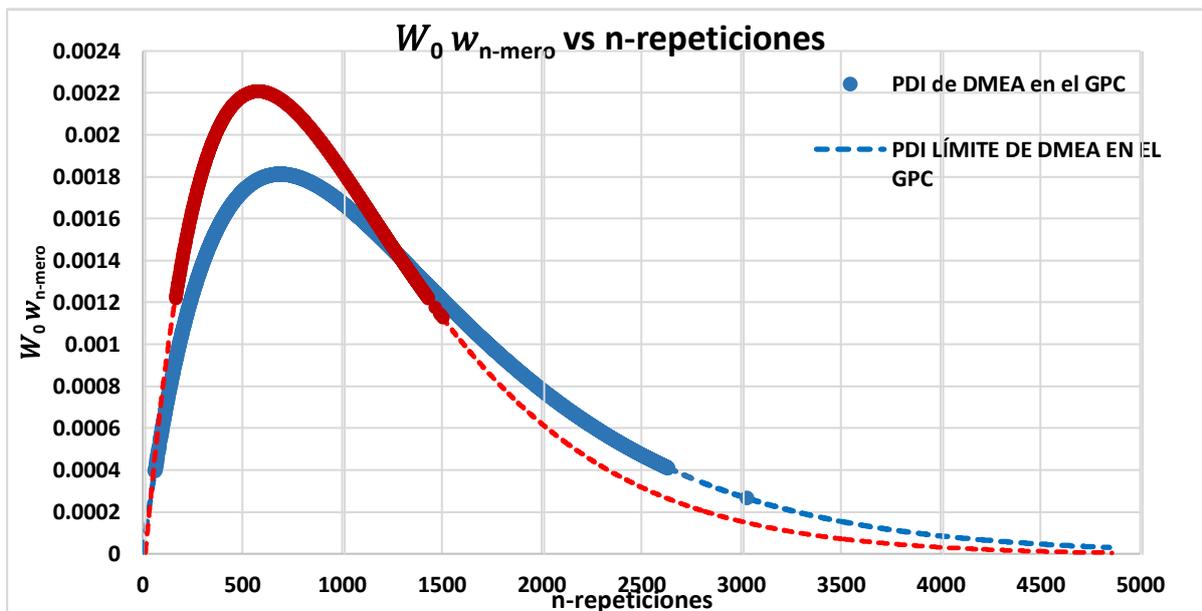


Figura 4.2-2 Distribución de masa de las moléculas n -méricas para el poliuretano obtenido con DMEA en el cromatograma GPC

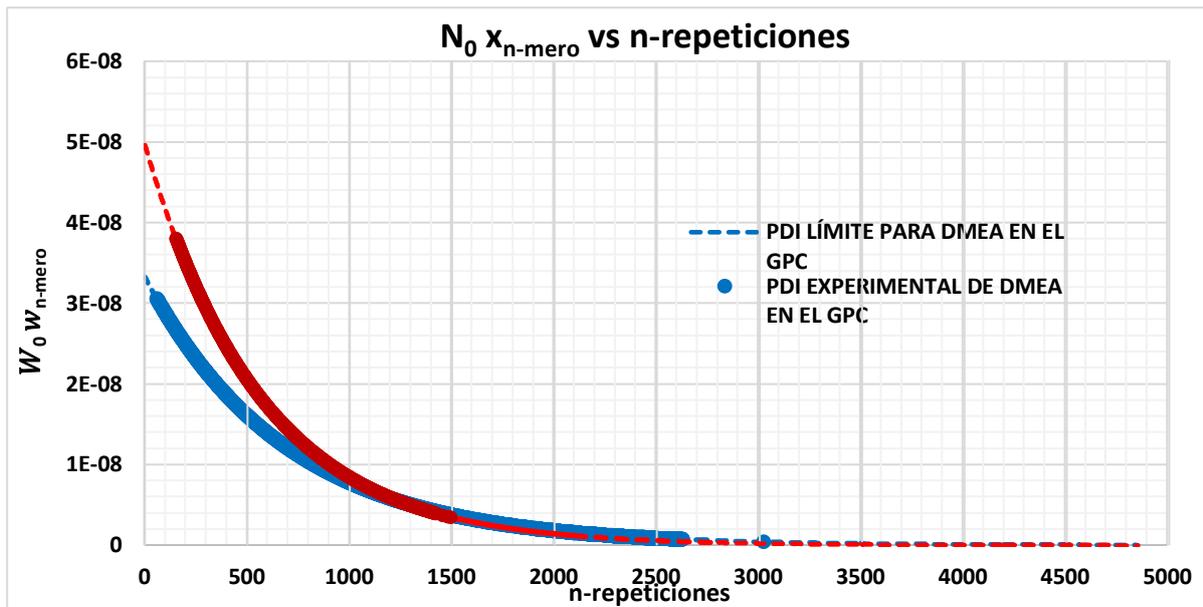


Figura 4.2-3 Distribución molar de las moléculas n -éricas para el poliuretano obtenido con DMEA en el cromatograma GPC

$$PDI = \frac{\sum((w_{n-mero})(PM_i))}{\sum((x_{n-mero})(PM_i))} \dots (Ec. 4.2 - 1)$$

Las partes discontinuas de las curvas son las cadenas que no están en la distribución, de modo que se cumplan los datos para la DMEA en la tabla 4.2-1. El criterio para suponer que las distribuciones de fracción molar y de masa más precisas para la DMEA de la tabla 4.2-1 son las que se muestra en las figuras 4.2-2 y 4.2-3 es el hecho de que, como las fracciones mol y masa son en este caso también probabilidades, la curva de $W_0 w_{n-mero}$ vs n -repeticiones es vista como una campana gaussiana, en cuyo máximo ($z=0$) el valor del peso molecular no es otro que 147781. De igual manera, pero en color rojo se graficó la distribución para los resultados con el catalizador Petramin 3 que a pesar de tener como resultado menores pesos moleculares en el GPC tuvo una mayor cantidad tanto de moles como de masa de mayor tamaño que la DMEA, esto debido a una menor polidispersidad. De acuerdo a lo anterior, se espera que la DMEA dé como resultado un poliuretano flexible, al igual que con los catalizadores Petramin 1 e INOX, con la desventaja de que a diferencia de estos tendrá una baja resistencia a la tensión debido al bajo peso molecular de los puntos de ramificación de acuerdo al pico 2; por el contrario, con los catalizadores Petramin 3, V-402 y V-405 se espera que den como resultado un poliuretano más duro, además, teniendo en cuenta que el peso

molecular del poliuretano con catalizador Petramin 3 es relativamente alto con respecto a su PDI, se espera que tenga una resistencia a la tensión alta.

El porcentaje área de los diferentes picos en el cromatograma GPC indica la porción de esa fase con respecto a la muestra, esto quiere decir que las muestras que tienen el % área más grande en los picos de mayor peso molecular se espera que sean más resistentes como es el caso de los catalizadores Petramin 3 e INOX, mientras que en el caso de la DMEA se espera que la resistencia a la tensión de su poliuretano sea mediana con respecto a las demás aminas.

Ya que se conocen los pesos moleculares para la relación peso 50/50, se puede deducir p y GP para cada pico del cromatograma. Se encontró una relación muy precisa (con un valor de R cercano a 1) entre el grado de conversión de los picos intermedios y los picos con mayor peso molecular. Si se denota como π al cociente p_{pico2}/p_{pico1} la relación entre p_{pico2} y π es casi una recta como se muestra en la figura 4.2-4. Esta relación puede resultar útil para estimar los pesos moleculares de la fase gel si se conoce el valor de p en el punto de gelado en los experimentos de cinética con una alta precisión respaldada en los resultados del GPC siempre y cuando se use la relación peso de resinas 50/50.

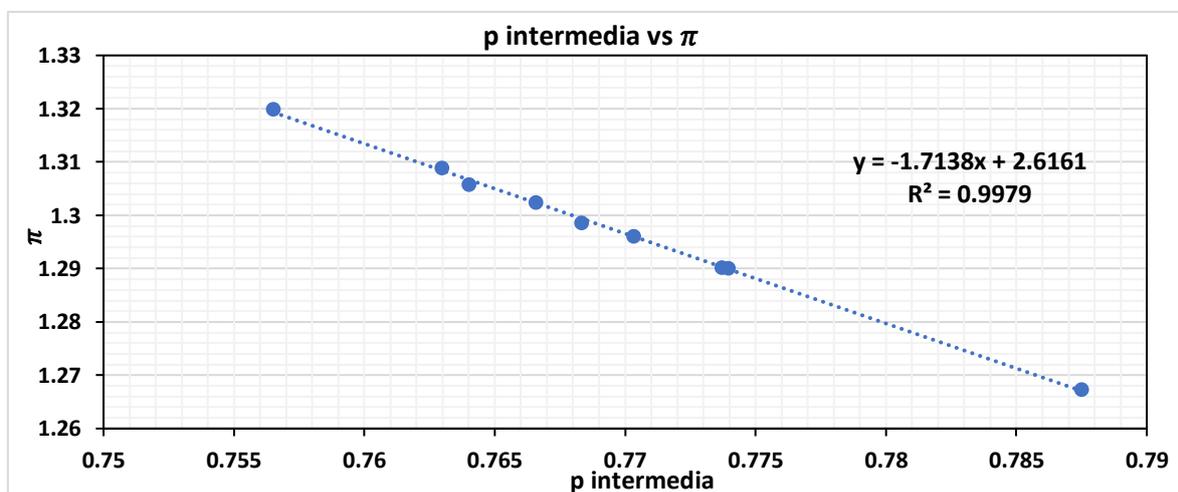


Figura 4.2-4 Relación entre la relación π y p de los picos 2

4.3 PRUEBAS CINÉTICAS DEL SISTEMA COLDBOX SIN ARENA

Se hicieron una serie de experimentos en los que se tomó la temperatura a diferentes intervalos de tiempo y con diferente cantidad de amina en la síntesis de poliuretano. Con los datos obtenidos se realizó la gráfica de T vs t de la figura 4.3-1.

La relación peso de resinas que se usó en todas las pruebas cinéticas fue 50/50 y una masa total de la mezcla de estas de 13 g.

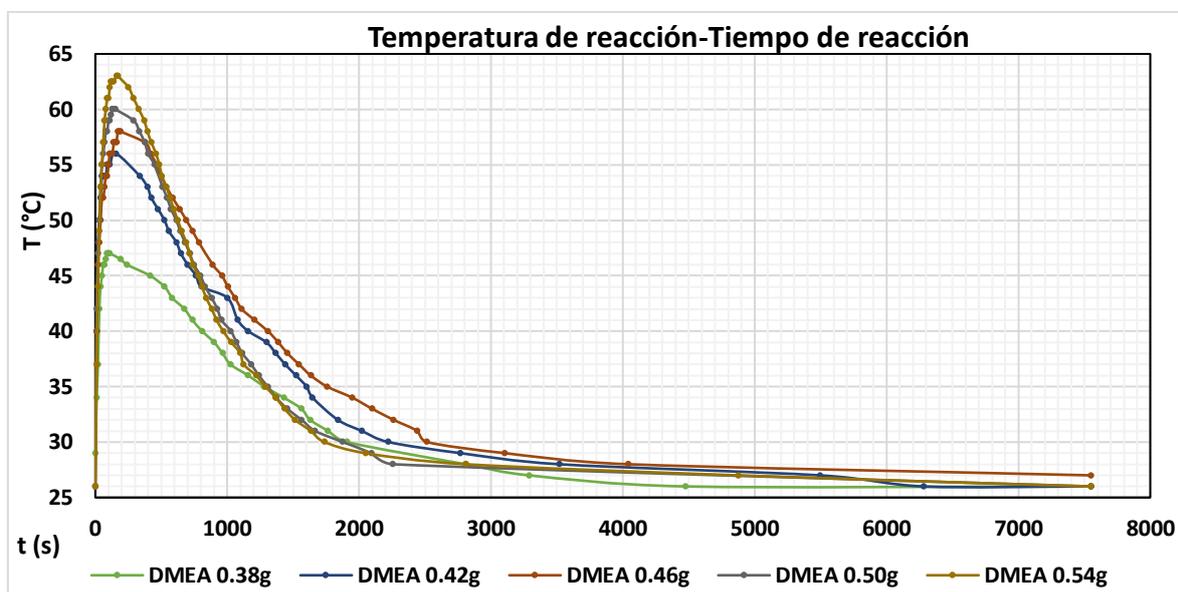


Figura 4.3-1 T vs t para cada cantidad de DMEA en la síntesis de poliuretano

Se le denominó *endurecimiento aparente* al punto donde la viscosidad de la mezcla líquida de resinas aumenta considerablemente, el cual se asoció con la fase de transición viscosa, por otro lado, el pico de cada curva se asoció con el final de reacción o máximo grado de conversión. Otro fenómeno que se observó durante las pruebas fue que el *endurecimiento total (vitrificación)* del poliuretano se dio antes de terminar la reacción solo en el experimento con 0.54 g, lo que indica que solo en una prueba se obtuvo poliuretano termofijo. En la tabla 4.3-1 se muestran los tiempos y las temperaturas en el endurecimiento aparente, endurecimiento total y el final de reacción de cada experimento. Para calcular k' en cada experimento se estableció que en el endurecimiento aparente el peso molecular promedio en número supera el peso molecular promedio peso inicial de la mezcla de resinas 50/50 ($\bar{M}_{n(t)} \geq \bar{M}_{w(t=0)}$) de modo que se supera el peso molecular en la transición de viscosidad, por lo tanto, en el endurecimiento aparente: $\bar{M}_{n(t)}=232.6$, $GP=2.083$.

Tabla 4.3-1 Endurecimiento aparente, endurecimiento total y final de reacción de cada experimento

DMEA	ENDURECIMIENTO APARENTE		ENDURECIMIENTO TOTAL		FINAL DE LA REACCIÓN	
	(g)	(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)
0.54 (Tendurecible)	10	37	105	61.5	160	63
0.50 (Tplástico)	(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)	(°C)
	25	39.5	190	59.7	130	60
0.46 (Tplástico)	(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)	(°C)
	50	51	1830	34.6	170	58
0.42 (Tplástico)	(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)	(°C)
	60	54	3280	28.3	157	56
0.38 (Tplástico)	(s)	(°C)	(s)	(°C)	(s)	(°C)
	415	45	4475	26	90	47

4.3.1 Cálculo de la energía de activación y el factor de frecuencia

De acuerdo a la ecuación cinética de polimerización catalizada, y suponiendo que la concentración de la DMEA permanece constante hasta la transición de viscosidad, los resultados cinéticos de cada experimento con la DMEA se graficaron en la figura 4.3-2, donde cada pendiente es k' ; estos resultados se obtuvieron sin tomar en cuenta los ajustes por temperatura. No se puede precisar k' para la cinética con 0.38 g de DMEA, ya que el endurecimiento aparente se llevó a cabo después de terminar la reacción, de modo que esta prueba no alcanzó la transición de viscosidad; para estimar la velocidad de reacción en dicha prueba se utilizó la gráfica k' vs g de DMEA en la figura 4.3-3, dando como resultado un valor de 0.00721985.

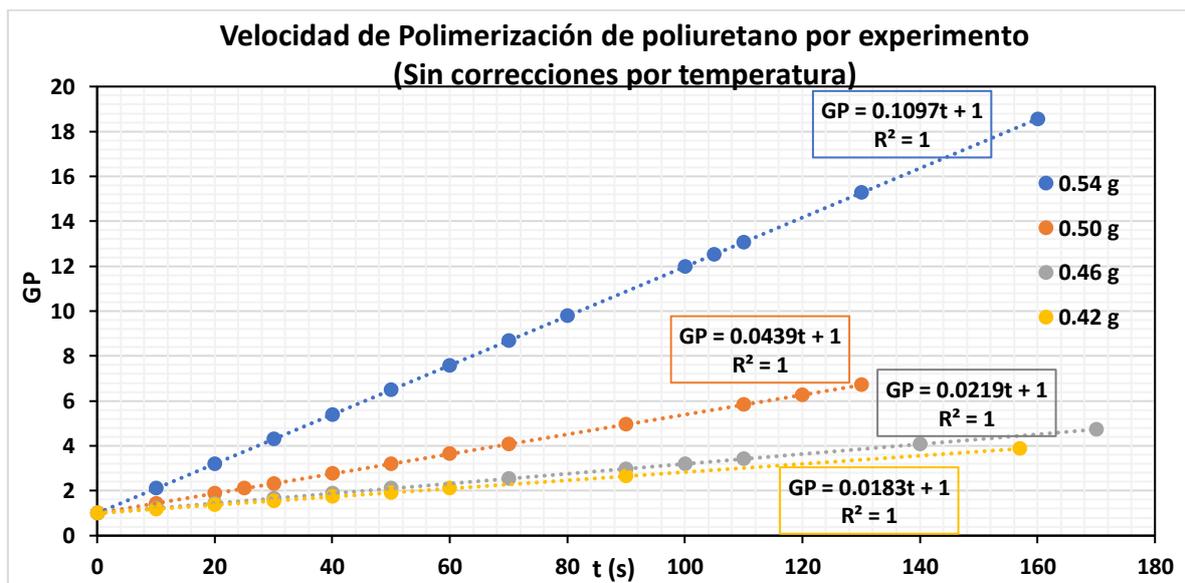


Figura 4.3-2 Cinéticas de polimerización con concentración de DMEA constante

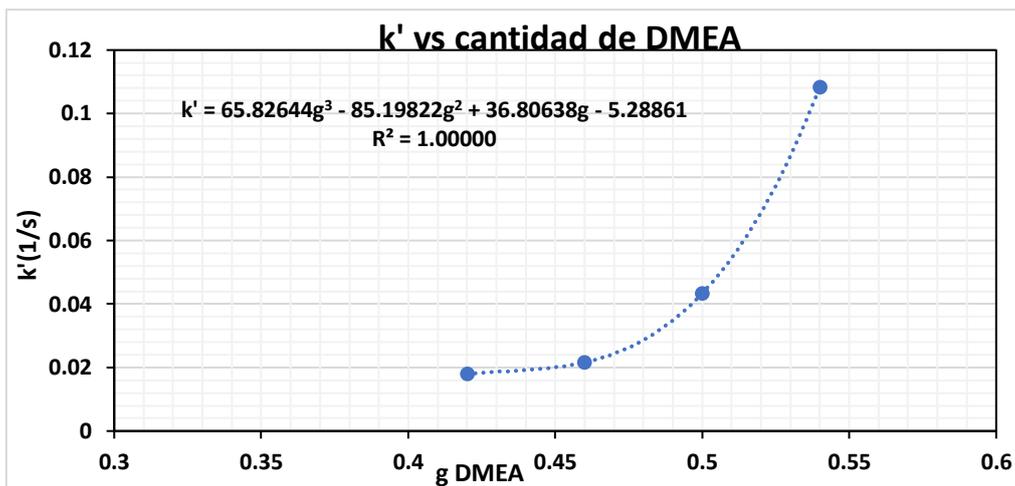


Figura 4.3-3 k' vs cantidad de DMEA

La energía de activación se obtuvo al ajustar en una recta los datos de temperatura y k' de endurecimiento aparente de todas las pruebas con excepción de la prueba con 0.38 g, esto debido a que no se obtuvo con el mismo grado de conversión, de modo que se estimó una temperatura de transición para este experimento de la misma forma que k' , dando como resultado 335.15 K. La regresión lineal para la obtención de la energía de activación se muestra en la figura 4.3-4 y se obtuvo un valor de E de 94.25 kJ/mol.

