



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DEL DESEMPEÑO DE LA MEZCLA
CATALÍTICA CON DIMETILISOPROPILAMINA (DMIPA)
COMO PRINCIPIO ACTIVO EN LA SÍNTESIS DE
POLIURETANO PARA EL PROCESO “COLD BOX”

TESIS MANCOMUNADA

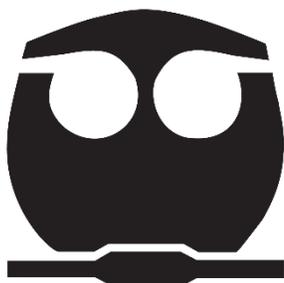
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A N

CÉSAR ÁVALOS ALOR

ROSA MARÍA LIZETH MARROQUÍN DÍAZ



CDMX, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: **GUZMAN DE LAS CASAS CARLOS**

VOCAL: Profesor: **LOPEZ SERRANO RAMOS FRANCISCO**

SECRETARIO: Profesor: **CRUZ GOMEZ MODESTO JAVIER**

1er. SUPLENTE: Profesor: **ESCARCEGA BOBADILLA MARTHA VERONICA**

2° SUPLENTE: Profesor: **ZELADA GUILLEN GUSTAVO ADOLFO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

ASESOR DEL TEMA:

MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ



SUPERVISOR TÉCNICO:

FERNANDO DE JESUS ROSAS RAMÍREZ



SUSTENTANTES:

ROSA MARÍA LIZETH MARROQUÍN DÍAZ



CESAR AVALOS ALOR



AGRADECIMIENTOS

Al **M. en C. Eliezer Hernández Mecinas** del Laboratorio de Pruebas Mecánicas y al **Dr. Antonio Sánchez Solís** del Departamento de Reología y Mecánica de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Por su apoyo y tiempo dedicado en el desarrollo experimental.

Al **Dr. Javier Cruz** y al **Dr. Fernando Rosas** por brindarnos todo su apoyo y las herramientas necesarias para la realización de todo el proyecto.

CONTENIDO

1. RESUMEN	6
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1 OBJETIVO GENERAL	9
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	9
3. MARCO TEÓRICO	10
3.1 Poliuretano y sus aplicaciones	10
3.2 Reactivos	13
3.2.1 Polioles.....	13
3.2.2 Poliisocianatos	15
3.2.3 Extendedor de cadena	17
3.3 Reacción	19
3.4 Catalizadores	21
3.5 Sistemas de aglutinación química	24
3.5.1 Proceso Hot-Box	27
3.5.2 Proceso Cold-Box.....	27
3.5.2 Cold Box en la actualidad.....	31
3.5.3 Pruebas de resistencia mecánicas	34
3.5.4 Caracterización.....	36
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
4.1. SISTEMA SIN ARENA	39
4.2. SISTEMA CON ARENA	45
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1 SISTEMA SIN ARENA	49
5.1.1 Etapa 1. Obtención de probetas	49

5.1.2	Etapa 2. Establecimiento de condiciones experimentales	49
5.1.3	Etapa 3. Elaboración de probetas.....	50
5.1.4	Etapa 4. Caracterización del poliuretano formado	55
5.2	SISTEMA CON ARENA.....	62
5.2.1	Etapa 1. Obtención de probetas	62
5.2.2	Etapa 2. Establecimiento de condiciones experimentales	62
5.2.3	Etapa 3. Elaboración de probetas.....	63
5.2.4	Etapa 4. Caracterización del poliuretano formado	67
6.	CONCLUSIONES	75
	Sistema sin Arena	75
	Sistema con Arena	76
7.	BIBLIOGRAFÍA	77
8.	ANEXOS.....	80
	Anexo 1. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de temperatura	80
	Anexo 2. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de relaciones	81
	Anexo 3. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de porcentajes	82

1. RESUMEN

El presente trabajo está orientado al estudio del desempeño que tiene la mezcla catalítica que tiene como principio activo a la trialkilamina DMIPA (dimetil isopropil amina) como catalizador dentro de la reacción de poliuretano en sistemas con arena (empleado en el proceso Cold Box) y un sistema sin arena. El enfoque del estudio de dicha mezcla como catalizador será para comparar y analizar su acción contra otros catalizadores comúnmente empleados en el proceso de fabricación de moldes de arena con poliuretano para el proceso Cold Box.