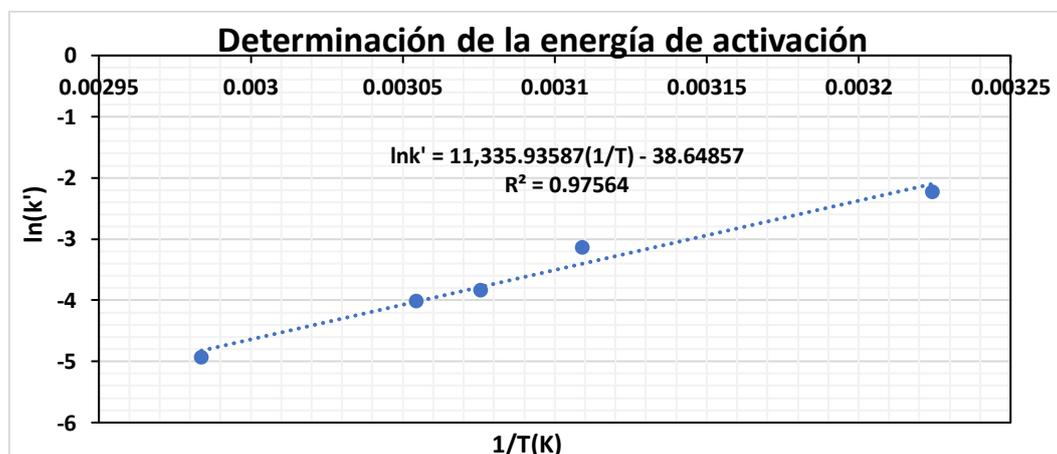


Figura 4.3-4 Determinación de la energía de activación y el factor de frecuencia

4.3.2 Correcciones por temperatura

Para ajustar las cinéticas de polimerización por temperatura, se calculó el factor de frecuencia de cada experimento (A_0) y de esta forma obtener las funciones $k'(T)$ que describen el comportamiento de la velocidad de reacción con respecto a la

temperatura para cada experimento como se muestra en la figura 4.3-5. Para obtener los valores de GP y p por el método integral o acumulativo de cada experimento, k' debe ser expresada como una función de t , de modo que, el área bajo la curva de dicha función sea igual a GP de acuerdo a la ecuación 4.3-1, donde i es el número de intervalos, Δt_i es el intervalo de tiempo y \bar{t}_i es el tiempo promedio de cada intervalo en caso de que se lleve a cabo una aproximación por sumatoria haciendo que i sea grande; o bien, una integración si se obtiene la función $k'(t)$ con un polinomio interpolador y se conoce el valor de GP en un tiempo de referencia t_0 .

$$si \Delta GP = \Delta t * k'(\bar{t}), \Delta GP = \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_{i=1} \Delta t_i * k'(\bar{t}_i), \Delta GP = \int_{t_0}^t k'(t) dt \dots (Ec. 4.3 - 1)$$

Para obtener $k'(t)$ se relacionó cada valor de k' con el lapso de tiempo en el que se alcanzó la temperatura para obtener dicha velocidad de reacción, con lo que se obtuvieron las curvas de $k'(t)$ para cada cantidad de DMEA en la figura 4.3-6, en este caso no se obtuvo la recta de 0.38 g de DMEA porque a diferencia de los demás experimentos no se obtuvo el valor de referencia GP (*de transición*) = 2.083. Ya que las curvas de la figura 4.3-6 no tienen un comportamiento polinómico, sino asintótico, se dividieron en intervalos de 10 s y cada una de las secciones se ajustó con un polinomio de grado 3. El tiempo de referencia en cada experimento t_0 es aquel en el que se alcanzó GP (*de transición*)=2.083, es decir, cuando se alcanzó el endurecimiento aparente.

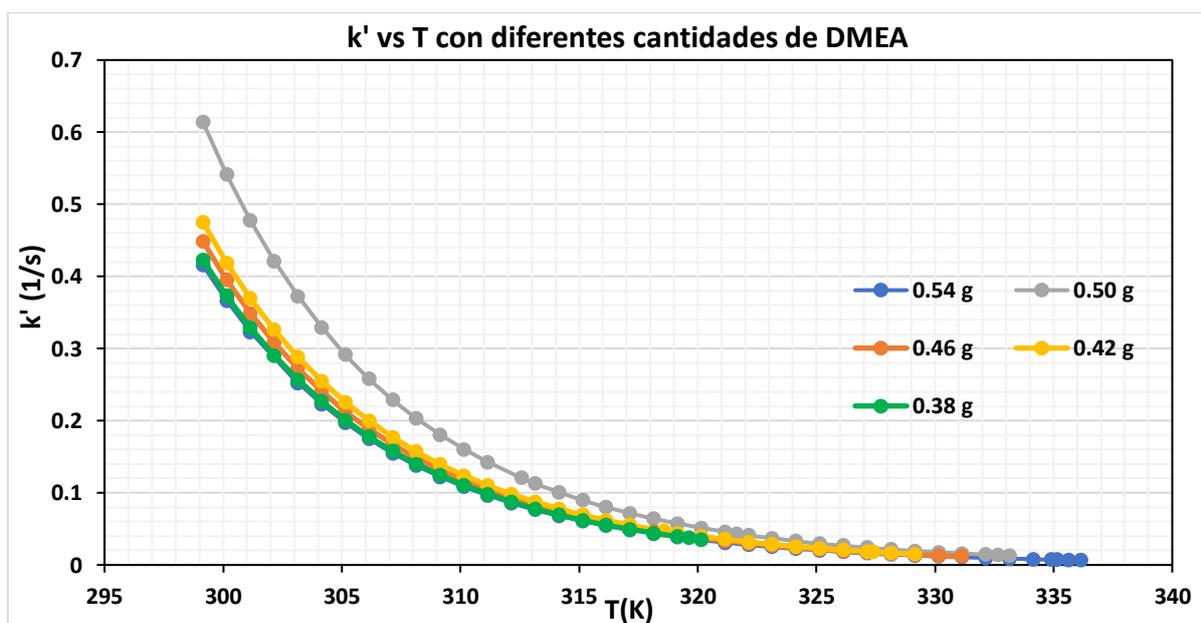


Figura 4.3-5 Velocidad de reacción con respecto a la temperatura en las pruebas experimentales

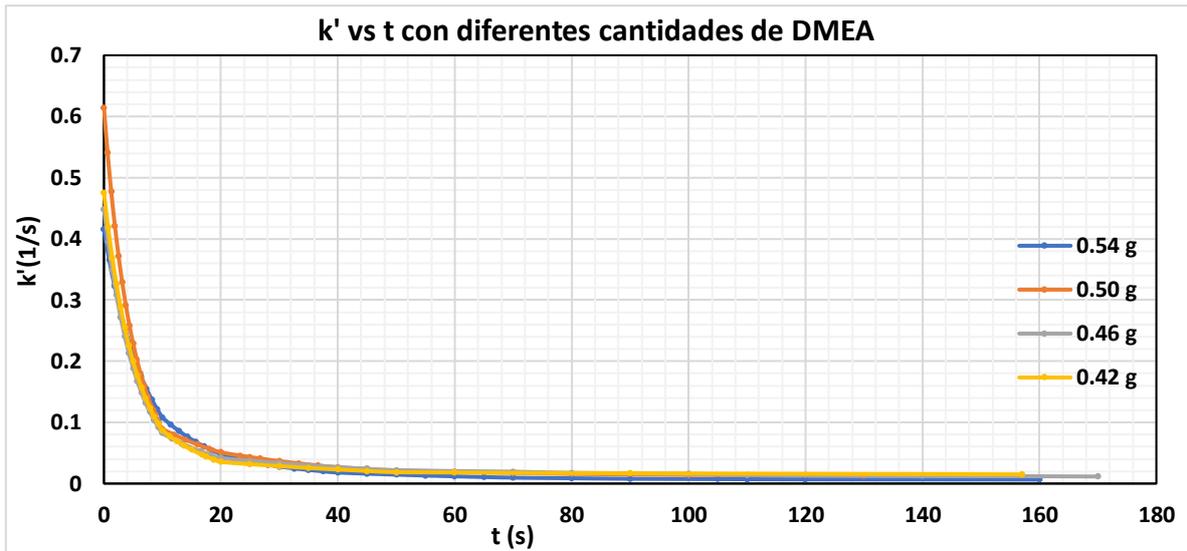


Figura 4.3-6 Velocidad de reacción con respecto al tiempo en los experimentos de cinética

Mediante polinomios de interpolación se obtuvo GP en cada tiempo t por el método acumulativo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$GP_{(t)} = GP_{(t=0)} - \Delta GP \text{ para } t < t_0, GP_{(t)} = GP_{(t_0)} + \Delta GP \text{ para } t > t_0 \dots (\text{Ec. 4.3 - 2})$$

En la figura 4.3-7, se describe el grado de polimerización de cada experimento con correcciones por temperatura. A diferencia de la figura 4.3-2 las reacciones no inician en $t = 0$, esto se debe a que, si se aplica las ecuaciones 4.3-1 y 2 en intervalos de temperatura y tiempo cercanos a cero, GP tiene valores menores a 1 por lo que \bar{M}_n es menor que en el inicio; esto puede explicarse debido a que, la difusión del catalizador a través de la solución es el paso controlante y por lo tanto la reacción comienza hasta que la concentración de DMEA en todo el sistema alcanza algún valor crítico; por esta razón solo el experimento con 0.54 g de DMEA comenzó a reaccionar casi inmediatamente. También se puede deducir que, para contrarrestar la baja difusión de la amina es necesario aumentar la velocidad de agitación, de esta manera se reduce la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción.

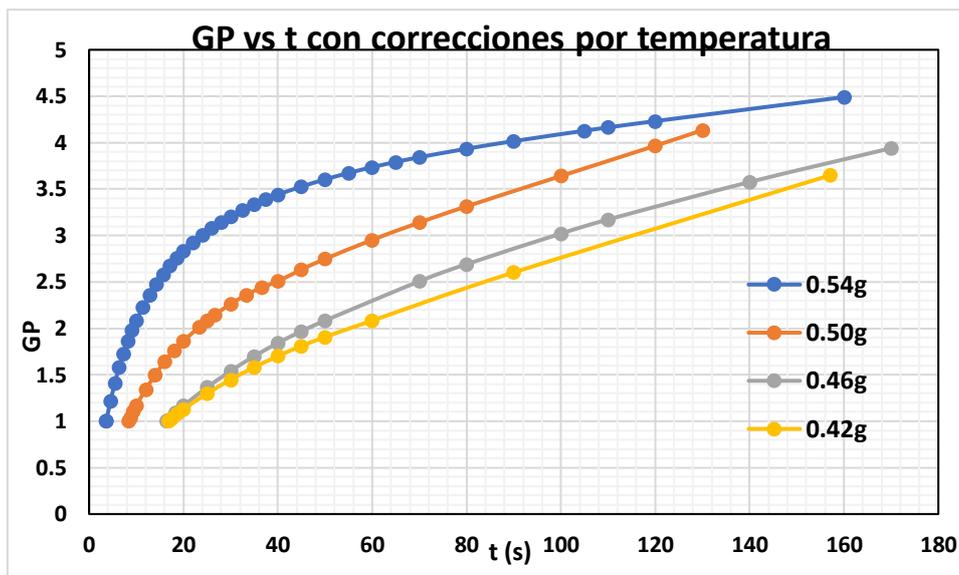


Figura 4.3-7 Grado de polimerización con respecto al tiempo por método acumulativo

4.3.3 Pesos moleculares

Uno de los motivos por los que se consideró que, los valores de p y GP en los picos 2 del cromatograma GPC son el grado de conversión y de polimerización respectivamente que alcanza el poliuretano antes del gelado, es debido a que los máximos grados de polimerización en las pruebas cinéticas son muy similares a los picos intermedios del cromatograma, sobre todo al de la muestra de DMEA ($p_{pico2}=0.7565$). De acuerdo a lo anterior se estimaron los pesos moleculares al final de cada prueba, tanto para la fase en transición como la fase gel, estos se presentan en la tabla 4.3-2.

Tabla 4.3-2 Pesos moleculares estimados para antes y después del punto de gelado

Cantidad de DMEA	p final	GP final	\bar{M}_n final	p fase gel	n fase gel	\bar{M}_n gel
0.54 g	0.7773	4.49037	964.3	0.9980	608.75	108716
0.50 g	0.7581	4.13418	887.9	0.9983	543.74	127684
0.46 g	0.7462	3.9401	846.2	0.9979	445.17	100599
0.42 g	0.7264	3.6544	783.3	0.9960	251.97	53260
0.38 g	-	-	-	-	-	-

Valores como el peso molecular en peso y la polidispersidad en la fase gel no se pueden estimar, debido a que no se obtuvo una correlación precisa para estas variables en el GPC, pero, asumiendo que la polidispersidad debe de ser más alta que en las muestras del cromatograma y que el límite de polidispersidad es $1+p$, se puede deducir que el valor de \bar{M}_w gel para cualquier prueba es del 65 al 99 % mayor

que $\bar{M}_{n\ gel}$, ya que la velocidad de agitación para estos experimentos fue menor. Por otro lado, el $\bar{M}_{w\ final}$ es más preciso estimar debido a que la desviación de la polidispersidad de los picos 2 en cromatograma tiene una desviación menor ($\delta=0.00993$) se puede deducir que el $\bar{M}_{w\ final}$ tiene un valor entre 15 y 33 % mayor que el $\bar{M}_{n\ final}$.

4.3.4 Endurecimiento total de las muestras

El endurecimiento total se estableció como el cambio de la flexibilidad del poliuretano, ya sea por el enfriamiento del material o por el crecimiento del peso molecular. La figura 4.3-8 es un diagrama $T-M_n$ en el cual se aprecian tres límites: representados con una línea azul discontinua la función de ajuste de las temperaturas finales de cada reacción, con línea roja discontinua la temperatura de endurecimiento total en los experimentos y con línea negra discontinua las temperaturas de endurecimiento total de los experimentos. La línea de endurecimiento total tiene comportamientos diferentes antes y después de la línea de temperatura final de reacción, quiere decir que, a partir de cierto peso molecular, ocurre el cambio de termoplástico a termofijo y por ende, no ocurrirán cambios físicos y mecánicos debido al cambio de temperatura, este peso molecular \bar{M}_g (de gelado) se estima en 888 para un poliuretano producido con una relación de resinas 50/50, muy cercano al peso molecular de la muestra producida con DMEA mostrado en los picos 2 del cromatograma GPC. Para pesos moleculares menores a 888, la temperatura del polímero debe de disminuir de modo que se rebase la línea de endurecimiento total o de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea es una propiedad que depende del peso molecular, de modo que debe de estar relacionada a la línea roja discontinua de la figura 4.3-8, pero debido a que no se ajusta al modelo linealizado de Flory-Fox no se definió como tal para el sistema; una de las posibles causas de este comportamiento se debe a la gran variedad de moléculas presentes en el polímero, tanto de tamaño como de naturaleza, de modo que es necesario obtener la T_g mediante calorimetría diferencial de barrido. Ya que para una cantidad de catalizador entre 0.46 y 0.54 g la diferencia entre la temperatura de final de reacción y la temperatura de endurecimiento es muy baja, se puede deducir que la cantidad mínima de DMEA para alcanzar el estado termofijo en porcentaje peso/peso con respecto a la resina tiene un valor entre 3.7 y 4 % aproximadamente.

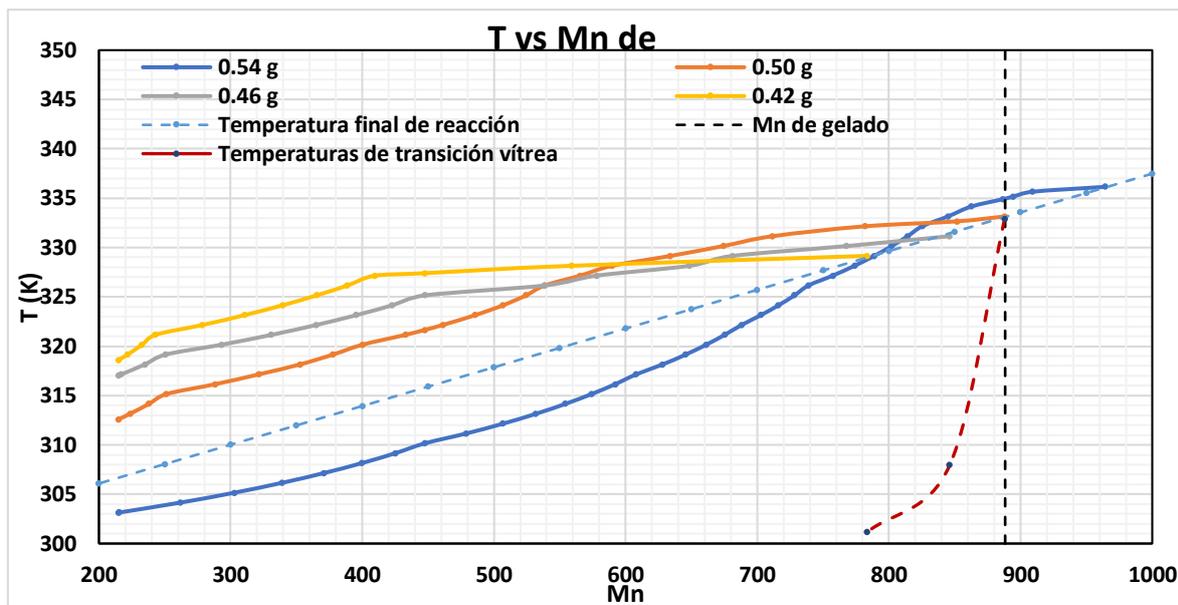


Figura 4.3-8 Diagrama T vs M_n para las pruebas de cinética

4.3.5 Comparación de resultados con otras aminas terciarias

Los resultados de los experimentos cinéticos con la DMEA como catalizador se compararon con otras tres aminas: catalizador Petramin 1, catalizador Petramin 2 y catalizador Petramin 3. En la tabla 4.3-3 se muestra los resultados de los experimentos cinéticos con otras aminas comparadas con DMEA. De las cuatro aminas, la DMEA es la que requiere de menor cantidad para entrar en reacción con la resina, de modo que el poliuretano producido endurece más rápido que con los otros catalizadores, por el contrario, fue la que menos permanencia tuvo en el sistema. La permanencia dentro del sistema se determinó por el tiempo transcurrido desde la aplicación de la primera gota de catalizador hasta el registro de la máxima temperatura de cada experimento. La permanencia es más prolongada cuando el peso molecular y punto de ebullición son mayores. Se espera que en las aminas con la reactividad inicial y persistencias equilibradas (catalizador Petramin 1 y catalizador Petramin 2) tengan mejores desempeños en sistemas abiertos como en el sistema ColdBox sin arena, mientras que, se espera que la DMEA que tenga un mejor desempeño en sistemas cerrados como en el sistema ColdBox con arena. Se espera que el catalizador Petramin 3 tenga una reactividad más prolongada aún después del insuflado de amina, aunque más lenta, lo que favorecerá a reducir la polidispersidad.

Tabla 4.3-3 Comparación de la reactividad y duración de la reacción entre aminas terciarias

Amina	g de catalizador	TE o TP	T Final °C	t Final s	T E.T	t E. Total	Reactividad inicial	Permanencia
Catalizador Petramin 1	0.54	TE	61	120	61	123	3°	2°
	0.50	TP	59.5	270	54	150		
	0.46	TP	54	390	36.7	1800		
	0.42	TP	49	70	30.8	4620		
	0.38	TP	36	30	27	8520		
Catalizador Petramin 2	0.54	TE	54	90	49	145	2°	3°
	0.50	TE	51	180	51	245		
	0.46	TP	48	250	31	1500		
	0.42	TP	35	50	27	3240		
	0.38	TP	31	30	26	4200		
Catalizador Petramin 3	0.54	TE	49	320	47.3	150	4°	1°
	0.50	TE	47	293	47	290		
	0.46	TP	44	435	27.8	2520		
	0.42	TP	40	60	26	7080		
	0.38	---	----	----	----	----		
DMEA	0.54	TE	63	160	61.5	105	1°	4°
	0.50	TP	60	130	59.7	190		
	0.46	TP	58	170	56	1830		
	0.42	TP	56	157	38.4	3280		
	0.38	TP	47	90	26	4475		

4.4 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL SISTEMA COLDBOX CON ARENA UTILIZANDO DMEA COMO CATALIZADOR

Los experimentos del sistema ColdBox con arena se dividieron en tres grupos: con variación de temperatura, variación en la cantidad de catalizador y variando las marcas de resina.

4.4.1 Variación de temperatura

La temperatura que se varió en estos experimentos fue la temperatura de gasificación, ya que la temperatura del herramental más adecuada para la realización de los moldes fue de 50 a 60 °C. Las resinas PI y PII fueron del Proveedor 1, mientras que las presiones y tiempos de operación se ajustaron de acuerdo a los mejores resultados de los ensayos preliminares:

- Presión de soplado (Psi): 50 a 100
- Tiempo de soplado bajo (s): 1 a 3
- Tiempo de soplado alto (s): 1 a 2
- Tiempo de ciclo (s): 1 a 5

Los bloques experimentales consistieron en las temperaturas de gasificación (de 10 a 30 °C por arriba de la temperatura de ebullición de la DMEA T_{eb}) divididos en conjuntos según el porcentaje peso de resina (entre 1 y 2 %) que a su vez se subdividen según la concentración de resinas (de 0.4 a 0.6 fracción peso de la Parte

I w_{PI}) con un máximo de 5 repeticiones por subdivisión. Los resultados de los experimentos con variación de temperatura se muestran en la tabla 4.4-1, con un promedio general de resistencias entre 180 y 200 psi. La alta dispersión de los datos indica la dependencia de la resistencia de múltiples factores.

Tabla 4.4-1 Resultados de los experimentos del sistema ColdBox con arena usando DMEA como catalizador variando la temperatura

De 10 a 20 °C por arriba de T_{eb}			
% RESINA de 1 a 1.5			
PI/PII	w_{PI} de 0.4 a 0.45	w_{PI} de 0.45 a 0.55	w_{PI} de 0.55 a 0.60
RES. (psi)	De 197 a 242	De 191 a 221	De 183 a 202
% RESINA de 1.5 a 2			
PI/PII	w_{PI} de 0.4 a 0.45	w_{PI} de 0.45 a 0.55	w_{PI} de 0.55 a 0.60
RES. (psi)	De 165 a 220	De 214 a 280	De 174 a 219
De 20 a 30 °C por arriba de T_{eb}			
% RESINA de 1 a 1.5			
PI/PII	w_{PI} de 0.4 a 0.45	w_{PI} de 0.45 a 0.55	w_{PI} de 0.55 a 0.60
RES. (psi)	De 148 a 204	De 148 a 176	De 97 a 174
% RESINA de 1.5 a 2			
PI/PII	w_{PI} de 0.4 a 0.45	w_{PI} de 0.45 a 0.55	w_{PI} de 0.55 a 0.60
RES. (psi)	De 176 a 197	De 159 a 203	De 151 a 211

El promedio de resistencias de los corbatines obtenidos en el bloque de 10 a 20 °C por arriba de T_{eb} fue de 190 a 220 psi siendo más resistentes que en el bloque de 20 a 30 °C por arriba de T_{eb} cuyo promedio fue de 145 a 200 psi. Ya que en el bloque más frío los corbatines fueron de 20 a 25 % más resistentes que en otro se puede deducir que la temperatura de gasificación es una de las variables más influyentes en la resistencia final de los moldes con arena. El curado de los moldes con arena se realiza de afuera hacia adentro, de modo que, si el poliuretano entra en punto de gelado demasiado rápido, la difusión del catalizador a las capas más internas del molde disminuye considerablemente quedando el interior del molde sin solidificar, este fenómeno debilita la resistencia del corazón de arena ya que, si la temperatura del catalizador es demasiado alta este curará más rápido en la superficie y la probabilidad de un interior más débil aumentará. A diferencia de los experimentos cinéticos de laboratorio, el sistema ColdBox con arena es un sistema cerrado que se ve favorecido por la temperatura, por lo tanto, se espera que la

energía de activación tenga signo negativo y el factor de frecuencia sea muy elevado.

De acuerdo a los resultados de los experimentos cinéticos y de GPC, para que el poliuretano hecho a base de una fracción peso de Parte I (w_{PI}) de 0.45 a 0.55 entre en punto de gelado debe de alcanzar aproximadamente un \bar{M}_n de 900, pero debido a que la difusión a través de la fase gel mediante el insuflado es mayor en el sistema ColdBox, el peso molecular del poliuretano se espera que sea mayor a los resultados cinéticos y de GPC, con una polidispersidad menor y con un mayor entrecruzamiento.

En la figura 4.4-1 se muestra el comportamiento de la resistencia (r) con respecto a la temperatura (T) a diferentes porcentajes de resina ($\%resina$) donde se puede observar que a una temperatura de 10 a 20 °C por arriba de T_{eb} la diferencia entre las resistencias promedio a diferentes porcentajes es casi nula en comparación a la temperatura de 20 a 30 °C por arriba de T_{eb} . Las tendencias de la figura sugieren que a una temperatura de herramental dada existe algún porcentaje de resinas con el cual la resistencia parece llegar a un valor constante independientemente de la temperatura de gasificación, ya que, a medida que aumenta la cantidad de resina, las pendientes de las rectas de la figura 4.4-1 también aumentan. Un porcentaje ligeramente mayor al 1.5 % compensaría los efectos adversos del aumento en la temperatura del catalizador. Si se trazan rectas entre el punto donde convergen las tres resistencias promedio que en este caso fue de 10 a 20 °C por arriba de T_{eb} (de 45 a 55 °C) hasta cada una de las resistencias promedio de 10 a 20 °C por arriba de T_{eb} (de 55 a 65 °C) se obtendrán las ecuaciones de la recta que se muestran en la figura 4.4-1. Si se relaciona la pendiente (m) de cada recta con su respectivo porcentaje de resina, se ve que hay una relación lineal con un valor de $R^2 = 1$ y se expresa matemáticamente en la ecuación 4.4-1:

$$m = 10.17(\%resina) - 17.755 \dots (Ec. 4.4 - 1)$$

Al despejar el porcentaje de resina cuando $m = 0$, se obtiene un valor de 1.7 a 2 %, el cual se estima es el porcentaje que compensaría el efecto de aumentar la temperatura de gasificación de 10 a 20 °C con respecto a la temperatura del herramental.

En la figura 4.4-2 se muestra el comportamiento de la resistencia con respecto a la temperatura a diferentes concentraciones de resina, donde a una temperatura de 45 a 55 °C, una fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55 es más resistente y de 55 a 65 °C se obtiene una mayor resistencia a un valor de w_{PI} entre 0.40 y 0.45. De acuerdo a la tendencia, la Parte I prevalecería sobre la Parte II a una temperatura de gasificación entre 35 y 45 °C por lo que se espera que en los experimentos a temperatura ambiente del sistema ColdBox sin arena la fracción peso w_{PI} de 0.55 a 0.60 sea la segunda más resistente, aunque se espera que esté por debajo del promedio; por otro lado, una fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55 siempre dará como resultado resistencias más grandes que el promedio si la temperatura de gasificación es mayor a la del herramental y se espera que por debajo de los 48 °C la resistencia esté por debajo del promedio para esta relación. Un punto interesante observado en las tendencias de la figura 4.4-2 es el punto donde convergen las rectas de w_{PI} entre 0.45 y 0.55 con la recta promedio (170-180 psi a 55-60 °C), este punto podría indicar que la temperatura de gasificación máxima que se puede emplear si se usa una temperatura de herramental de 50 °C está entre 55 y 60 °C, para un valor de w_{PI} entre 0.45 y 0.55 que es el rango de concentraciones de resinas más utilizado en la industria.

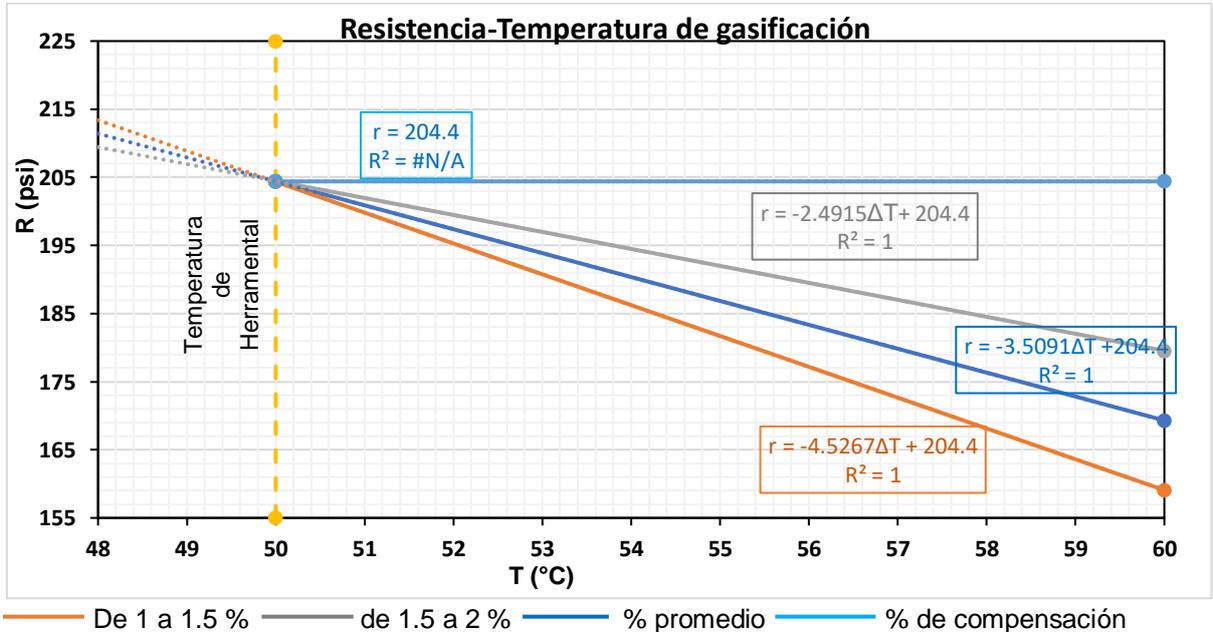
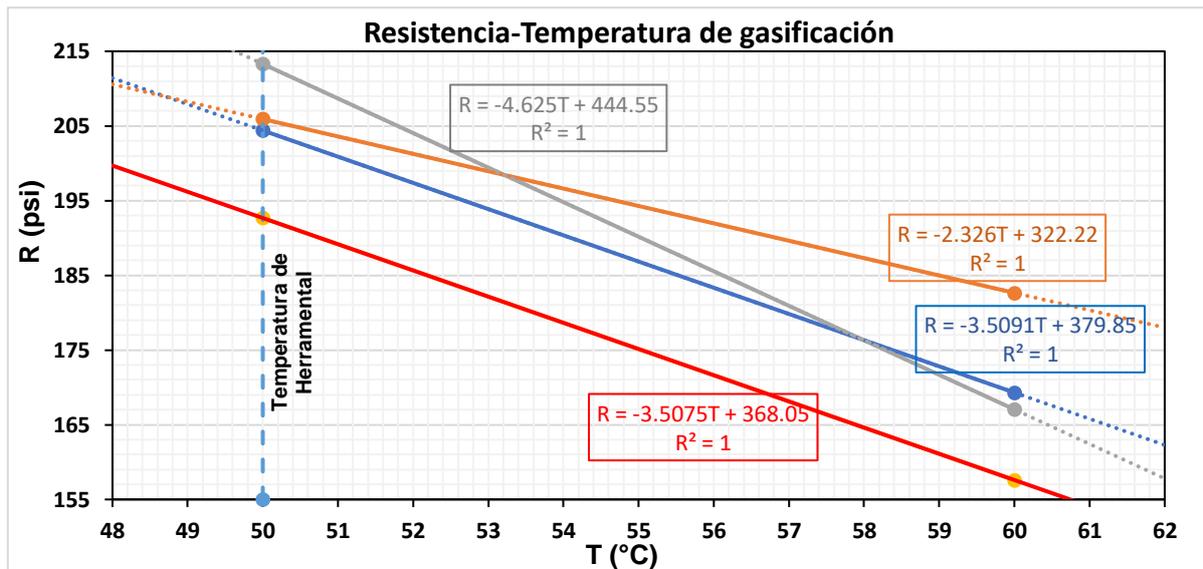


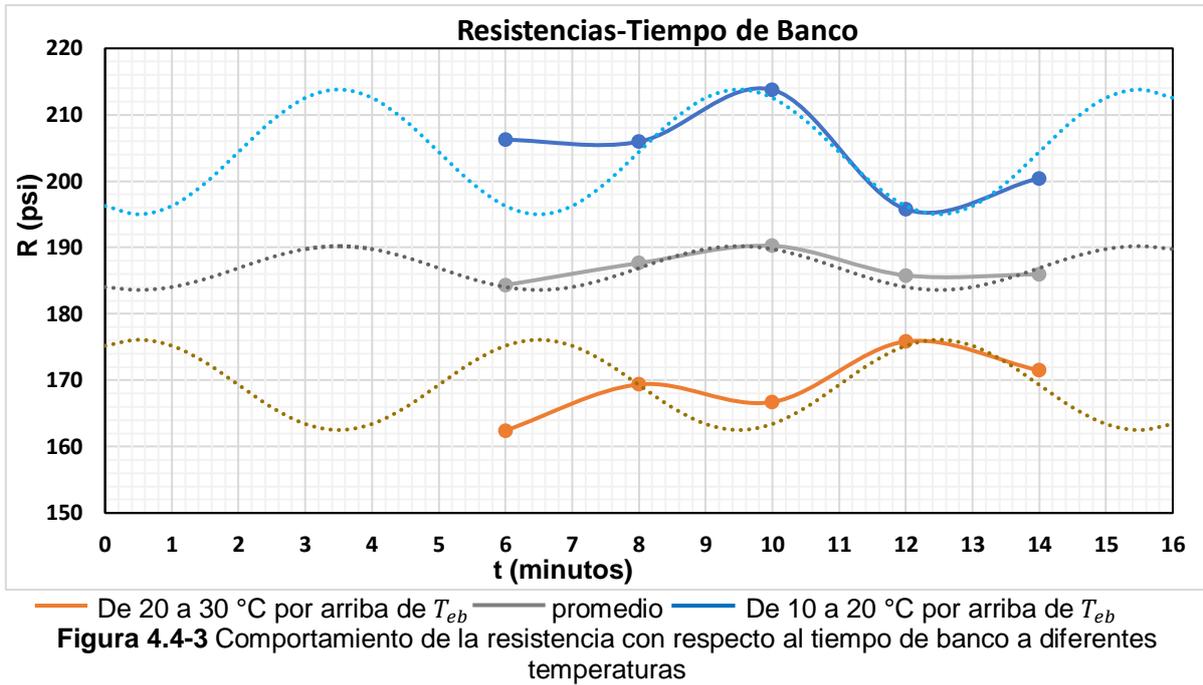
Figura 4.4-1 Comportamiento de la resistencia con respecto a la temperatura a diferentes porcentajes de resina



— w_{PI} De 0.40 a 0.45 — w_{PI} De 0.45 a 0.55 — w_{PI} promedio — w_{PI} De 0.55 a 0.60
Figura 4.4-2 Resistencia con respecto a la temperatura a diferentes concentraciones de resinas

En la figura 4.4-3 muestra el comportamiento de la resistencia con respecto al tiempo de banco a diferentes temperaturas, en estos experimentos la prueba de resistencia se llevó a cabo inmediatamente después del curado. En promedio, la primera probeta de una serie experimental se obtuvo de 5 a 7 minutos y las siguientes se obtuvieron entre 2 y 3 minutos cada una. Se pudo apreciar un comportamiento interesante en los dos bloques de temperatura y el promedio, ya que al parecer la resistencia se comporta de forma periódica con respecto al tiempo de banco. El comportamiento senoidal sugiere que antes de que se aplique el catalizador se llevan a cabo reacciones reversibles en la mezcla de resinas hasta que se aplica la amina. Todas las tendencias tienen periodos entre 5 y 6 minutos, pero la elevación de las ondas depende de la temperatura, esto sería una razón del inconveniente de usar temperaturas de gasificación demasiado altas con respecto a la temperatura del herramental ya que los corazones solo se curan por el exterior. De acuerdo a las tendencias se recomienda llevar a cabo la aplicación de a 3 a 5 minutos después del mezclado de las resinas si los experimentos se llevan a cabo a temperatura de 55 a 65 °C para obtener el máximo de resistencia, este tiempo de banco coincide con el intervalo de tiempo recomendado para fabricación de moldes de arena con resinas fenólicas (3 a 5 minutos) (A.Gardziella, 2000). La tendencia promedio correspondiente a la resistencia ($R_{(t)}$) con respecto al tiempo de banco t en los experimentos realizados se expresa matemáticamente en la ecuación 4.4-2.

$$(R_{(t)}) = 186.9 + 3.3 \sin\left(\frac{2\pi t}{3} - \frac{2\pi}{3}\right) \dots (Ec. 4.4 - 2)$$



En la figura 4.4-4 se muestra el comportamiento de la resistencia con respecto al tiempo de banco en cada relación de resina, las líneas punteadas representan los valores promedio de cada relación de resinas y la tendencia de la resistencia con respecto al tiempo de banco promedio se representa con una onda punteada de color azul, la cual se obtiene con la ecuación 4.4-2. En este caso se puede apreciar que a medida que la mezcla de resinas tiene más Parte II, el rango de resistencias que se pueden obtener se acorta y se estabiliza más rápido, esto se debe a que la formación de segmentos fuertes en el poliuretano prevalece en comparación con el crecimiento de la cadena y por lo tanto la resistencia alcanza más rápido su punto final; por otro lado, con una fracción peso w_{PI} entre 0.45 y 0.55 la resistencia es mayor entre los 10 y 12 minutos, que es el tiempo de banco en el cual el efecto debido al aumento del peso molecular y el entrecruzamiento del polímero prevalecen sobre el efecto de las interacciones intermoleculares fuertes. Una mayor cantidad de Parte I no se recomienda debido a que siempre se obtendrán resistencias menores al promedio y menor rigidez. Para que w_{PI} de 0.45 a 0.55 adquiera una resistencia mayor al promedio se recomienda 7 minutos o más de tiempo de banco, que es el tiempo donde coincide la tendencia promedio y para una

fracción peso w_{PI} de 0.55 a 0.60 se recomienda un tiempo de banco mayor a 10 minutos para obtener una resistencia más alta.

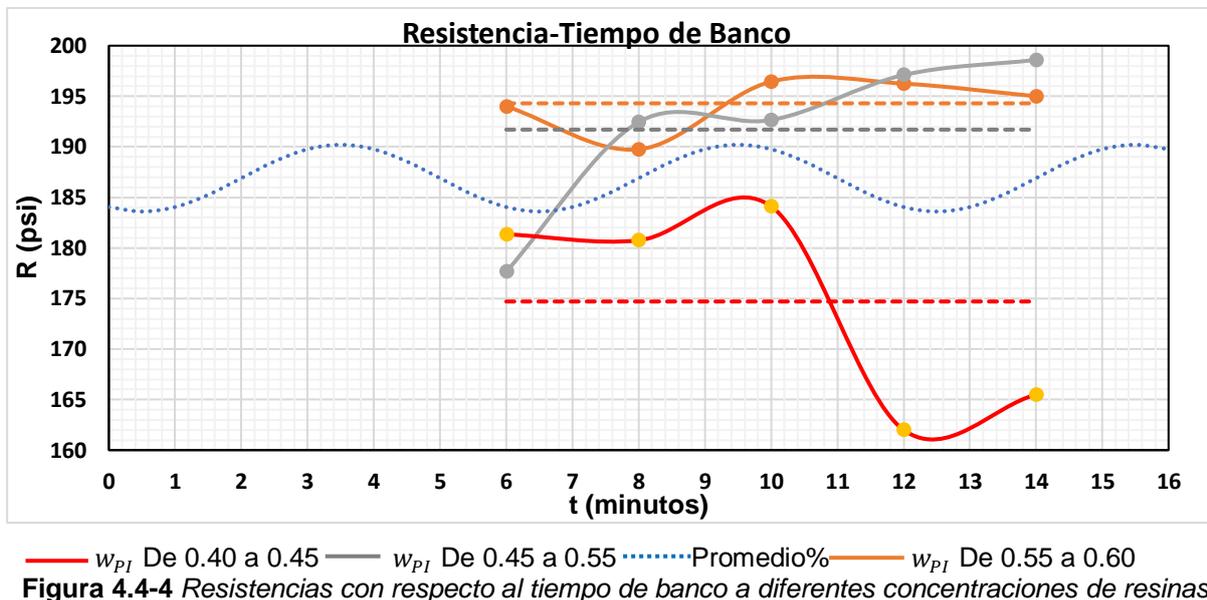


Figura 4.4-4 Resistencias con respecto al tiempo de banco a diferentes concentraciones de resinas

En la figura 4.4-5 se muestra el comportamiento de la resistencia con respecto al tiempo de banco a diferentes porcentajes de resinas, con la tendencia promedio marcada con una línea punteada de color rojo. Suponiendo que la resistencia varía de forma periódica con respecto al tiempo de banco, se obtuvieron las funciones seno que más se ajustaron a los datos obtenidos, dichas ondas se alargan en periodo y se achatan en amplitud, además de una menor elevación conforme aumenta el contenido de resina. Una mayor amplitud y frecuencia en un porcentaje entre 1 y 1.5 % indica que hay un mayor grado de incertidumbre en obtener corbatines con resistencias cercanas al promedio y por lo tanto se debe evitar. De acuerdo a los resultados, el tiempo de banco adecuado para obtener corbatines más resistentes es de 3 a 5 minutos, que sería muy cercano al tiempo en el que un porcentaje de 1 a 1.5 % alcanzaría un valor similar al promedio; por otro lado, sería inconveniente dejar entre 4 y 12 minutos de tiempo de banco una muestra de arena con 1.5-2 % de resina.