Se detallará el proceso de fabricación de probetas de poliuretano sin arena a diferentes condiciones experimentales en las que se varían parámetros como: relación de resinas, porcentaje de resinas, temperatura de mezcla y humedad de catalizador. Después, se realizarán pruebas de resistencia mecánica las cuales serán útiles, junto con los tiempos de mezclado y endurecimiento, para permitir un análisis que resalte las condiciones óptimas de reacción en las cuales el catalizador favorece una mejor formación de poliuretano.

A su vez, se fabricarán probetas de arena con poliuretano y se analizará el efecto del catalizador a comparación de otros tres catalizadores. Se observará la resistencia obtenida y se comparará con las resistencias promedio de la industria y las obtenidas con los demás catalizadores para poder verificar si su uso es ideal para el sector industrial, o carece de propiedades para poder hacerlo.

Además, se caracterizarán los polímeros obtenidos por microscopía electrónica de barrido, lo que nos permitirá entender el funcionamiento del catalizador en la formación de poliuretano tanto para un sistema con arena, como para el sistema sin arena.

2. INTRODUCCIÓN

Para el año 2017, la industria automotriz contribuyó con el 2.9% del PIB nacional y el 18.3 % del manufacturero. En comparación al 2016, creció 4.6 veces más (9.4% vs. 2.0%). Este crecimiento provocó que, de las 157 actividades económicas del país, 84 correspondan a la industria manufacturera y 73 a comercio y servicios. (AMIA, AMDA, ANPACT, & INA, 2018)

Sin embargo, la importancia del sector automotriz para el país no se encuentra solo en el ensamblaje de automóviles, se encuentra en la cooperación que existe entre diferentes áreas que trabajan juntas para conformar dicho sector, dentro de estas áreas encontramos la electrónica, el área de la fundición, química, mecánica, entre otras.

Hablando específicamente del área de la fundición, tenemos al proceso de producción de moldes que consiste en el vaciado de metal en estado líquido dentro de moldes realizados con las dimensiones adecuadas para dar forma a dicho metal. Este proceso se utiliza para la producción y fabricación, entre otras cosas, de los monobloques para los motores de combustión interna de un automóvil, parte que debe de ser fabricada con gran precisión pues de lo contrario pondría en riesgo la integridad de todo el automóvil. Para esto han existido varios procesos, pero el más empleado en la actualidad fue inventado por ASK Chemicals en 1968, el cual revolucionaría la forma de fabricar monobloques llamado proceso "Cold Box".

Actualmente, es el proceso más utilizado, esto gracias a su bajo costo y eficiencia por el uso de una reacción de poliuretano. Las características principales de esta reacción son su rápido endurecimiento, su excelente estabilidad térmica, pH neutro, alta precisión dimensional, permite una fácil extracción de los moldes fabricados y es posible reutilizar una gran porción de las arenas empleadas en el proceso, reduciendo el costo de la materia prima.

El tema desarrollado está centrado, como se ha mencionado antes, en la reacción de formación de poliuretano, en donde, su fabricación se deriva de dos principales reactivos: el polioliol y el poliisocianato en presencia de una amina terciaria como

catalizador, por lo que, a través de un estudio sistemático se pretende analizar distintas condiciones de reacción que describan los cambios estructurales en el polímero a partir de diversas técnicas de caracterización.

El gran interés derivado de estos sistemas es la comparación de cuatro principales catalizadores dentro de las condiciones de reacción para evaluar su desempeño reflejado en los ensayos de tracción mecánica.