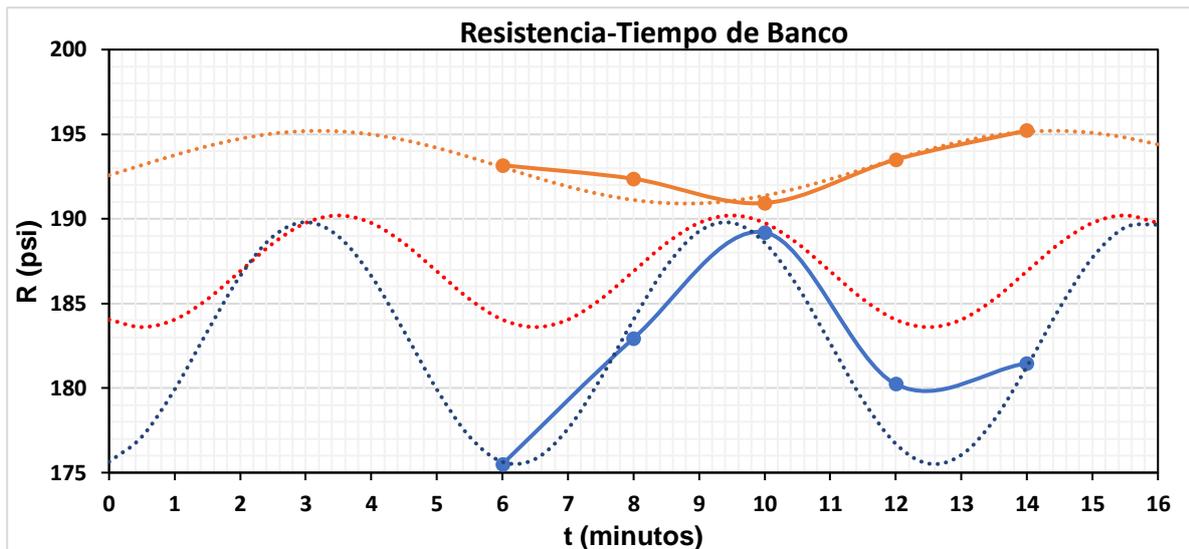


Figura 4.4-5 Resistencias con respecto al tiempo de banco a diferentes porcentajes de resina

4.4.2 Experimentos con variaciones en la cantidad de catalizador

Para observar el comportamiento de la resistencia con respecto a la cantidad de catalizador se realizó una serie de pruebas para determinar la cantidad mínima de catalizador operando el soplador de forma manual, los resultados se muestran en la tabla 4.4-2. Estos ensayos se llevaron a cabo con una temperatura de gasificación entre 50 y 55 °C, una temperatura del herramental de 50 a 60 °C, una formulación de resinas Proveedor 1, con una fracción masa w_{PI} de 0.45 a 0.55 y un porcentaje de resina entre 1 y 1.5 % en base al peso de arena.

De acuerdo a la determinación de los parámetros cinéticos, el porcentaje en peso que debe de tener el sistema reaccionante debe de ser entre 3.5 y 4 %, pero los números cambian cuando se trata de un sistema con arena. El porcentaje peso de DMEA ($\%_{\text{pesoDMEA/resina}}$) con respecto al peso de la resina contenida en un molde de arena se calcularía de acuerdo a la ecuación 4.4-3:

$$\%_{\text{pesoDMEA/resina}} = \frac{V_{DMEA}(\rho_{DMEA}) * 100}{w_{\text{probeta}}(X_{\text{resina}}) + V_{DMEA}(\rho_{DMEA})} \dots (Ec. 4.4 - 3)$$

Tabla 4.4-2 Resultado de los experimentos para determinar la cantidad mínima de catalizador, los tiempos de trabajo y desmoldeo de los corazones de arena

VOL.DMEA (μL)	0 - 20	20 - 30	30 - 40	40 - 50	50 - 60	60 - 70	70 - 80
RESIST. (psi)	-	20 - 90	90 -140	140-160	160-190	185-195	180-190
PESO MOLDE (g)	-	90-95	95-100	100-102	102-105	100-102	100-102
%PESOAMINA/RESINA	-	1.4-1.6	1.7-1.9	2.1-2.3	2.4-2.6	3-3.2	3.2-3.4

Donde V_{DMEA} es el volumen de inyección, ρ_{DMEA} es la densidad de la DMEA (Ver anexo F), X_{resina} es la fracción de resina con respecto al peso del corbatín y $w_{probeta}$ es el peso de la probeta. La densidad de la DMEA es igual a $0.675 \frac{g}{ml}$ y X_{resina} entre 0.01 y 0.015. De acuerdo a los resultados de la tabla 4.4-2, se trazó la gráfica de la figura 4.4-6 junto con una curva de ajuste cuadrática. Se puede apreciar que, si la cantidad de catalizador aumenta, la resistencia también crecerá hasta un cierto valor, esto podría indicar que después de que la concentración en la superficie del corbatín alcanza el punto de saturación, el endurecimiento exterior dificulta el paso de la amina a las capas más internas y por lo tanto la resistencia disminuirá por la falta de curado interior. Se calculó el punto máximo de la tendencia en la figura 4.4-6 que corresponde a un $\%_{DMEA/RESINA}$ entre 3 y 3.5 %, con una resistencia R entre 180 y 190 psi; mientras que el valor de $\%_{DMEA/RESINA}$ donde la resistencia es cero psi se estimó entre 1 y 1.3 lo que quiere decir que la cantidad mínima de catalizador en el sistema ColdBox con arena reduce la cantidad de amina necesaria entre un 60 y un 70 % con respecto a los experimentos de cinética, esto tomando en cuenta un *tiempo de soplado* promedio de 1 a 5s, ya que la reacción depende en gran medida de la transferencia de masa de catalizador. *El tiempo de soplado bajo* es el tiempo en el que se aplica la amina y está relacionado con su velocidad de desplazamiento por lo que a menor tiempo de soplado mayor será la velocidad. Si la velocidad de reacción específica del sistema k' es mucho mayor que la velocidad de aplicación, el corbatín no curará por dentro, por lo que tiene que haber un balance correcto entre tiempo de soplado y cantidad de catalizador. Otro factor a tomar en cuenta es que a una sobresaturación de amina presente en el corbatín obtenido podría favorecer la aparición de reacciones secundarias con la humedad ambiental que reducirían la resistencia del corbatín, por lo que se debería trabajar con valores ligeramente menores al punto de saturación.

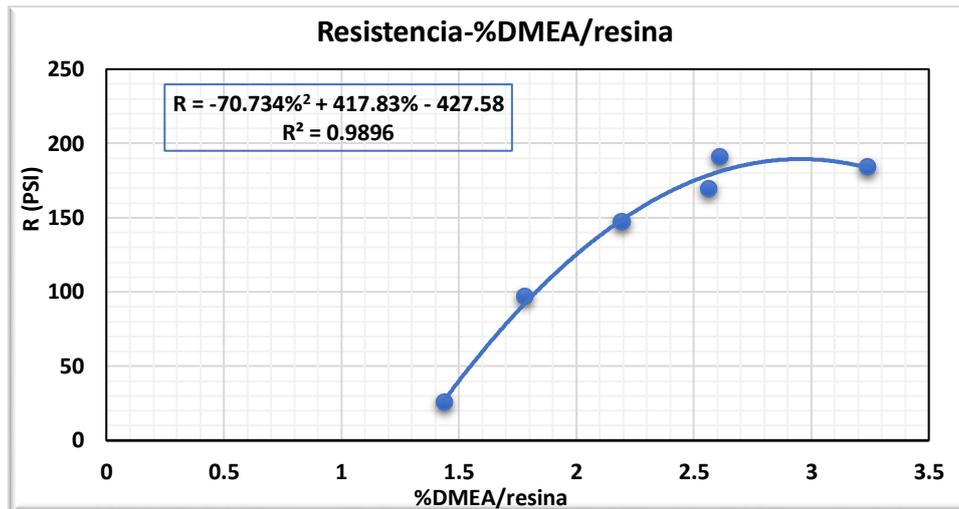


Figura 4.4-6 Relación entre la resistencia R y el porcentaje $\%_{(DMEA/RESINA)}$

4.4.3 Experimentos con diferentes marcas de resinas

Con el propósito de comparar las formulaciones de resina Proveedor 2 y Proveedor 1 se realizaron los experimentos indicados en la tabla 4.4-3, estos experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de gasificación de 50 a 55 °C, temperatura del herramental de 50 a 60 °C y una fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55. La resistencia promedio de todos los corbatines en esta ronda experimental fue de 220 a 230 psi. Los corbatines obtenidos con la formulación Proveedor 1 tuvieron una resistencia promedio de 160 a 170 psi, mientras que los obtenidos con la formulación Proveedor 2 tuvieron una resistencia promedio de 270 a 280 psi, es decir que la formulación Proveedor 2 da como resultado corbatines 60-70 % más resistentes que la formulación Proveedor 1 usando DMEA. Para comparar las resistencias obtenidas con diferentes marcas de resina, se determinó el porcentaje peso DMEA/resina ($\%_{\text{pesoDMEA/resina}}$) cuyo cálculo corresponde a la ecuación 4.4-3 pero esta vez se expresó como fracción peso ($X_{\text{pesoDMEA/resina}}$); los resultados de los cálculos de la fracción peso de catalizador se muestran en la tabla 4.4-4.

En la figura 4.4-7 se muestran el comportamiento promedio de las resistencias con respecto a la fracción peso $X_{DMEA/RESINA}$, junto con el promedio de resistencias general y de cada una de las resinas en líneas punteadas. El comportamiento creciente o decreciente de las rectas da una idea de la concentración de los componentes activos de cada formulación. Ya que como se vio en los experimentos de aplicación manual, cuando el porcentaje de catalizador con respecto a la resina

alcanza su valor mínimo, la resistencia deja de crecer por lo que se puede suponer que la formulación Proveedor 1 tiene menos concentración de diisocianato y polioliol, lo que provoca que con una fracción peso $X_{DMEA/RESINA}$ de 0.04 a 0.042 exista una sobresaturación de catalizador y por lo tanto el corbatín tiene más tendencia a reaccionar con la humedad ambiental una vez que se cura el corbatín. Una posible concentración alta de diisocianato y polioliol, además de una mejor capacidad de mezcla de la formulación Proveedor 2 hacen que sea posible obtener corbatines de 250 a 300 psi para un porcentaje de resina 1.5-2 % y de acuerdo a las tendencias probablemente mayores. Los resultados indican que $X_{DMEA/RESINA}$ óptimo para la formulación Proveedor 2 es de 0.035 a 0.04, mientras que el óptimo para la formulación Proveedor 1 es de 0.03 a 0.035 el cual se obtuvo en las pruebas de inyección manual.

Tabla 4.4-3 Experimentos para comparar formulaciones

Proveedor 2, 1-1.5 %, 60-80 μ L		Proveedor 1, 1-1.5 %, 40-60 μ L	
RESISTENCIA (psi)	De 172 a 316	RESISTENCIA (psi)	De 148 a 226
PESO MOLDE (g)	De 100 a 103	PESO MOLDE (g)	De 94 a 99
TIEMPO BANCO (min)	De 6 a 15	TIEMPO BANCO (s)	De 16 a 25
TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min	TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min
Proveedor 2, 1.5-2 %, 70-90 μ L		Proveedor 1, 1.5-2 %, 50-60 μ L	
RESISTENCIA (psi)	De 167 a 340	RESISTENCIA (psi)	De 84 a 179
PESO MOLDE (g)	De 100 a 104	PESO MOLDE (g)	De 96 a 100
TIEMPO BANCO (s)	De 7 a 15	TIEMPO BANCO (s)	De 10 a 17
TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min	TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min
Proveedor 2, 1-1.5 %, 80-90 μ L		Proveedor 1, 1-1.5 %, 80-90 μ L	
RESISTENCIA (psi)	De 150 a 291	RESISTENCIA (psi)	De 101 a 235
PESO MOLDE (g)	De 99 a 102	PESO MOLDE (g)	De 99 a 103
TIEMPO BANCO (s)	De 6 a 15	TIEMPO BANCO (s)	De 5 a 13
TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min	TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min
Proveedor 2, 1.5 %, 90-100 μ L		Proveedor 1, 1.5-2 %, 90-100 μ L	
RESISTENCIA (psi)	De 202 a 353	RESISTENCIA (psi)	De 93 a 216
PESO MOLDE (g)	De 99 a 104	PESO MOLDE (g)	De 96 a 100
TIEMPO BANCO (s)	De 6 a 16	TIEMPO BANCO (s)	De 6 a 13
TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min	TIEMPO CURADO (min)	De 2 a 60 min

Tabla 4.4-4 Fracciones peso de catalizador/resina ($X_{(\text{pesoDMEA/resina})}$) promedio de cada experimento

SERIE DE PRUEBAS	$X_{\text{DMEA/RESINA}}$
Proveedor 2, 1-1.5 %, 60-80 μL	0.03-0.035
Proveedor 2, 1.5-2 %, 70-90 μL	0.03-0.035
Proveedor 2, 1-1.5 %, 80-90 μL	0.04-0.45
Proveedor 2, 1.5 %, 90-100 μL	0.035-0.04
Proveedor 1, 1-1.5 %, 40-60 μL	0.025-0.03
Proveedor 1, 1.5-2 %, 50-60 μL	0.025-0.03
Proveedor 1, 1-1.5 %, 80-90 μL	0.04-0.45
Proveedor 1, 1.5-2 %, 90-100 μL	0.035-0.04

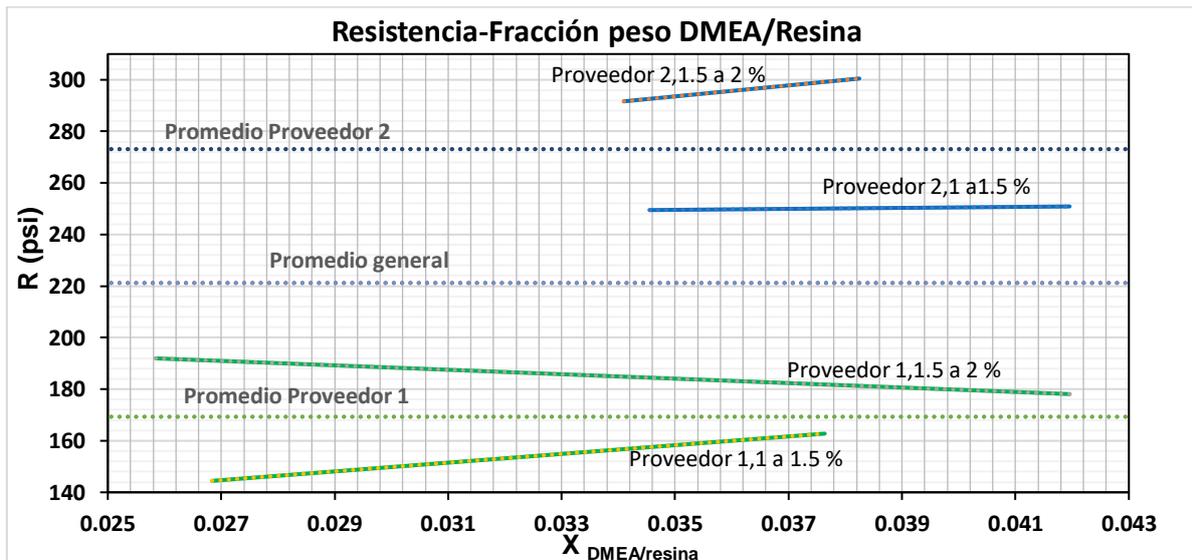


Figura 4.4-7 Comportamiento de las formulaciones de resinas con respecto a $X_{\text{DMEA/RESINA}}$

En las figuras 4.4-8 y 4.4-9 se puede observar el comportamiento de las resistencias con respecto al tiempo curado para cada formulación a diferentes porcentajes de resina y cantidad de catalizador. Al analizar el comportamiento de las resistencias con respecto al tiempo de curado se puede suponer que justo después de terminarse la reacción principal, se producen una serie de reacciones reversibles en el aglutinante que hacen que el grado de conversión de la reacción y por lo tanto de la resistencia de los corbatines muestre fluctuaciones en torno a un valor promedio, además, hay que tomar en cuenta que a medida que el poliuretano se enfría y se aleje de su T_g , la resistencia y rigidez cambian a las de un vidrio. De acuerdo a la hipótesis anterior el máximo grado de polimerización lo tendría la formulación Proveedor 2 a $X_{\text{DMEA/RESINA}}$ de 0.035 a 0.04 de catalizador, cuya máxima resistencia fue de 350 a 360 psi y fue alcanzada entre los 30 y 45 minutos después de curado, mientras que para la misma formulación pero con un contenido de DMEA de $X_{\text{DMEA/RESINA}}$ entre 0.03-0.035 la máxima resistencia fue de 330 a 340

psi a partir de los 60 minutos, aunque tenía la misma cantidad de resina, se debió a que la reacción fue más lenta. En el caso de la formulación Proveedor 1, las fluctuaciones son más abruptas debido a una sobresaturación de catalizador en valores de $X_{DMEA/RESINA}$ superiores a 0.03-0.35, mientras que por debajo de estos valores la fluctuación es menor pero también la resistencia es menor; esto demuestra que una sobresaturación de los corbatines favorece el desarrollo de reacciones indeseables después del curado que debilitan el molde.

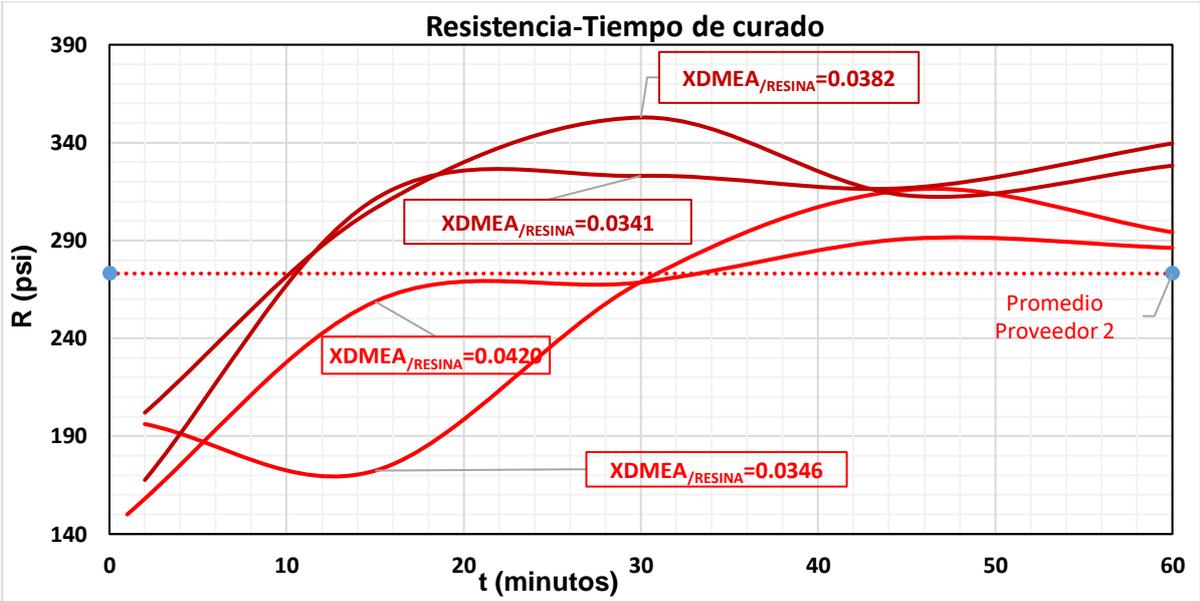


Figura 4.4-8 Comportamiento de la resina Proveedor 2 con respecto al tiempo de curado a diferentes fracciones peso de DMEA/resina

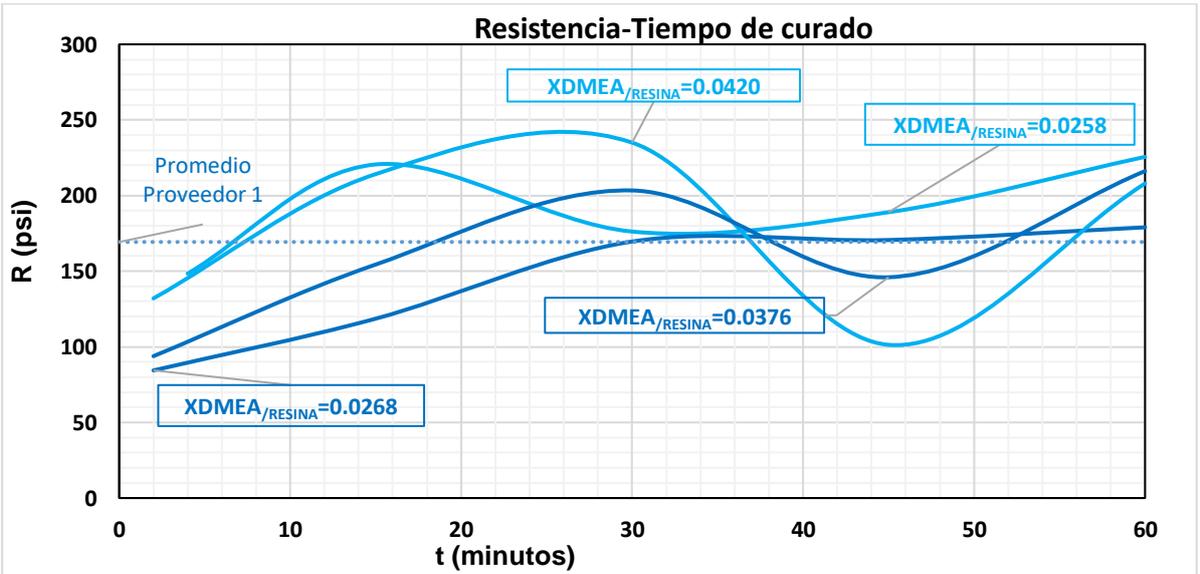


Figura 4.4-9 Comportamiento de la resina Proveedor 1 con respecto al tiempo de curado a diferentes fracciones peso de DMEA/resina