2.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar las características que la mezcla catalítica con DMIPA como principio activo (a la cual se va a hacer referencia como “catalizador 3”) otorga al resultado de la reacción de formación de poliuretano en dos sistemas: sin arena y con arena (proceso Cold Box) bajo diferentes condiciones de reacción.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Comparar el desempeño del catalizador 3 bajo condiciones estándar con el desempeño de otras mezclas catalíticas.
- Analizar las propiedades estructurales del polímero formado con las condiciones de reacción a las que son sometidas en su fabricación.
- Examinar dos proveedores de resinas bajo las mismas condiciones experimentales para conocer la mejor materia prima en la formación de probetas con arena.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Poliuretano y sus aplicaciones

El poliuretano, uno de los polímeros más famosos actualmente por sus múltiples aplicaciones industriales, fue sintetizado por primera vez por el Químico Industrial alemán Otto Bayer en 1937, quien lo sintetizó buscando una fibra polimérica que pudiera competir con el nylon, sin embargo, su hallazgo fue considerado como impráctico por sus superiores en la empresa en la que laboraba, I. G. Farbenindustrie.

La introducción del nylon al mercado en el año 1935 por Carothers en Estados Unidos marcó una nueva era en el campo de las fibras sintéticas. Hasta entonces, Alemania había sido el país líder en el sector de los polímeros, sin embargo, cuando Du Pont lanza el nylon, protegido por una barrera de patentes, se intensificaron esfuerzos por crear una fibra que pudiera competir contra él.

Iniciando el año 1938, Rinke y sus colaboradores lograron realizar una reacción de un 1,8-diisocianato octano con 1,4 butanodiol que sirvió como base para la extracción de fibras, esta mezcla fue la base de lo que conocemos como poliuretanos. Fue altamente utilizada propiciando la primera patente de E.U. sobre poliuretanos (Szycher, 2012).

El primer poliuretano fabricado por I.G. Farbenindustrie tenía un punto de fusión de 185 °C y se encontraba disponible para su compra bajo los siguientes nombres: Igamid U, Perlon U e Igamid UL de acuerdo con la necesidad que se cubriría como plástico, fibra o cerdas sintéticas. Además de los ya mencionados productos, se producían espumas al añadir agua a los poliisocianatos en presencia de poliésteres para lograr la obtención de dióxido de carbono como agente de expansión, este último producto funcionó para resaltar las propiedades de poliuretano como un elastómero propiciando la producción a nivel industrial para el año 1940. Posteriormente, DuPont desarrollo diversas formulaciones de los diisocianatos con glicol, diaminas, poliésteres y algunos otros componentes activos que contienen hidrógeno.

A partir de entonces, la carrera por obtener poliuretanos de mejores calidades y a partir de diversos materiales fue prioridad para diferentes empresas, en la **Tabla 1** se muestran algunos de los avances que marcaron huella dentro de la historia del poliuretano.

Tabla 1. Eventos más sobresalientes en el desarrollo de poliuretano

Año	Evento
1849	Reacción de poliisocianato con un alcohol
1937	I.G. Farbenindustrie logró la primera patente de poliuretano
1938	Primera patente americana otorgada a Rinke
1942	DuPont recibe patentes para reacciones de diisocianatos con glicoles, poliésteres y poliaminas
1942	Introducción de los productos Igamid U, Perlon U e Igamid UL en Alemania
1943	Elastómeros basados en poliéster Vulkollan se introducen a Europa
1945	Los aliados reorganizan la industria alemana y crean Farbenfabriken Bayer A. G.
1954	Patente sobre Lycra [®] spandex otorgada
1954	Bayer y Monsanto Co. Forman Mobay Chemical Co.
1955	Patente otorgada sobre elastómeros termoplásticos con Estane [®]
1955	Union Carbide desarrolla la primera espuma de un disparo; Dow Chemical introduce polioles poliéter; Wyandotte introduce polioli poliéter polifuncional para espumas rígidas
1956	Se introduce Teracol 30-PTMEG
1959	Inicio del uso de los clorofluorocarbonos como agentes de expansión