Se observó que el tiempo de banco tiene que ver con ligeras variaciones de la resistencia en las pruebas de curado rápido, que en el caso de la formulación Proveedor 1 se determinó que estas fluctuaciones tienen amplitudes de ± 3 psi con respecto al promedio a partir de los 3-5 minutos de tiempo de banco y en periodos de 6 a 8 minutos aproximadamente, pero de acuerdo a los resultados, la variación del tiempo de curado es más influyente sobre la resistencia de los moldes de arena, y por consiguiente, un modelo que pudiera relacionar la resistencia con respecto al tiempo de curado sería muy útil para determinar el tiempo de trabajo del molde (Work Time), el tiempo de desprendimiento del metal sólido (Stripping Time) y el valor final de la resistencia si el molde se llegara almacenar durante un cierto periodo de tiempo. En la figura 4.4-10 se muestra la resistencia con respecto al tiempo de curado R_t de las pruebas que dieron las mayores resistencias (Proveedor 2, 1.5-2 %, 90-100 μ L). Se espera que exista algún valor de resistencia en $t = 0$ y un límite cuando el tiempo de curado se hace muy grande ($\lim_{t \rightarrow \infty}(R_t)$) el cual correspondería a la resistencia en el equilibrio térmico y químico del aglutinante. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se puede suponer que, en la idealidad, la resistencia en función del tiempo de curado R_t solo depende de la reacción principal y podría modelarse mediante una función de crecimiento logístico de acuerdo a la ecuación 4.4-4:

$$R_t = \frac{R_{lim}}{1 + ae^{-kt}} \dots (Ec. 4.4 - 4)$$

Donde R_t es la resistencia en el tiempo de banco t , R_{lim} es la resistencia en el límite $\lim_{t \rightarrow \infty}(R_t)$ y k es la constante de crecimiento. Si $t = 0$, entonces $\frac{R_{lim}}{1+a} = r_0$ que es la resistencia en el curado, R_{lim} debe de ser la resistencia límite que corresponde al promedio de resistencias después de que se termina la reacción principal. Si se toma ejemplo las pruebas con la formulación Proveedor 2, 1.5-2 % peso de resina y 90-100 μ L, el promedio de las resistencias después de que se alcanzó el máximo es de 330 a 340 psi, valor en torno al cual se espera que haya fluctuaciones. En tiempos cercanos al inicio ($t = 0$), $R_t \approx 200-210$ psi; por lo tanto:

$$\frac{R_{lim}}{1+a} = R_{t=0}; \frac{330 - 340 \text{ psi}}{1+a} = 200 - 210 \text{ psi} \dots (Ec. 4.4 - 5)$$

Se despeja a y se obtiene un valor de 0.6401. Para calcular la constante de crecimiento k , pueden usar los valores de un punto entre $R_{t=0}$ y $R_{t=0 \text{ a } 30}$, por lo que se tomó un punto intermedio $R_{t=10 \text{ a } 20} \approx 300 \text{ a } 310 \text{ psi}$.

$$300 \text{ a } 310 \text{ psi} = \frac{330 \text{ a } 340 \text{ psi}}{1 + 0.6401e^{-15k}} \dots (\text{Ec. 4.4 - 6})$$

Despejando k de la ecuación 4.4-6 se obtiene una constante de crecimiento k de 0.15876, una vez que se obtuvieron todas las constantes de la ecuación 4.4-4 se obtiene la curva de crecimiento logístico de resistencia para las pruebas hechas con la formulación Proveedor 2, 1.5-2 % peso de resina y 90-100 μL (ecuación 4.4-7).

$$R_t = \frac{330 \text{ a } 340 \text{ psi}}{1 + 0.6401e^{-0.15876(t-2)}} \dots (\text{Ec. 4.4 - 7})$$

Con la ecuación 4.4-7 se trazó la curva de *resistencia-tiempo de curado ideal* (R_t), que aparece en la figura 4.4-10 como una línea punteada. Con ayuda del modelo, se estimó una resistencia en el curado $R_{t=0}$ de 170 a 180 psi. En la figura 4.4-10 también se puede apreciar el intervalo de tiempo donde la resistencia se comporta de manera periódica que va de los 15 a los 60 minutos, se espera que, en el intervalo de tiempo entre los 20 y 38 minutos, los corbatines sean más resistentes que R_{lim} y de 38 a 60 minutos, menos resistentes. La amplitud de las fluctuaciones en la región periódica disminuye conforme avanza t junto con un ligero aumento en el periodo, lo que sugiere un comportamiento amortiguado a tiempos mayores que los utilizados experimentalmente. Si en t de 30 a 45 minutos, hay una resistencia ± 20 a 22 psi con respecto a R_t , y en t de 45 a 60 minutos hay una resistencia de ± 18 a 20 psi, la constante de amortiguamiento α se determina según la ecuación 4.4-8:

$$\frac{e^{-\alpha(t+30)}}{e^{-\alpha(t+45)}} = \frac{|\pm 20 \text{ a } 22|}{|\pm 18 \text{ a } 20|} \dots (\text{Ec. 4.4 - 8})$$

Que al despejar α se obtiene un valor de 0.01074, y de esta manera obtuvo la función de amplitud del modelo de predicción en el periodo de fluctuación (ecuación 4.4-9)

$$e^{-0.01074(t-30)} \dots (\text{Ec. 4.4 - 9})$$

Teniendo en cuenta que las fluctuaciones comienzan a partir de los 30 minutos y que los periodos serían de ± 30 minutos, el modelo de fluctuación de resistencias es:

$$R_f = e^{-0.01074(t-30)} \cos\left(\left(\frac{2\pi}{30}\right)(t-30)\right) \dots (\text{Ec. 4.4 - 10})$$

Donde R_f es la *resistencia fluctuante*, cuya tendencia se puede ver reflejada en la figura 4.4-10. Si toma en cuenta el modelo, se predice que de 1 a 2 horas después del endurecimiento, la resistencia será ± 0.5 psi con respecto a R_{lim} o 330-340 psi.

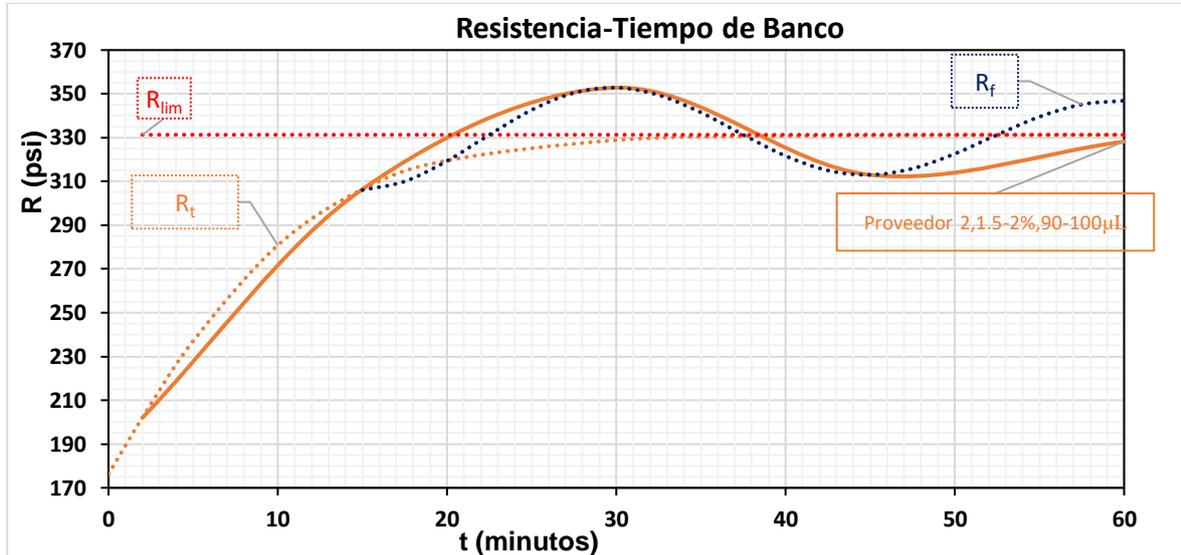


Figura 4.4-10 Comportamiento de la resistencia con respecto al tiempo de curado de las pruebas de Proveedor 2, 1.5-2 % y 90-100 μ L de DMEA

4.5 Resultados de los experimentos del sistema ColdBox sin arena utilizando DMEA como catalizador

Los experimentos del sistema ColdBox sin arena se dividieron en tres fases: pruebas preliminares, bloques experimentales y caracterización de los corbatines obtenidos.

4.5.1 Pruebas preliminares

Se realizaron una serie de pruebas de resistencia a la tensión preliminares antes de los bloques experimentales para el sistema ColdBox sin arena propuestos en la sección 3.2.1; de este modo se hizo un reconocimiento del sistema del cual se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 4.5-1. Las condiciones a las cuales fueron obtenidos los corbatines son: velocidad de agitación de 500 a 1000 RPM, cantidad de catalizador de 0.1 a 0.3 mL, tiempo de banco de 1 a 3 minutos, tiempo total de agitación promedio de 120 a 180 s, w_{PI} de 0.45 a 0.55 y cantidad total de resina de 10 a 20 g. De acuerdo a estos resultados, la cantidad de DMEA mínima para una velocidad de agitación de 500 a 1000 RPM es un porcentaje $\%_{DMEA/resina}$ de 0.5 a 0.7 %, lo cual representa una disminución de 80 a 90 % con

respecto a la cantidad de DMEA utilizada en las pruebas cinéticas, esto demuestra que la velocidad de agitación contribuye a disminuir la cantidad de DMEA. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 4.5-1. Las pruebas 1 y 2 se redujeron a un peso de 5 a 6 g, mientras que las probetas de las pruebas 3 y 4 se ajustaron a un peso de 6 a 7 g. Debido a que hay una cierta diferencia entre el límite elástico y el límite máximo de esfuerzo en todas las pruebas se puede deducir que el material presenta cierta maleabilidad o resistencia a la deformación, esto indica que el material a temperatura ambiente se encuentra ligeramente por encima de su T_g , de lo contrario, dicha diferencia sería muy pequeña.

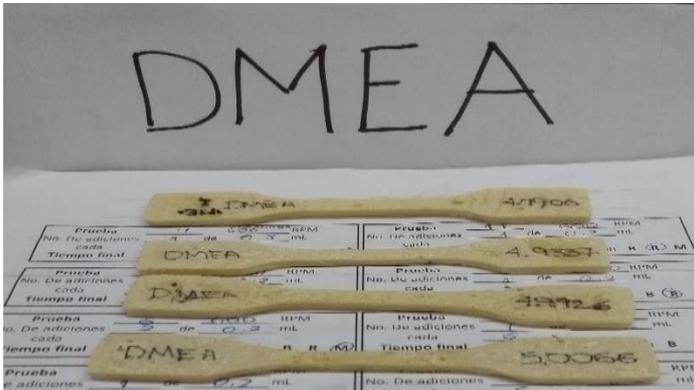


Figura 4.5-1 *Probetas de poliuretano obtenidas para las pruebas preliminares de resistencia a la tensión*

Tabla 4.5-1 *Resultados de las pruebas preliminares de resistencia a la tensión de los corbatines hechos con DMEA*

No. PRUEBA	MÓDULO ELÁSTICO ESFUERZO (MPa)	LÍMITE ELÁSTICO ESFUERZO (MPa)	MÁX. ESFUERZO (MPa)	MAX. DESPLAZAMIENTO (mm)	AREA mm ²	DEFORMACIÓN (%)
1	250-260	2-2.2	3.3-3.5	0.4-0.45	33-35	1.4-1.5
2	220-230	1.8-2	3.8-4	0.55-0.6	35-37	1.9-2
3	290-300	1.8-2	5-5.2	0.55-0.6	48-50	1.9-2
4	270-280	1.8-2	4.2-4.4	0.55-0.6	40-42	1.8-1.9
MEDIA	260-270	1.8-2	4-4.2	0.5-0.55	40-42	1.7-1.8

La gráfica de porcentaje de deformación-esfuerzo correspondiente a las cuatro pruebas de la tabla 4.5-1 se muestra en la figura 4.5-2. Las curvas trazadas en el diagrama esfuerzo-deformación son típicas de materiales rígidos y se parece mucho a una curva ingenieril ideal, lo que supone poca probabilidad de fluencia y estricción. Si se comparan los resultados de los experimentos preliminares del

sistema ColdBox sin arena con los del sistema con arena se aprecia que sin arena el corbatín es más resistente (resistencia promedio 4-4.5 MPa≈600-680 psi).

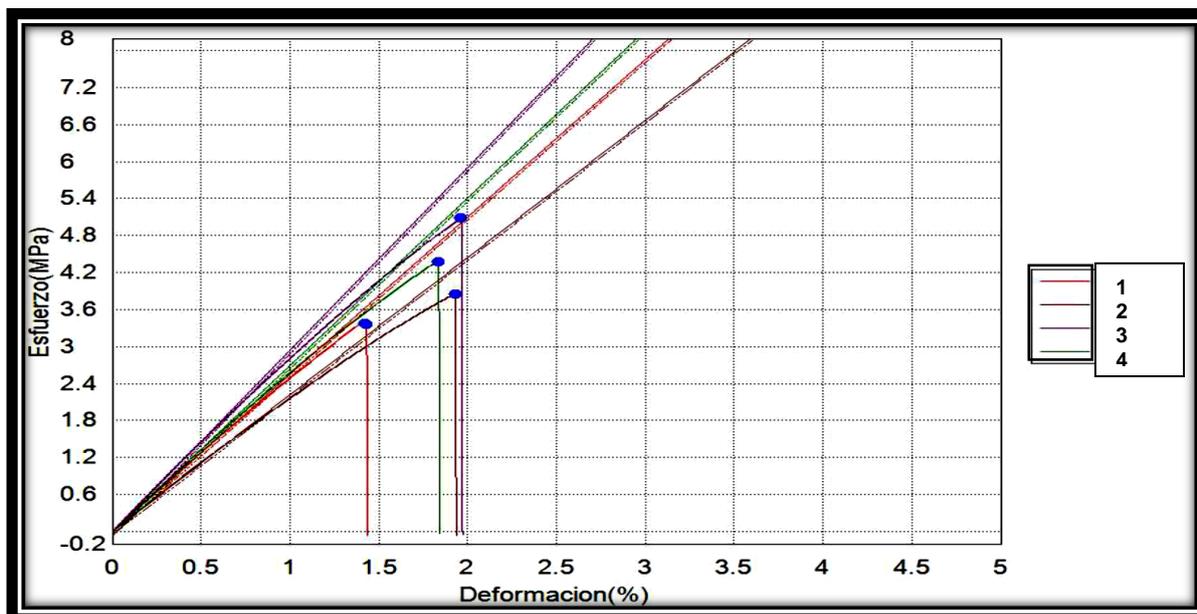


Figura 4.5-2 Gráfica porcentaje de deformación-esfuerzo correspondiente a las pruebas de resistencia a la tensión de los experimentos preliminares

4.5.2 Bloques experimentales

Se realizaron una serie de pruebas experimentales con el propósito de encontrar las condiciones de reacción adecuadas para asegurar la fabricación efectiva de los corbatines usando DMEA como catalizador, de modo de garantizar que los resultados de las pruebas de resistencia fueran comparables. Las condiciones de reacción óptimas se muestran en la tabla 4.5-2, las cuales se respetaron en los bloques de experimentos del sistema de ColdBox sin arena.

Tabla 4.5-2 Condiciones de reacción de los experimentos del sistema ColdBox sin arena

CANTIDAD DE CATALIZADOR (mL)	0.1-0.3
RPM DE AGITACIÓN	500-1000
TEMPERATURA DEL SISTEMA (°C)	T_{amb}
TIEMPO DE ADICIÓN DE DMEA (s)	14-24
TIEMPO DE BANCO (min)	1-3
Fracción peso Parte I (w_{PI})	0.45 - 0.55
CANTIDAD TOTAL DE RESINA (g)	10-15

4.5.2.1 Sistema ColdBox sin arena variando la temperatura inicial

El bloque experimental del sistema ColdBox sin arena variando la temperatura inicial se dividió en tres secciones de donde se extrajeron 2 corbatines en cada una. Los tiempos y las temperaturas promedio de cada etapa del proceso

ColdBox al variar la temperatura inicial se muestran en la tabla 4.5-3 y las curvas de tendencia se muestran en la figura 4.5-3. En las tendencias de la gráfica 4.5-3 hay una sección que corresponde a la reacción espontánea, cuya pendiente está relacionada a la velocidad de reacción, ya que una tasa $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)$ indica una velocidad de reacción mayor. Los resultados corroboran que la polimerización del poliuretano catalizada con DMEA es altamente sensible a la temperatura, ya que el endurecimiento del poliuretano es más rápido cuando la temperatura inicial es de 10 a 20 °C mayor a la ambiental, con una tasa $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)=0.5-1$ °C/min. A mayor temperatura los tiempos de gelado son más rápidos pero los tiempos de endurecimiento y desmoldeo son más grandes porque se ha observado que la resistencia alcanza su máximo cuando la temperatura del corbatín se equilibra con la del medio. De acuerdo a los resultados la temperatura en la cual se obtuvo un intervalo de tiempo adecuado para la manipulación del poliuretano junto con un tiempo de endurecimiento menor fue de 10 a 20 °C menor a T_{amb} con una tasa $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)=0.3-0.5$ °C/min.

Los tiempos promedio de las etapas del proceso ColdBox sin arena variando el porcentaje en peso de agua en DMEA se muestran en la tabla 4.5-4. Se observó que a un mayor contenido de humedad la reacción fue más rápida, de modo que, para tener el tiempo suficiente para manipular el poliuretano en el gelado fue necesario adicionar el catalizador lentamente. Los intervalos de tiempo de proceso se representan en el diagrama de la figura 4.5-4. El porcentaje de humedad en el cual se obtuvo un tiempo adecuado para manipular el poliuretano y un tiempo de endurecimiento menor fue de 0.6 a 0.8 %.