Fuente: Fuente: Szycher, M. (2012). Szycher's Handbook of Polyurethanes. New York: CRC Press

Los poliuretanos son una familia de polímeros que pueden poseer propiedades tanto de un termoplástico o termoestable, un sólido rígido, un elastómero o una espuma. Se pueden formar tanto por una polimerización por etapas de un poliisocianato con un grupo hidroxilo (comúnmente empleados los polioles) o por un procedimiento empleado con menor frecuencia el cual consiste en la reacción de biscloroformatos con diaminas (Fried, 2014). Ambas rutas se ejemplifican en la **Figura 1**.

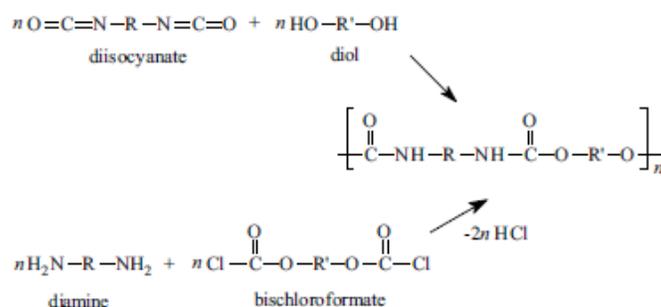


Figura 1. Rutas para la síntesis de poliuretano a partir de diisocianatos (superior) y biscloroformatos (inferior).

Fuente: Fried, J. (2014). *Polymer Science & Technology*. Prentice Hall.

Las aplicaciones de los poliuretanos son variadas, Szycher las divide principalmente en 7 grandes grupos (**Tabla 2**): losas flexibles, espumas moldeadas flexibles, espumas rígidas, elastómeros sólidos, RIM (Reaction Injection Molding, por sus siglas en inglés) o Moldeo por Inyección-Reacción, respaldo de alfombra y formulaciones de dos componentes.

Tabla 2. El universo del poliuretano según Szycher

Losa Flexible	Muebles, ropa de cama, partes de automóvil, base de alfombra, medios de soporte.
Moldeado Flexible	Asientos automotores, ropa de cama
Dos componentes	Fundición, encapsulamiento, selladores
Espuma Rígida	Material de paneles de aislamiento de espuma, accesorios, partes de automóvil
Alfombra	Cojín adjunto, unidad de alfombra
Sólidos	Elastómeros, adhesivos, materiales médicos
Moldeo por inyección/reacción	Partes de automóvil, partes mecánicas

Fuente: Szycher, M. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. New York: CRC Press

Dentro de las propiedades que poseen los poliuretanos podemos destacar: cuentan con una fuerza de alto impacto a bajas temperaturas, forman espumas con facilidad, son resistente a la abrasión, ozono, oxidación, hongos y humedad. El poliuretano termoplástico es atacado por el vapor, combustibles, cetonas, ésteres y ácidos y

bases fuertes, sin embargo, es resistente a hidrocarburos alifáticos, ácidos y bases diluidos. La **Tabla 3** muestra algunas de las propiedades típicas del poliuretano.

Tabla 3. Propiedades del poliuretano

Contracción lineal del molde	0.004-0.014 cm/cm
Elongación, quiebre	100.0-500.0%
Densidad	1.12-1.24 g/cm ³
Resistencia a la tracción, quiebre	3.4-24.6 kg/cm ³ x 10 ²
Resistencia a la flexión, Rendimiento	4.2-42.2 kg/cm ³ x 10 ²
Dureza	A55-A95 Rockwell
Absorción de agua, 24 h	0.10-0.60%

Fuente: Szycher, M. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. New York: CRC Press

Los poliuretanos son moléculas largas y complejas con propiedades promedio que pueden ser diferentes dependiendo de la forma de reaccionar de cada molécula de poliuretano.