Tabla 4.5-3 Intervalos de tiempo y temperatura de las etapas del proceso ColdBox sin arena variando la temperatura inicial y usando DMEA como catalizador

DMEA	$T_{amb} - (10 \text{ a } 20 \text{ } ^\circ\text{C})$		T_{amb}		$T_{amb} + (10 \text{ a } 20 \text{ } ^\circ\text{C})$	
	t prom(s)	T prom($^\circ\text{C}$)	t prom(s)	T prom($^\circ\text{C}$)	t prom(s)	T prom($^\circ\text{C}$)
INICIO	0	8-13	0	15-20	0	35-40
TIEMPO DE BANCO	0-120	10-15	0-120	15-20	0-120	35-40
INICIO DE ADICIÓN	120-140	15-20	120-140	20-25	120-140	30-35
FIN DE LA ADICIÓN	140-160	20-25	140-160	25-30	140-160	35-40
GELADO	160-180	30-35	160-180	30-35	160-180	55-60
ENDURECIMIENTO	200-220	25-30	160-180	30-35	280-300	50-55
DESMOLDEO	300-320	20-25	240-260	25-30	1000-1200	25-30

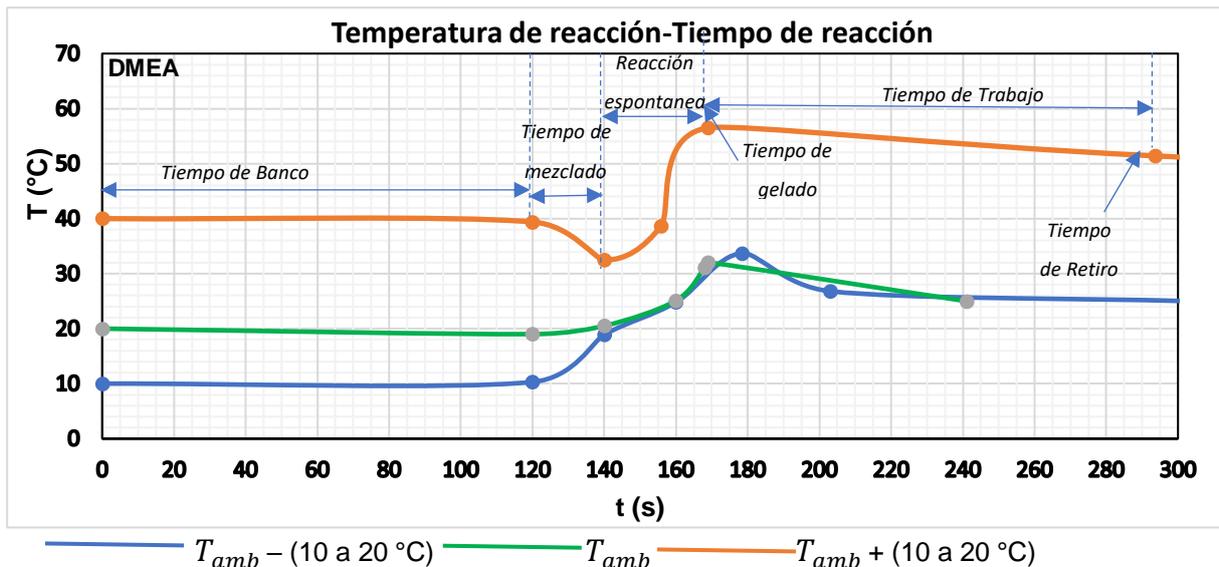


Figura 4.5-3 Gráfica Tiempo-Temperatura de los experimentos con variaciones de temperatura usando DMEA como catalizador

Tabla 4.5-4 Intervalos de tiempo en cada etapa del proceso ColdBox variando el contenido de humedad utilizando DMEA como catalizador

%PESOAGUA	0.2-0.4	0.6-0.8	0.8-1
t DE BANCO (s)	0-120	0-120	0-120
INICIO DE LA ADICIÓN (s)	120-140	120-140	120-140
FIN DE LA ADICIÓN (s)	160-180	160-180	200-220
GELADO (s)	160-180	160-180	260-280
ENDURECIMIENTO (s)	260-280	260-280	440-460
DESMOLDEO (s)	380-400	360-380	620-640

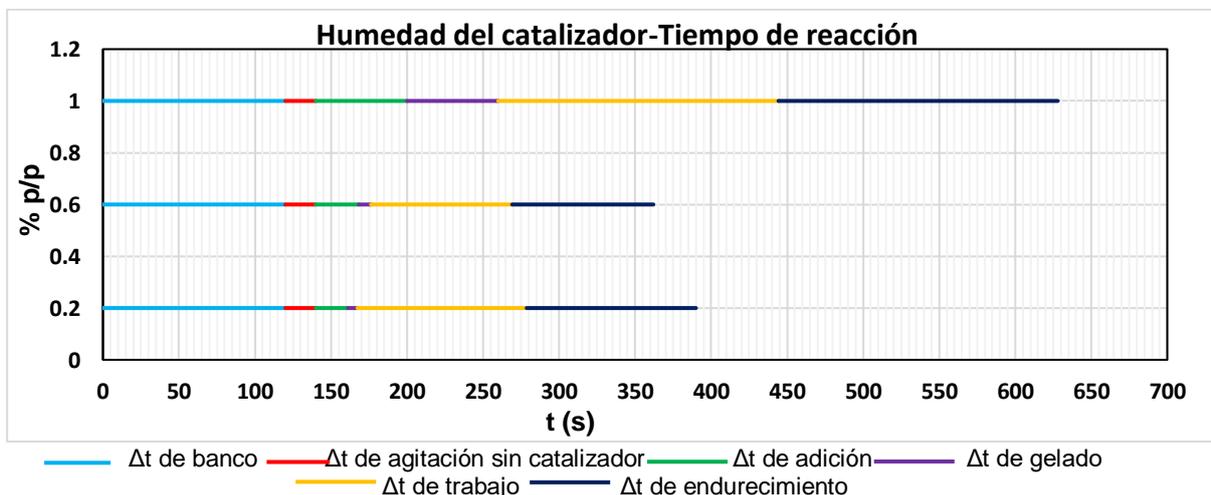


Figura 4.5-4 Diagrama de tiempos de operación del sistema ColdBox sin arena variando la humedad usando DMEA como catalizador

El bloque experimental de variación de cantidad de resina consistió en variar el porcentaje de resina con respecto a una masa de arena de 0.6-1 kg. Los porcentajes fueron de 1-1.5 y 1.5-2 %, ya que estos porcentajes son los que generalmente se usan en la industria de producción de moldes de arena (Beeley,

2001). La comparación de los tiempos de gelado y de endurecimiento de estos dos porcentajes es útil para observar el poder catalítico de los catalizadores a diferentes concentraciones, siendo el porcentaje de resina óptimo de 1-1.5 %.

Tabla 4.5-5 Comparación de la acción catalítica de la DMEA con respecto a la cantidad de resina

AMINA	DMEA	
PORCENTAJE DE RESINA (%)	1-1.5	1.5-2
Δt ADICIÓN	0-20	0-20
Δt GELADO	20-40	60-80
Δt ENDURECIMIENTO	40-60	300-320

La comparación de los resultados de las concentraciones de resinas mostradas en la tabla 4.5-6 da una idea de cuál resina reacciona más con el catalizador que de acuerdo a los resultados la Parte I (poliol) es la más reactiva a las condiciones ambientales ya que la fracción peso w_{PI} de 0.55 a 0.6 da como resultado tiempos de endurecimiento y gelado menores.

Tabla 4.5-6: Comparación de los tiempos de reacción variando la concentración de las resinas.

Fracción peso Parte I (w_{PI})	0.4-0.45	0.45-0.55	0.55-0.6
Δt ENDURECIMIENTO (s)	2200-2400	1800-2000	1600-1800
Δt GELADO (s)	60-80	60-80	40-60
Δt ADICIÓN (s)	15-20	15-20	15-20

4.5.3 Caracterización de las muestras del sistema ColdBox sin arena

Se seleccionaron los dos mejores corbatines para las pruebas de resistencia a la tensión los cuales se presentan en la tabla 4.5-7, mientras que sus resultados se muestran en las tablas 4.5-8 y 4.5-9. Las figuras 4.5-6 y 4.5-7, son las curvas esfuerzo-deformación de cada muestra. Su elección se debió a que fueron las menos porosas y por su similitud cuanto a peso, color y solidez. El área de las probetas se determinó de acuerdo a la norma ASTM 638, que establece que los corbatines deben de medir entre 7 y 14 mm de espesor, entre 6 y 12 mm de ancho de la sección delgada, 50 mm de largo de la sección delgada y 150 mm de separación entre agarraderas (ASTM, 2014). Las pruebas de caracterización mecánica se llevaron a cabo mediante un equipo de pruebas de tensión Shimadzu como el que se muestra en la figura. 4.5-5.



Figura 4.5-5 Máquina de ensayos de resistencia a la tensión

Tabla 4.5-7 Identificación de los corbatines para las pruebas de resistencia a la tensión

BLOQUE	PRIORIDADES	NUMERO DE PRUEBA
1-1.5 %; w_{PI} de 0.45 a 0.55; T_{amb}	1ro	DE1
	2do	DE2
1.5-2 %	1ro	DE3
	2do	DE4
w_{PI} de 0.4 a 0.45	1ro	DE5
	2do	DE6
w_{PI} de 0.55 a 0.6	1ro	DE7
	2do	DE8
T_{amb} -(10 a 20 °C)	1ro	DE9
	2do	DE10
T_{amb} +(10 a 20 °C)	1ro	DE11
	2do	DE12
0.2-0.4 %	1ro	DE13
	2do	DE14
0.6-0.8 %	1ro	DE15
	2do	DE16
0.8-1 %	1ro	DE17
	2do	DE18

Tabla 4.5-8 Resultados de la primera serie de pruebas de resistencia a la tensión

No. de probeta	Área (mm ²)	Módulo Elástico (MPa)	Límite elástico esfuerzo (MPa)	Máx. esfuerzo (MPa)	Máx. Desplazamiento (mm)	Máx. Deformación (%)
DE1	25-30	520-530	2.8-3	17.8-18	1.3-1.35	4.4-4.6
DE3	25-30	540-550	1.8-2	19-19.2	1.3-1.35	4.4-4.6
DE5	25-30	580-590	3-3.2	19.6-19.8	1.6-1.65	5.4-5.6
DE7	25-30	540-550	3.6-3.8	18.2-18.4	1.4-1.45	4.8-5
DE9	30-35	440-450	1.8-2	14.8-15	1.25-1.3	4.2-4.4
DE11	25-30	470-480	2.8-3	18.6-18.8	1.6-1.65	5.2-5.4
DE13	25-30	530-540	3.4-3.6	15.8-16	1.1-1.15	3.6-3.8
DE15	20-25	510-520	2.8-3	11.6-11.8	0.75-0.8	2.6-2.8
DE17	25-30	590-600	2.4-2.6	21.8-22	1.6-1.65	5.4-5.6
Media	25-30	530-540	2.8-3	17.4-17.6	1.35-1.4	4.4-4.6

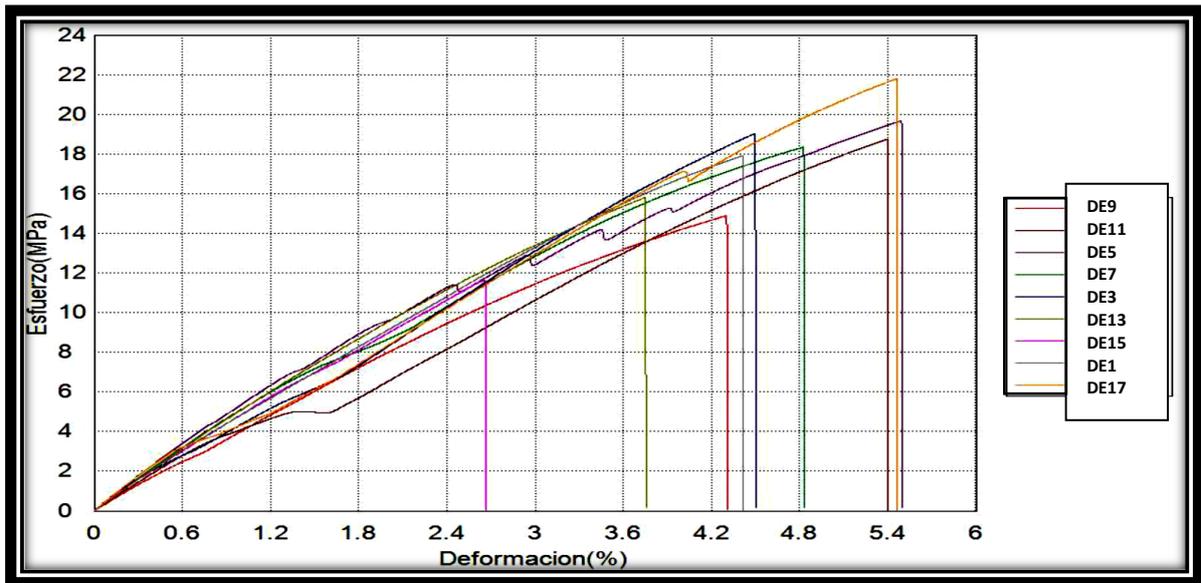


Figura 4.5-6 Gráfica esfuerzo-deformación de la primera serie de pruebas de resistencia

Tabla 4.5-9 Resultados de la segunda serie de pruebas de resistencia a la tensión

No. de probeta	Área (mm ²)	Módulo Elástico (MPa)	Límite elástico esfuerzo (MPa)	Máx. esfuerzo (MPa)	Máx. Desplazamiento (mm)	Máx. Deformación (%)
DE2	30-35	440-450	1.8-2	14.8-15	1.15-1.2	3.8-4
DE4	25-30	580-590	2.6-2.8	21.2-21.4	1.45-1.5	4.8-5
DE6	25-30	610-620	2.8-3	12.2-12.4	0.75-0.8	2.4-2.6
DE8	25-30	520-530	3-3.2	16.2-16.4	1.25-1.3	4.2-4.4
DE10	25-30	390-400	2-2.2	11.2-11.4	1.15-1.2	3.8-4
DE12	25-30	580-590	2.8-3	18.6-18.8	1.45-1.5	4.8-5
DE14	20-25	480-490	2.4-2.6	16-16.2	1.15-1.2	3.8-4
DE16	20-25	520-530	2.6-2.8	18.2-18.4	1.15-1.2	3.8-4
DE18	20-25	620-630	3-3.2	20.8-21	1.45-1.5	4.8-5
Media	25-30	530-540	2.6-2.8	16.6-16.8	1.2-1.25	4-4.2

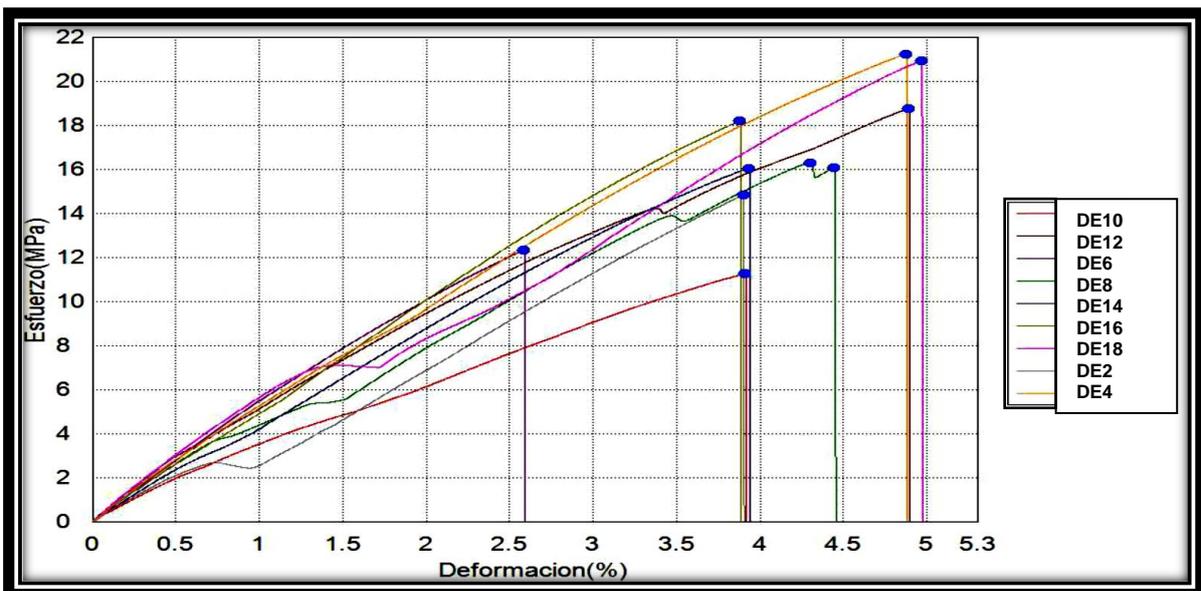


Figura 4.5-7 Gráfica esfuerzo-deformación de la segunda serie de pruebas de resistencia

De acuerdo a los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los corbatines sin arena, a medida que aumenta la temperatura de los reactivos, la resistencia a la tensión aumenta con un comportamiento polinómico de grado 2 de acuerdo a la figura 4.5-8, con una resistencia máxima de 18.8-19 MPa a un rango de temperatura de 35-40 °C dentro del cual se encuentra el punto de ebullición de la DMEA que es de 36.5 °C. El módulo de elasticidad también se comporta como un polinomio cuadrático con respecto a la temperatura del sistema como se muestra en la figura 4.5-9, con un módulo de elasticidad mínimo estimado de 410-420 MPa a una temperatura de los reactivos de 20 a 25 °C. De acuerdo a las curvas esfuerzo-deformación de las probetas DE 9 y DE10, una temperatura de reacción entre 5 y 15 °C da como resultado un material más frágil debido a que el área bajo las curvas es menor que en las probetas DE 11 y 12, estas últimas, sin embargo, presentan dislocaciones a partir de los 14 MPa. Las dislocaciones de las probetas obtenidas a una temperatura entre 35 y 40 °C indican la presencia de una fase amorfa de alto peso molecular que le da cierta flexibilidad al poliuretano, por otro lado, las probetas obtenidas a una temperatura más fría son más frágiles debido a que probablemente a temperaturas entre 5 y 15 °C se favoreció una cristalización repentina del poliuretano, de esta forma se puede explicar una menor cantidad de fase amorfa y a la vez una menor flexibilidad y resistencia a temperaturas bajas.

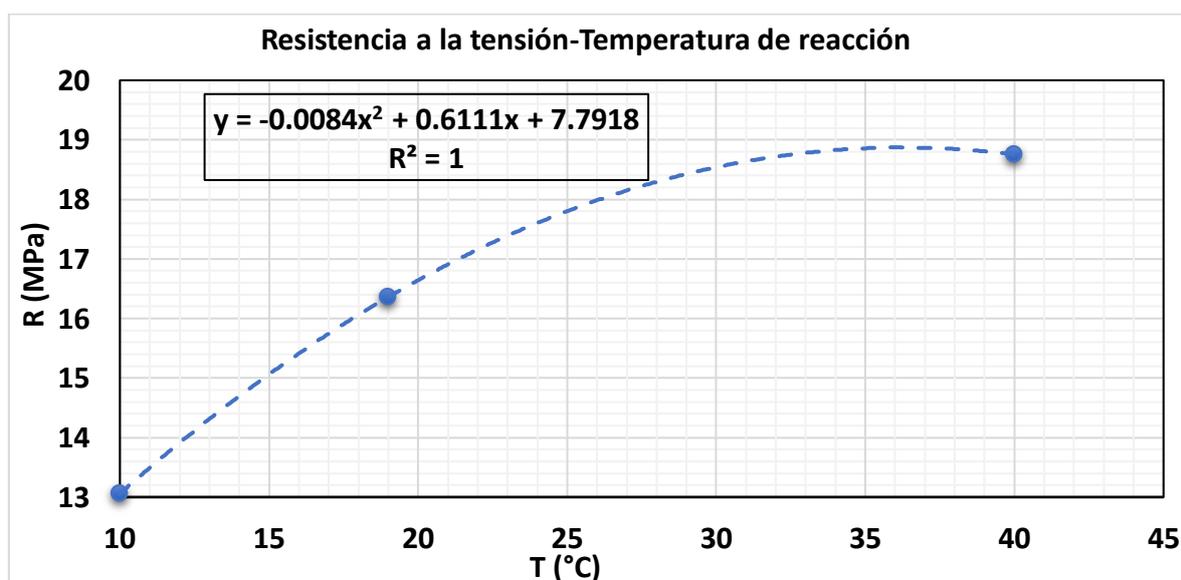


Figura 4.5-8 Curva de tendencia de la resistencia a la tensión con respecto a la temperatura

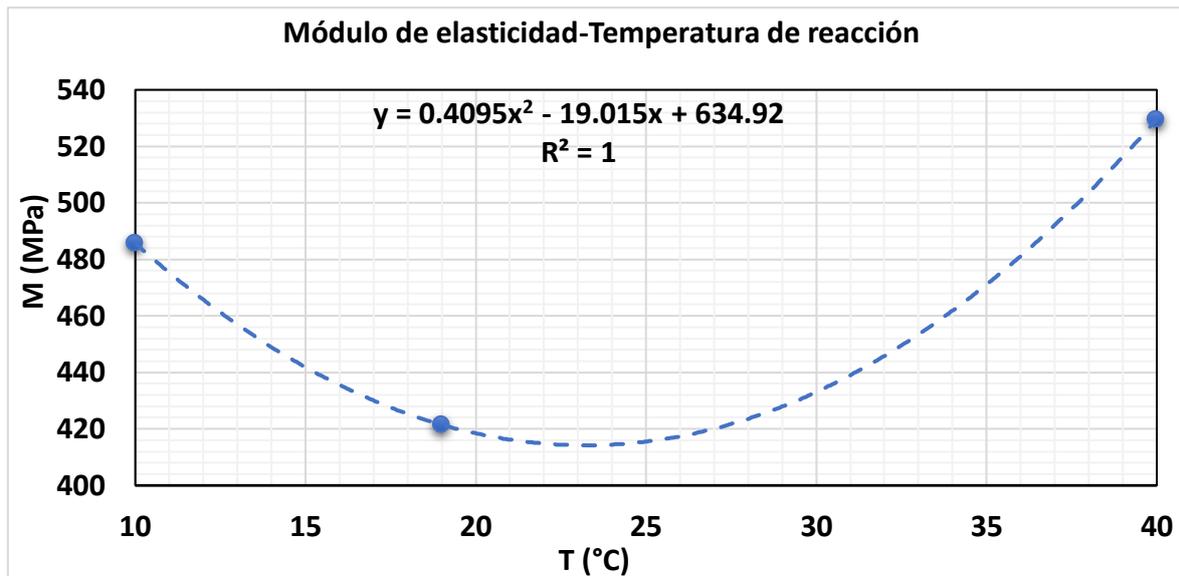


Figura 4.5-9 Curva de tendencia del módulo de elasticidad con respecto a la temperatura

De acuerdo a los resultados de las tablas 4.5-8 y 4.5-9 se obtienen corbatines más resistentes con un porcentaje de resina 1.5-2 % (21.2-21.4 MPa), mientras que en los corbatines a 1-1.5 % la resistencia fue (17.8-18 MPa), esto indica que la DMEA es efectiva como catalizador en el sistema ColdBox sin arena a una concentración de 4-4.5 mg (DMEA /g(Resina) o un porcentaje $\%_{DMEA/resina}=0.35-4$ % Si se compara el porcentaje mínimo del catalizador del sistema con arena $\%_{DMEA/resina}=3$ % para la formulación Proveedor 1, con la concentración estas pruebas sin arena, se requiere de 80-90 % menos amina con una velocidad de agitación de 500-1000 RPM. Las probetas obtenidas con un porcentaje de resinas 1.5-2 % (DE 3 y 4) son ligeramente más dúctiles y resistentes que las obtenidas con 1-1.5 % (DE 1 Y 2) debido a un contenido de fase amorfa de mayor peso molecular. Los resultados indican que un rápido gelado del poliuretano disminuye la resistencia, la tenacidad y la rigidez, por lo que el tiempo de endurecimiento durante la reacción es clave en la elaboración de moldes.