El peso molecular de las moléculas de poliuretano suele afectar en gran medida a las propiedades físicas del material. La distribución de peso molecular de igual manera puede reflejar diferencias en sus propiedades de procesamiento y reológicas.

Las moléculas de poliuretano pueden tener una arquitectura diferente, pueden tener cadenas lineales, ramificadas o entrecruzadas. Los polímeros de igual forma pueden existir como copolímeros y homopolímeros y sus propiedades son dependientes del tiempo.

3.2 Reactivos

3.2.1 Polioles

Uno de los componentes para la elaboración de poliuretano son los polioles, los cuales se tratan de alcoholes polifuncionales (contienen más de un grupo hidroxilo).

Con una mayor especificación, aquellos polioles que reaccionan con poliisocianatos para producir poliuretanos tienen por lo menos dos átomos de hidrógeno por molécula (Szycher, 2012), los más comunes son los poliéteres, poliésteres y los policarbonatos.

Más del 90% de los polioles que se emplean en la síntesis de poliuretanos son poliéteres con grupos OH terminales (Vega-Baudrit, 2005) y estos pueden producir diferentes tipos de poliuretanos de acuerdo con la funcionalidad de estos, como se ve en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Tipos de espumas que se obtienen según la funcionalidad del polirol (Vega-Baudrit, 2005).

Tipo de espuma	Funcionalidad del polirol
Flexible	2.5 - 3.0
Semirígida	3.0 – 3.5
Rígida	3.0 – 8.0
Elastomérica	2.0

Entre los polioles más empleados se encuentran los siguientes:

- Óxido de polietileno (PEO)
- Óxido de polipropileno (PPO)
- Óxido de politetrametileno (PTMO)
- Poliadipto de 1,4-butanodiol (PAB)
- Policaprolactona (PCL)
- Resinas fenólicas

Los polioles alifáticos con grupos OH terminales primarios son más reactivos que los correspondientes OH secundarios, los que contienen grupos fenólicos reaccionan más despacio (Vega-Baudrit, 2005).

Dentro de las resinas fenólicas, tenemos la resina de fenol-formaldehído (conocida por ser la base para la “bakelita”) es una de las primeras en comercializarse y con diversos usos, entre ellos, como reactivo para la industria de la fundición en la formación de moldes de poliuretano con arena, la formación de la resina se da por

la unión de una molécula de fenol por dos de formaldehído, como se muestra en la **Figura 2**.

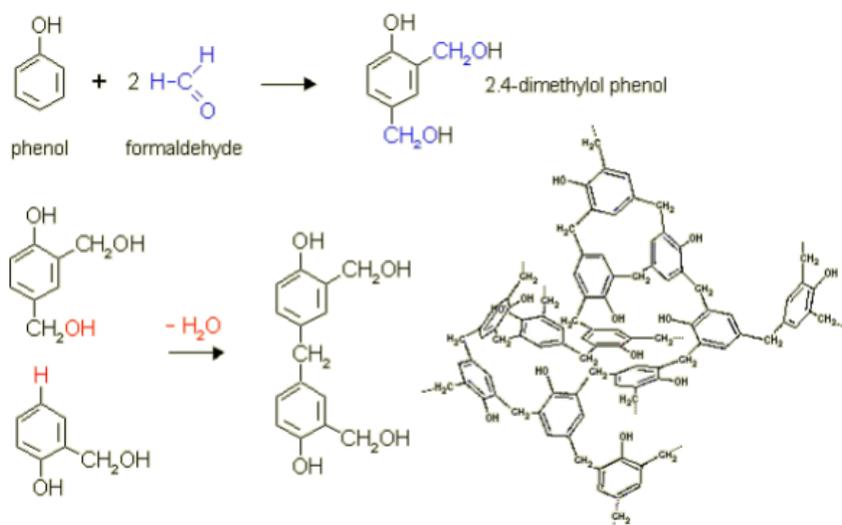


Figura 2. Reacción de formación de resina fenólica PF (Phenol-Formaldehído) (Meira, 2014).