De acuerdo al promedio de los resultados obtenidos al variar la relación de resinas se encontró que el módulo de elasticidad tiene un comportamiento polinómico de segundo grado con respecto a la fracción peso de la Parte I, con un módulo de elasticidad mínimo de 480-490 MPa para una fracción peso w_{PI} de 0.4 a 0.45, se puede observar en la gráfica de la figura 4.5-10 que a mayor cantidad de Parte II mayor es la rigidez, ya que el módulo de elasticidad es el esfuerzo necesario para que un material se deforme y es un indicativo de la fuerza de enlace

interatómico (Askeland, 1998). Otro comportamiento similar se observó con la resistencia a la tensión solo que en este caso a medida que aumenta la Parte I, la resistencia también aumenta, ya que de acuerdo a la tendencia mostrada en la gráfica de la figura 4.5-11, se espera una resistencia mínima de 15.8-16 MPa para una fracción de Parte I de 0.44-0.5. La Parte I le da resistencia y flexibilidad al poliuretano, mientras que la Parte II le da rigidez, de modo que la tenacidad de los corbatines obtenidos a un valor de fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55 es mayor.

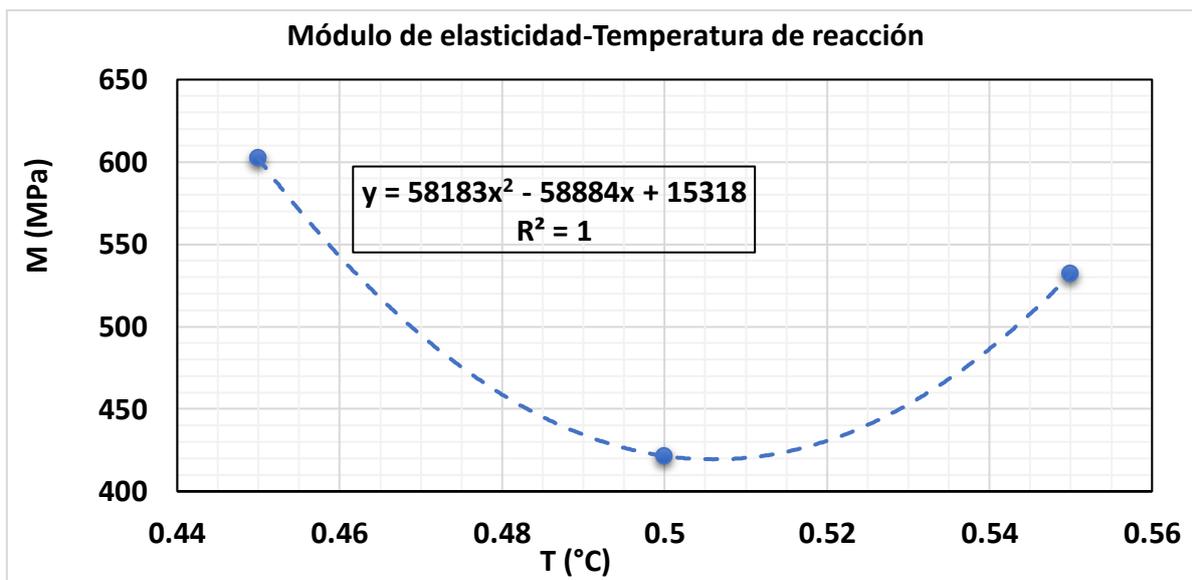


Figura 4.5-10 Curva de tendencia del módulo de elasticidad promedio con respecto a la fracción de Parte I

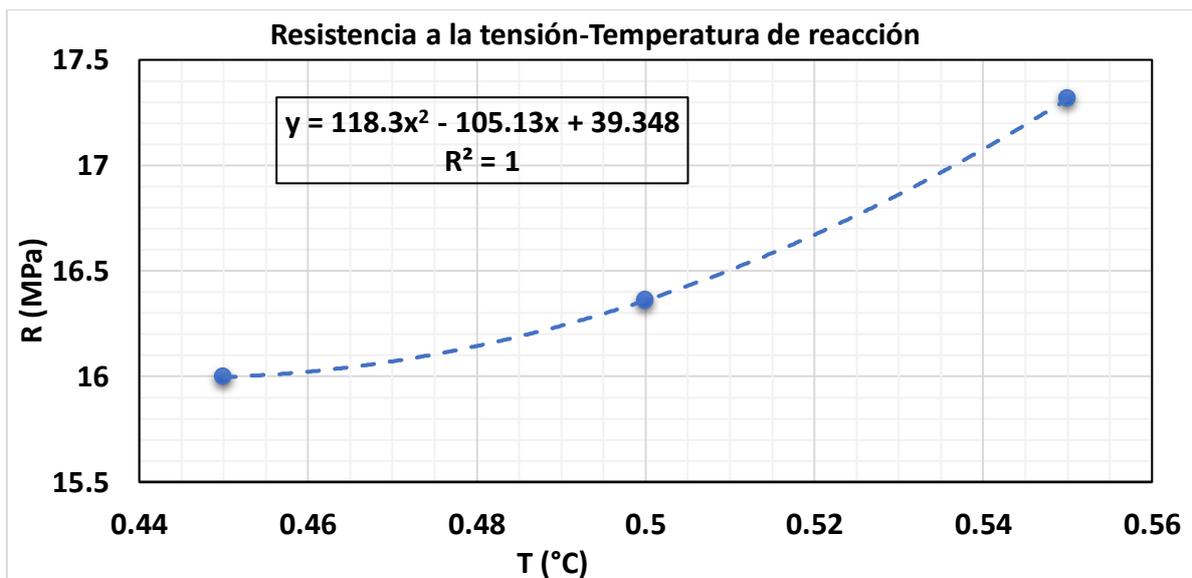


Figura 4.5-11 Curva de tendencia de la resistencia a la tensión promedio con respecto a la fracción de Parte I

De acuerdo al promedio de los resultados de las pruebas de humedad, a medida que el porcentaje de humedad aumenta la rigidez se incrementa, el modelo que mejor se ajusta es de grado 2 como el de la figura 4.5-12 con un mínimo de módulo de elasticidad de 500-510 MPa a 0.2-4 % de humedad, esto se explica porque a mayor contenido de agua se forman más enlaces urea que le otorgan rigidez al polímero debido a los puentes de hidrógeno entre las moléculas. Otro comportamiento muy similar con respecto a la humedad fue la resistencia (véase figura 4.5-13) ya que también se comportó como un polinomio de grado 2, con un mínimo de resistencia de 13.4-13.6 MPa a una humedad de 0.4-0.6 %. Con estos resultados se puede observar que el agua promueve la formación de enlaces fuertes, pero tiene la desventaja de generar muchas burbujas de CO₂, por lo que el porcentaje óptimo es de 0.4-0.6 %.

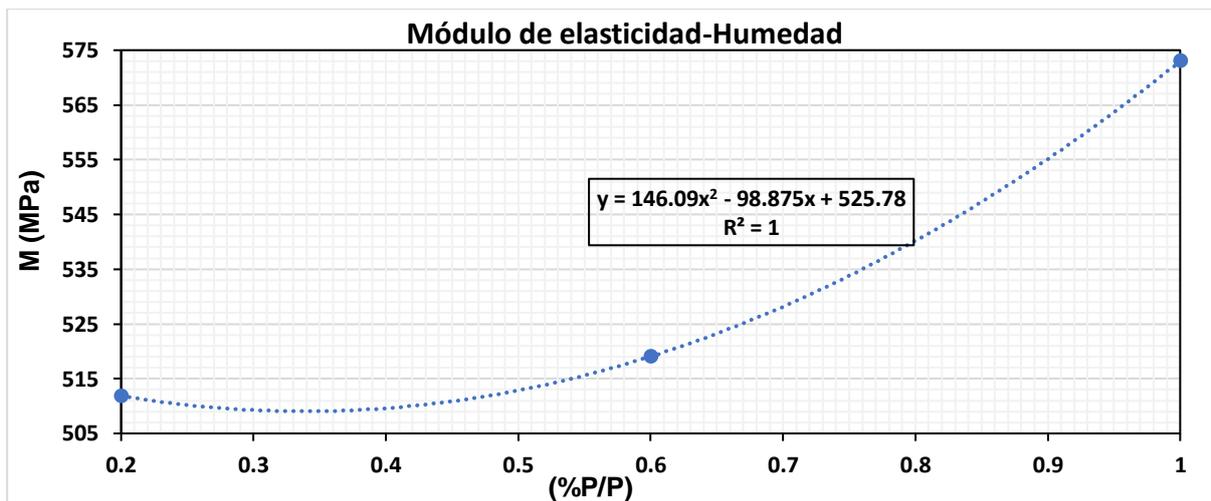


Figura 4.5-12 Curva de tendencia del módulo de elasticidad promedio con respecto al porcentaje de humedad

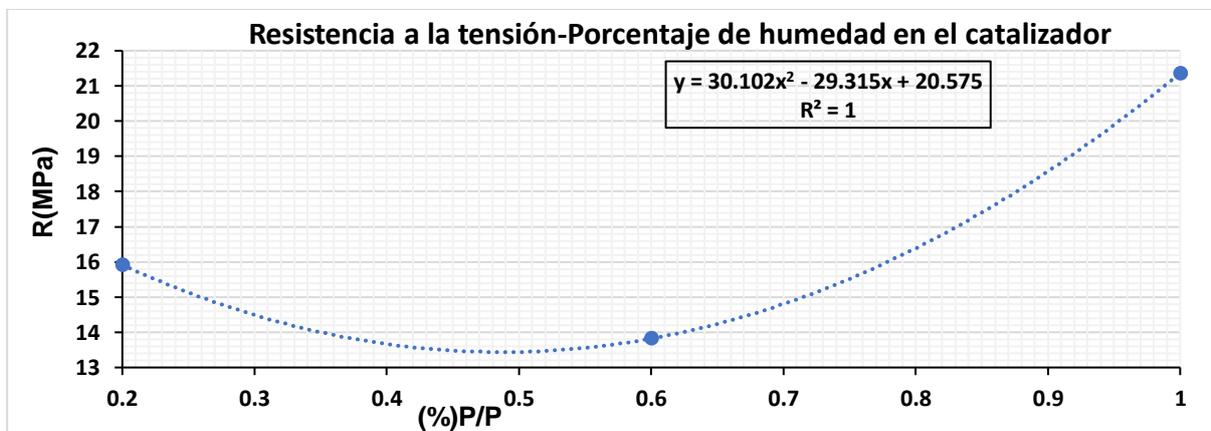


Figura 4.5-13 Curva de tendencia de la de resistencia a la tensión promedio contra porcentaje de humedad

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se cumplió el objetivo general, ya que se analizó el desempeño de la DMEA en el proceso ColdBox con arena y sin arena a diferentes condiciones de temperatura, concentración, humedad; además de su comportamiento con respecto a los tiempos de banco y de curado de las formulaciones con las que se trabajó.

En la determinación de los parámetros cinéticos se estimó una energía de activación $E_a=94.25$ kJ/mol y una cantidad mínima de catalizador de 0.46 a 0.54 g para una cantidad de 10 a 15 g de una fracción peso de Parte I w_{PI} de 0.45-0.55, los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 25 a 30 °C y mediante agitación manual. Se observó experimentalmente que la DMEA es más reactiva que el Catalizador Petramin 1, el Catalizador Petramin 2 y el Catalizador Petramin 3, pero la velocidad de reacción disminuye con respecto al aumento de temperatura en sistemas abiertos debido a la alta volatilidad de DMEA dándole desventajas con respecto a las demás.

Se determinó mediante cromatografía GC/MS la composición y la distribución de pesos moleculares de PI y PII para obtener los pesos moleculares iniciales de los compuestos reactivos, así como el porcentaje de estos en las mezclas de resinas, ($M_n = 214.759$ y 24.62 % respectivamente para la relación 50/50). Al comparar el peso molecular inicial con los calculados en las pruebas cinéticas y en el cromatograma GPC se determinó que DMEA promueve el gelado en valores de GP (grado de polimerización) que van de 4 a 4.5, lo que a su vez indica una funcionalidad para este sistema reactivo entre 2.67 y 2.57 respectivamente.

Se determinaron las mejores condiciones para el uso de la DMEA en el sistema con arena, las cuales fueron: temperatura de gasificación de 45 a 55 °C, temperatura del herramental 50-60 °C, porcentaje de resina 1.5-2 %, fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55, tiempo de banco de 3 a 5 minutos, porcentaje $\%_{DMEA/resina}$ de 3 a 3.5 % cuando se usa la formulación Proveedor 1 mientras que para el uso de la formulación Proveedor 2, las condiciones más adecuadas fueron con un porcentaje de resina de 1.5-2 %, fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55, temperatura de gasificación 50-55 °C, temperatura del herramental de 50-60 °C, porcentaje $\%_{DMEA/resina}$ 3.5-4 % y tiempo de curado de 30 a 45 minutos. La resistencia promedio obtenida con la formulación Proveedor 1 fue de 180-190 psi, mientras que el promedio en la formulación Proveedor 2 fue de 270-280 psi. Se demostró gracias a la repetitividad

que las resistencias con respecto al tiempo de banco cuando se usa DMEA como catalizador se comportan de manera periódica para la formulación Proveedor 1 con fluctuaciones ± 3.5 psi en torno a su valor promedio (180-190 psi). El comportamiento con respecto al tiempo de curado de la formulación Proveedor 1 usando DMEA fue periódico y con amplitudes muy marcadas, mientras que lo mostrado por la formulación Proveedor 2 son ligeras fluctuaciones que se amortiguan hasta un valor final, lo que sugiere que DMEA favorece a la formulación Proveedor 2 debido a que se presentan menos reacciones secundarias después del curado obteniéndose una resistencia de 350 a 360 psi a las condiciones más óptimas para la formulación Proveedor 2. Se observó que una diferencia de temperaturas entre el herramental y la gasificación de 10 a 20 °C contribuye a la condensación de la amina y, por consiguiente, a la falta de curado interno. Además, la cantidad de catalizador mínima que se puede emplear para obtener un molde con DMEA es $\%_{DMEA/resina}$ de 1 a 1.3. La fracción peso con un rendimiento mayor en general fue w_{PI} entre 0.45 y 0.55.

Con los resultados de los experimentos del sistema ColdBox sin arena usando DMEA se llegó a la conclusión que el poliuretano sin arena es más resistente, con un promedio de resistencia a la tensión de 16.6-16.8 MPa. La cantidad mínima de catalizador en las pruebas sin arena fue de $\%_{DMEA/resina}=0.35-0.4$, lo que indica que la velocidad de agitación de 1000 RPM reduce de un 80 a 90 % la cantidad de DMEA que se necesitaría para una reacción agitada manualmente. La relación de resinas que dio lugar a los corbatines más resistentes a condiciones ambientales fue la fracción peso w_{PI} de 0.45 a 0.55, mientras que la relación que da lugar a los corbatines más rígidos es la fracción peso w_{PI} de 0.55 a 0.60. Se comprobó que se puede obtener un poliuretano muy resistente (20-21 MPa) y muy rígido con un porcentaje de humedad de 0.8 a 1 % peso en el catalizador, pero no es recomendable usar porcentajes más altos debido a la formación de burbujas y tiempos de endurecimiento muy largos. La temperatura óptima para la obtención de poliuretano en el laboratorio fue a una temperatura de resinas de 35 a 40 °C muy cercana al punto de ebullición de la DMEA.

Se determinó el peso molecular promedio \bar{M}_w del poliuretano obtenido con DMEA en el sistema sin arena mediante cromatografía GPC, obteniéndose un valor de 240000 a 250000, y un valor de $PDI=1.6-1.7$, lo cual indica que la DMEA tiene uno de los rendimientos más altos en cuanto a grado de polimerización del

poliuretano con respecto a otras aminas, pero el grado de polidispersidad es un factor que le da desventaja para ser usado para producir un material rígido.

De manera general se concluye que la DMEA es un buen catalizador para ser usado en el proceso ColdBox dado a que los moldes obtenidos exhiben una alta resistencia con las condiciones adecuadas, por otro lado, la DMEA favorece la formación de un poliuretano aun más resistente cuando no está combinado con arena.

Con el propósito de profundizar en el tema y obtener mejores resultados, se recomienda lo siguiente:

1. Llevar a cabo determinaciones de los parámetros cinéticos a velocidades de agitación iguales a las que se van a usar en las pruebas del sistema ColdBox sin arena y trabajar con base en la cantidad mínima de catalizador, para esto se podría hacer uso de un termómetro láser.

2. Mediante calorimetría diferencial de barrido, determinar las temperaturas de transición vítrea, cristalización y de fusión de las muestras que exhiban características termoplásticas con el fin de establecer una relación entre el peso molecular mediante el modelo de Flory-Fox y encontrar el valor límite de T_g y M_n antes del gelado.

3. En el sistema ColdBox con arena se recomienda llevar a cabo una serie de pruebas de resistencia inmediata (sin tiempo de curado) a diferentes tiempos de banco, y otra serie de experimentos con el mismo tiempo de banco, pero diferente tiempo de curado para poder analizar por separado la influencia de estas dos variables. También se recomienda llevar a cabo experimentos donde solo cambie el tiempo de soplado para corroborar que esta variable influye en la resistencia.

4. En el sistema sin arena se recomienda extender cada bloque experimental para obtener más puntos en las gráficas y corroborar las tendencias que se obtuvieron en estos experimentos. También se recomienda almacenar e identificar el poliuretano de las pruebas donde no se obtuvieron corbatines, ya que pueden ser útiles si se quieren llevar a cabo pruebas de termogravimetría, SEM, etc.

La investigación y el desarrollo de los catalizadores en la industria de la fundición está lejos de ser un tema resuelto, por eso es necesario continuar con el estudio experimental con otras aminas diferentes e implementar los resultados en pruebas a nivel planta piloto para poder escalar los conocimientos adquiridos a nivel industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- A.Gardziella. (2000). *Phenolic Resins*. Berlín: Springer.
- Ademoh, N. (2010). Evaluation of the Tensile Strength of Foundry Cores Made with Hybridized binder Composed of Neem and Nigerian Gum Arabic. *International Journal of the Physical Sciences*, 557-563.
- AFS Forecast and Trends. (2017). Census of world casting production, global casting production expands. *Moder Castings*, 23-26.
- Aguirre, I. (2013). *Uso de nanopartículas de carbono en la fabricación de corazones de arena para la fundición*. Monterrey, Nuevo León: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- al., M. e. (1981). *Estados Unidos Patente nº 4,293,480*.
- Askeland. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. México, DF.: Thompson Editores.
- ASTM. (15 de December de 2014). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. *Designation:D638-14*. West Conshohocken, Pennsylvania , United States: ASTM.
- ASTM. (Enero de 2019). *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. Obtenido de Reserchgate.net: <https://www.reserchgate.net/publication/330713593>
- BBVA. (2020). *Sector Automotriz: Retos y Oportunidades*. CDMX: BBVA.
- Beeley, P. (2001). *Foundry Technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Carraher. (2003). *Polymer Chemistry*. New York: Marcel Dekker.
- Chanda, M. (2009). *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Clemison, I. (2008). *Castable Polyurethane Elastomers*. Boca Raton: CRC Press.
- Corichi, C. (12 de Agosto de 2020). Importancia de la industria automotriz. *El Sol de México*, pág. 1.
- Davis, F. J. (2004). Polymer Chemistry. En F. J. Davis, *Practical Approach in Chemistry* (págs. 1-2). Oxford, Inglaterra: Oxford University.
- Dow Chemical. (2009). *Pure, Modified and Polimeric MDI, Bulk and Drum Handling & Storage Guide*. Midland,MI. USA.: Dow Chemical Company.
- Fakirov. (2017). *Fundamentals of Polymer Science for engineers*. Auckland: Wiley-VCH.

- Goldschmidt. (2007). *Basics of Coating Technology*. Hannover: Vincentz Network.
- HACH. (2011). *Titulador Karl Fischer, Manual de Usuario*. Berlín, Alemania: HACH Company.
- Herrera, A. (Mayo de 2010). Tesis en Opción al Grado de Doctor en Ingeniería de Materiales. *Desarrollo de un aglutinante orgánico para la fabricación de moldes y corazones de arena*. Monterrey, Nuevo León, México: UANL.
- Kaneyoshi, A. (2007). *Polyurethane and Related foams: Chemistry and Technology*. Boca Raton: CRC Press.
- Kumar. (2003). *Fundamentals of polymer engineering*. New York: Marcel Dekker.
- Levenspiel, O. (2005). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México, DF: Reverté.
- Lide. (2005). *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press.
- López Serrano, F. (2015). *Introducción a la ciencia de los polímeros*. Guadalajara, Jalisco.: Universidad de Guadalajara.
- Mahmoud, A. (2016). The role of amine catalyst on the mechanical properties and morphology of the polyurethane foam mortar mixes. *Journal of Al Ahzar University Engineering Sector*, 965-976.
- McMurry, J. (2008). *Química Orgánica*. México D.F.: Cengage Learning.
- PETRAMIN. (2012). *Hoja de Seguridad de materiales*. Irapuato, Gto. México: Petramin.
- Pilato, L. (2010). *Phenolic Resins: A Century Of Progress*. Berlín: Springer.
- Sardon, H. (6 de Mayo de 2015). *ACS Publications*. Obtenido de Macromolecules: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384>
- Secretaria de Economía. (2012). *Programa estratégico de la industria automotriz*. México, DF.: Secretaria de Economía.
- SEMARNAT. (2016). *Guía para la elaboración de la cédula de operación anual. Industria automotriz*. México, DF.: SEMARNAT.
- Shackelford, J. (1995). *Ciencia de los materiales para ingenieros*. Naucalpan, Edo México.: Prentice Hall Hispanoamerica.
- Skoog, D. A. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México D.F.: Cengage Learning.
- Sonnenschein, M. F. (2015). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. New Jersey: Wiley.

Stashenko, E. E. (2010). Algunos aspectos prácticos para la determinación de analitos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. *Scientia Chromatographica*, 29-47.

Szycher, M. (2013). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press.
Universal. (05 de 11 de 2019). *Inicio/cartera*. Obtenido de El universal: <https://www.eluniversal.com.mx/cartera/industria-automotriz-en-picada-lleva-28-meses-de-mala-racha>

ANEXOS

A. FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO KARL FISHER (HACH, 2011)



Figura A.1 Componentes del equipo de titulación Karl Fisher

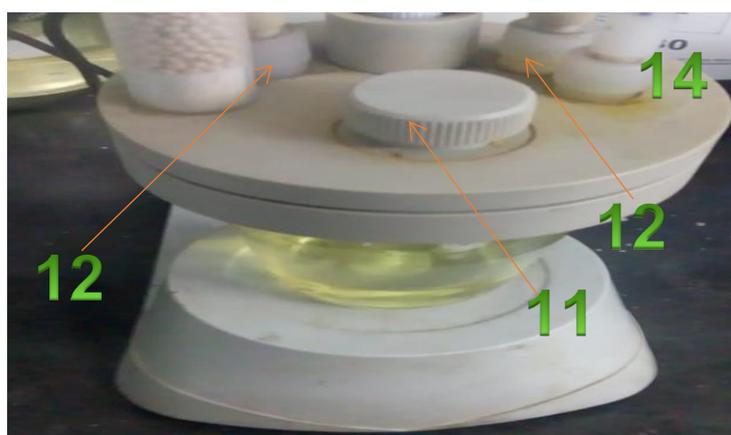


Figura A.2 Componentes de la celda de titulación (*Karl Fischer Titralab 1S2B*)

Los componentes del equipo Karl Fisher se muestran en la figura A.1 y cada uno viene identificado en la imagen por un número: (1) cuerpo del titulador, (2)

bureta de titulación, (3) composite como titulante, (4) metanol como medio de titulación, (5) celda de titulación, (6) base magnética, (7) botella de residuos, (8) tubo desecante, (9) tablero, (10) electrodo.

Los componentes de la celda de titulación se muestran en la figura A.2 también identificado por números: (11) tapa para meter la muestra, (12) entrada de la manguera de los residuos, (13) manguera para disponer solvente, (14) manguera para disponer titulante.

A.1 Procedimiento de programación del equipo Karl Fisher

Al encender el titulador Karl Fisher aparecerá la pantalla el menú principal (figura A.3).



Figura A.3 Menú principal

1. Selección "Programar".
2. Seleccionar "P1 KF Estándar" y después ingresar la opción "continuar", para poder ver las opciones del titulador.
3. No se cambia nada del menú, solo se especificará la cantidad de mililitros de la muestra, para ello seleccionará "Unidades".
4. Después seleccionar "U.A Volumen" .
5. Seleccionar mediante las flechas del tablero, la cantidad deseada de muestra a titular, en este caso se usará 1 mL, y en caso de tener humedades más altas, se escribirá 0.5 mL.
6. Regresar hasta el menú principal con la flecha hacia atrás.

A.2 Operación de purga y cambio de celda

Para purgar las mangueras y cambiar la celda, presionar la opción "actuación manual" del menú principal (figura A.4).



Figura A.4 Menú de actuación manual

1. Seleccionar la opción “Bureta”.
2. Seleccionar “Verter” para purgar la manguera dosificadora, la opción “Aspirar” es para llenar la bureta, y la opción “Recuperación” para regresar el titulante a la botella. Una vez que se hacen los ajustes necesarios se regresa al menú de “actuación manual”.
3. Seleccionar la opción “Bombas” y aparecerá el siguiente menú. Seleccionar “Disponer solvente” para purgar un poco la manguera, luego presionar “detener”.
4. Para activar manualmente el agitador de la celda, seleccionar la opción “agitador” y manipular con las flechas del tablero a una velocidad media (el manual del equipo recomienda 30 %).
5. Para vaciar la celda de titulación, bajar la manguera que comunica al recipiente de residuos, que se localiza por detrás del tubo desecante de la celda. Después seleccionar la opción “vaciar celda”.
6. Levantar la manguera de los residuos de modo que no toque el medio y seleccionar la opción “disponer solvente” para llenar la celda con solvente nuevo.

A.3 Titulación

1. En el menú principal, se selecciona la opción “titular”, y se desplegará las diferentes configuraciones predeterminadas, seleccionar la opción “P1 KF estándar” que corresponde a la configuración que definimos en el paso 3 de programación.
2. El aparato le preguntara si quiere realizar la titulación con el medio existente o si quiere agregar más solvente. Si se realizaron bien los pasos de la sección “Purga y cambio de celda” seleccionar la opción “continuar”.
3. Comenzará una pre-titulación con el propósito de neutralizar el medio de la celda. Se inyectará poco a poco titulante para alcanzar este estado (en caso

de que se requiera más de una bureta de titulante, detener la operación y cambiar la celda de titulación.

- Una vez que se ha terminado la pre titulación, aparecerá en la pantalla “acondicionando vaso”, pasará un minuto y si la deriva (flujo de titulante $\mu\text{L}/\text{min}$) alcanza un valor inferior a 30, puede comenzar la titulación al seleccionar “continuar”:
- Antes de ingresar la muestra en la celda de titulación, se tara una jeringa vacía con tapa.
- Se mide el mililitro de amina y se pesa la jeringa para registrar la masa de la amina que dividida entre 1 mL da como resultado la densidad de la amina. Después de esto agregar la muestra a la celda de titulación.
- Se abre la celda de titulación desenroscando la tapa de la celda (componente 11 de la figura 3.1.4). Cerrar inmediatamente una vez que se agregue la muestra y presionar “✓” en el tablero del titulador. Se llevará a cabo la titulación y se registrará en la pantalla la cantidad de titulante utilizada. La celda adquirirá un color amarillento conforme se le agrega titulante, la titulación terminará cuando no se registre algún cambio de la concentración después de 10 segundos.
- Los resultados se desplegarán en la pantalla, si desplaza hacia abajo con la flecha 2 “abajo” aparecerán más resultados (figura A.5).

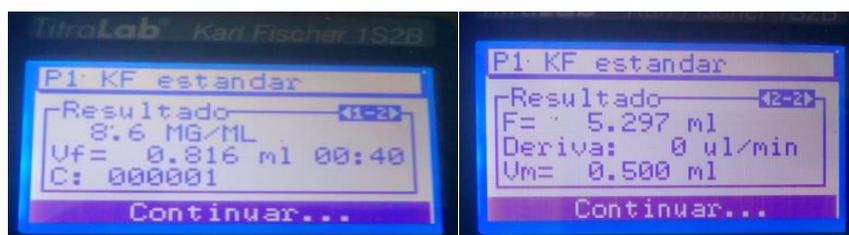


Figura A.5 Resultados de la titulación.

El resultado se da en mg de agua por cada mL de muestra, (Vf) significa volumen de titulante utilizado, (C) es el número del experimento, (F) es el patrón del titulante, o los mg de agua por mililitro de titulante usado, Deriva, es el cambio de la concentración antes de terminar la titulación y (Vm) es el volumen de la muestra.

B. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN DE LA MÁQUINA DE INSUFLADO



Figura B.1 Soplador ColdBox (*Simpson test pieces blower*)

1. Colocar el cartucho en el brazo de soporte del soplador y asegurar el herramental entre las dos placas calefactoras.
2. Girar la palanca de selección neumática en la “posición 2” (figura B.2) y asegurar el herramental entre las dos placas.
3. Hacer coincidir el orificio del soporte con el orificio que se encuentra sobre las dos placas.
4. Girar la palanca a la “posición 3” y después rápidamente a “la posición 4” para que se llene el molde que está entre las dos placas. Para asegurar el llenado esperar 3-4 segundos, y después girar la palanca en sentido contrario hasta la “posición 2”.
5. Girar el selector del vaporizador de amina en la posición deseada (véase anexo D *Procedimiento operacional del vaporizador de amina*), después oprimir el botón verde del tablero del insuflador para aplicar la amina, presionar enseguida el botón rojo y después girar la palanca hasta la “posición 1”.
6. Retirar el herramental el cual contiene la pieza de arena hecha.

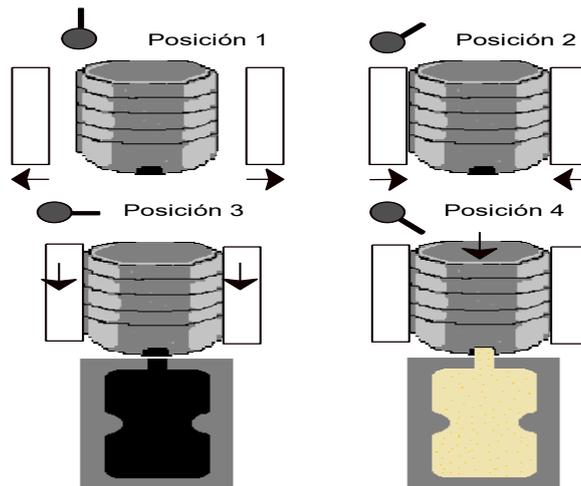


Figura B.2 Posiciones de la palanca de selección

C. PROCEDIMIENTO DE LA MÁQUINA DE PRUEBAS DE RESISTENCIA

El aparato de pruebas de resistencia se muestra en la figura C.1.

1. Asegurarse que el aparato se encuentre en el modo “Core Tensile Strenght” .
 2. Alinear las tenazas de la máquina de ensayo y colocar el corbatín de arena en medio del hueco que se forma entre las dos piezas metálicas.
 3. Presionar el botón “CD” y enseguida el botón “Z” .
 4. Presionar el botón “START” para comenzar la prueba.
 5. Registrar los tiempos de prueba y las resistencias a la tensión obtenidas.
- Limpiar el área del aparato, en especial las tenazas antes de iniciar una nueva prueba.



Figura C.1 Máquina de pruebas de resistencia (*Simpson Core Tensile Strenght tester*)

D. PROCEDIMIENTO OPERACIONAL DEL VAPORIZADOR DE AMINA

Modo automático

Girar la perilla de selección de modo del vaporizador a la opción “AUTO”. En esta opción no es necesario modificar ningún parámetro del equipo.

Modo manual

El proceso se realiza con los tres selectores ubicados abajo del PLC del vaporizador. Girar el selector de “Flujo bajo” el tiempo requerido, del mismo modo el

selector de “Flujo alto” y finalmente el selector de “enjuagado”. Cada que se acciona un selector, los otros dos deben de estar desactivado.



Figura D.1 Vaporizador de amina (*Simpson Catalyst Vaporizer*)

E. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CROMATOGRAFÍA GC/MS CON LAS RESINAS PARTE I Y II

Los resultados de las tablas que se presentan en este anexo son los parámetros y los compuestos correspondientes a los picos mostrados en las figuras de la sección 4.1.

Tabla E.1 Resultados de las pruebas cromatográficas de la Parte I

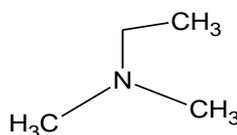
PICO	t RET (minutos)	t INICIO (minutos)	t TERM (minutos)	% AREA	COMPUESTO
1	1.626	1.604	1.661	0.37	Trimetilbenceno
2	1.736	1.704	1.764	0.23	Trimetilbenceno
3	1.876	1.838	1.923	0.98	Trimetilbenceno
4	1.953	1.926	2.183	10.13	Fenol
5	2.21	2.186	2.288	1.81	Trimetilbenceno
6	2.427	2.404	2.5	3.84	Succinato de dimetilo
7	2.617	2.569	2.644	2.77	Metilpropilbenceno
8	2.734	2.715	2.798	2.64	Etilxileno
9	2.859	2.814	2.903	1.31	Fenilpropanal
10	3.062	2.999	3.128	4.75	Etilxileno
11	3.182	3.138	3.256	5.07	Etilxileno
12	3.572	3.527	3.624	1.97	Etilxileno
13	3.773	3.719	3.819	3.84	Tetrametilbenceno
14	3.863	3.833	3.89	5.06	Tetrametilbenceno
15	4.264	4.204	4.353	2.36	Dimetilestireno
16	4.475	4.391	4.548	14.65	Glutarato de dimetilo
17	4.58	4.549	4.62	3.39	Glutarato de dimetilo
18	5.085	5.058	5.118	0.26	Dietiltolueno
19	5.24	5.213	5.296	2.42	Naftaleno
20	5.447	5.368	5.491	1.32	Dietiltolueno
21	5.549	5.533	5.574	0.32	Dietiltolueno

22	5.862	5.844	5.978	4.83	Adipato de dimetilo
23	8.13	8.113	8.155	2.17	Metil éster de ácido palmítico
24	8.601	8.587	8.611	9.21	Metil éster de ácido linoleico
25	8.614	8.611	8.632	5.21	Metil éster de ácido oleico
26	8.682	8.67	8.697	0.89	Metil éster de ácido palmítico
27	9.412	9.395	9.432	8.22	Adipato de bis(2-etilhexilo)
Solventes		91.78 %	Aditivos		8.22 %

Tabla E.2 Resultados de las pruebas cromatográficas de la Parte II

PICO	t RET (minutos)	t INICIO (minutos)	t TERM (minutos)	% AREA	COMPUESTO
1	1.061	1.043	1.079	0.45	Xileno
2	1.109	1.086	1.167	1.87	Xileno
3	1.261	1.244	1.278	0.44	Xileno
4	1.289	1.279	1.306	0.22	Trimetildecano
5	2.219	2.198	2.248	2.05	Trimetilbenceno
6	2.263	2.243	2.282	1.86	Trimetildecano
7	2.403	2.378	2.425	2.00	Trimetilbenceno
8	2.562	2.547	2.575	2.88	Metilpropilbenceno
9	2.639	2.629	2.662	1.04	Fenilpropanal
10	2.692	2.676	2.711	3.13	Fenilpropanal
11	2.725	2.714	2.748	2.98	Isopropiltolueno
12	2.782	2.777	2.803	0.55	Trimetildecano
13	2.86	2.848	2.873	2.48	Etilxileno
14	2.877	2.874	2.913	2.07	Tetrametilbenceno
15	2.955	2.939	2.969	1.00	Dimetilestireno
16	2.977	2.97	2.989	0.68	Dietiltolueno
17	3.042	3.02	3.083	1.17	Dietiltolueno
18	3.095	3.085	3.109	0.36	Dietiltolueno
19	3.145	3.124	3.171	1.48	Naftaleno
20	3.182	3.172	3.245	1.61	Dietiltolueno
21	5.36	5.326	5.424	3.15	Metil éster de ácido palmítico
22	5.843	5.799	5.913	2.02	MDI
23	6.135	6.085	6.152	15.45	Metil éster de ácido linoleico
24	6.165	6.152	6.186	8.54	Metil éster de ácido oleico
25	6.217	6.186	6.286	40.52	MDI
Solventes		57.46 %	Aditivos		0 %
Diisocianato					42.54 %

F. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA DMEA



F.1 Estructura química

F.2 Propiedades físicas y químicas (PETRAMIN, 2012)

Número de identificación	CAS 598-56-1
Fórmula molecular	C ₄ H ₁₁ N
Peso molecular	73.14 g/gmol
Color/forma	Líquido incoloro
Punto de ebullición	36.5 °C
Punto de fusión	-140 °C

Densidad	0.675 g/mL
Constante de disociación	pKa = 10.16 (ácido conjugado)
Coefficiente de partición octanol/agua	logK _{ow} = 0.70
Solubilidad	Miscible
Índice de refracción	1.3705 a 25 °C
Presión de vapor	3.52x10 ² mmHg a 25 °C
pH a 50 g/L	12

F.3 Hoja de seguridad DMEA (Lide, 2005)

F.3.1 Efectos a la salud humana

Estudios en exposición en humanos/ Exposiciones experimentales a cuatro voluntarios a 100 mg/cm³ de N, N- dimetiletilamina por quince minutos, causa irritación de la membrana mucosa de los ojos, malestar visual subjetivo (vista borrosa), y edema visible en epitelio corneal. A demás, un número de efectos sistémicos como taquicardias, caídas de presión transitorias en la presión sanguínea.

En el sistema respiratorio se presentan irritación de las vías respiratorias.

En el sistema digestivo causa diarrea, sabor metálico y nauseas.

Se pueden presentar dolores de cabeza y fatiga.

En la piel puede provocar quemaduras.

F.3.2 Antídoto y tratamiento de emergencia

Tratamiento básico: Colocar al paciente en un área ventilada, en caso de inhalaciones prolongadas, aplicar dosis de oxígeno con una mascarilla a 10 l/min.

Por contaminación en los ojos, enjuagar con abundante agua inmediatamente. Irrigar cada ojo con una solución salina al 0.9 % durante su traslado al médico.

En caso de ingestión, no usar eméticos. Enjuagar la boca y diluir 5mg de carbón activado en 200 mL de carbón activado.

En lesiones de la piel, lavar heridas con agua y jabón y cubrir con vendajes limpios y esterilizados después de la descontaminación.

F.3.3 Datos de contaminación ambiental

La DMEA que se utiliza en la industria de la manufactura de compuestos de amonio cuaternarios, en la producción de moldes en la industria de la fundición, como estabilizador de hidrocarburos clorados y derivados del vinil, puede resultar presente en corrientes de desecho que pueden desembocar en el ambiente.

Si se deja en el aire, se descompondrá en la atmósfera por la reacción fotoquímica la cual le da una vida media de 5 horas. Si se deja en el suelo, se espera que tenga

una rápida descomposición en cationes debido a su valor de pKa de 10.16, los cuales son absorbidos por el carbón orgánico y la arcilla presente. No hay riesgo latente por su evaporación desde la superficie del suelo seco o mojado, debido a que rápidamente forma compuestos químicamente estables una vez que se disocia en el agua presente en el aire. Algunas bacterias como la *Methanosarcina Barkeri* degradan la DMEA bajo condiciones anaeróbicas. En medios acuosos, la DMEA se disocia casi por completo en la forma del catión con un pH de 5 a 9 por lo que no representa un contaminante importante para la vida acuática.

Fuentes naturales: Descomposición de peces

F.3.4 Equipo de protección, medidas de seguridad y vestimenta

Cuando el ingeniero controla la DMEA debe de poseer respiradores de cara completa con cartuchos para filtrar el aire de vapores desprendidos.

Para manipularla se debe usar guantes de nitrilo o de hule para mayor protección.

Se debe encender las campanas de extracción cada que se abran los contenedores con DMEA.

Mantener el producto en lugares frescos, lejos de fuentes de ignición.

F.4 Usos y aplicaciones

Producción de DMEA para la elaboración de aminas cuaternarias, como catalizadores en la industria de la fundición, como estabilizadores de hidrocarburos clorados y derivados del vinilo.