Las reacciones entre un poliisocianato, un polirol de cadena lineal y larga y un extensor de cadena de bajo peso molecular es lo que lleva a la producción de estos elastómeros. Las propiedades de los elastómeros resultantes están determinadas principalmente por la estructura de su cadena, el grado de ramificación del polímero intermediario y el balance estequiométrico de los reactivos.

3.2.2 Poliisocianatos

Existe una variedad de poliisocianatos empleados en el proceso de producción de poliuretanos. Los poliisocianatos son compuestos altamente reactivos, principalmente se usan en industrias de pinturas, revestimientos, fabricación de poliuretano y como adhesivos. Es importante que los poliisocianatos empleados en la síntesis de poliuretanos contengan 2 o más grupos NCO como se muestra en la **Figura 3**.

Los poliisocianatos más usados son los siguientes:

- TDI (Diisocianato de 2,6- y 2,4-tolueno)

- MDI (Diisocianato de 4,4'-difenilmetano)
- HDI (Diisocianato de 1,6-hexametileno)

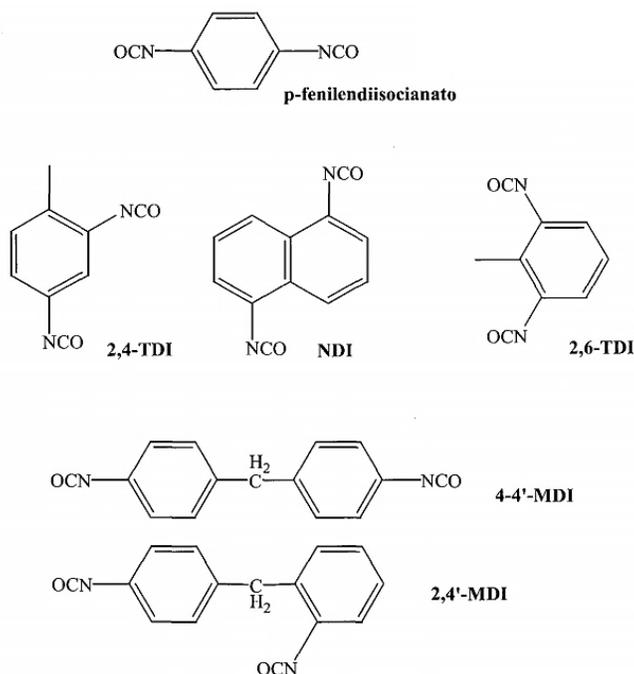


Figura 3. Ejemplos de poliisocianatos empleados en la síntesis de poliuretanos (Vega-Baudrit, 2005).

La reactividad de los poliisocianatos depende de su estructura química. Los poliisocianatos aromáticos generalmente resultan más reactivos que los alifáticos. Además de algunos de ellos, solemos encontrar variantes como los isómeros que presentan el caso del MDI y TDI, aunque es común encontrar mezclas de estos. En el caso del TDI, es habitual contar con una mezcla de isómeros 2,4 y 2,6. La mezcla más importante de TDI es la de 80 - 20 de los isómeros 2,4-TDI y 2,6-TDI, aunque también se puede encontrar comercialmente la mezcla 65:35 TDI.

El proceso de manufactura de TDI se lleva a cabo en tres etapas, la primera, comienza con la nitración de un tolueno en presencia de ácido sulfúrico, posteriormente los isómeros de dinitrotolueno obtenidos pasan por un proceso de hidrogenación para convertirse en diaminas y, por último, por un proceso de fosgenación para convertirse en TDI, como se observa en la **Figura 4**.

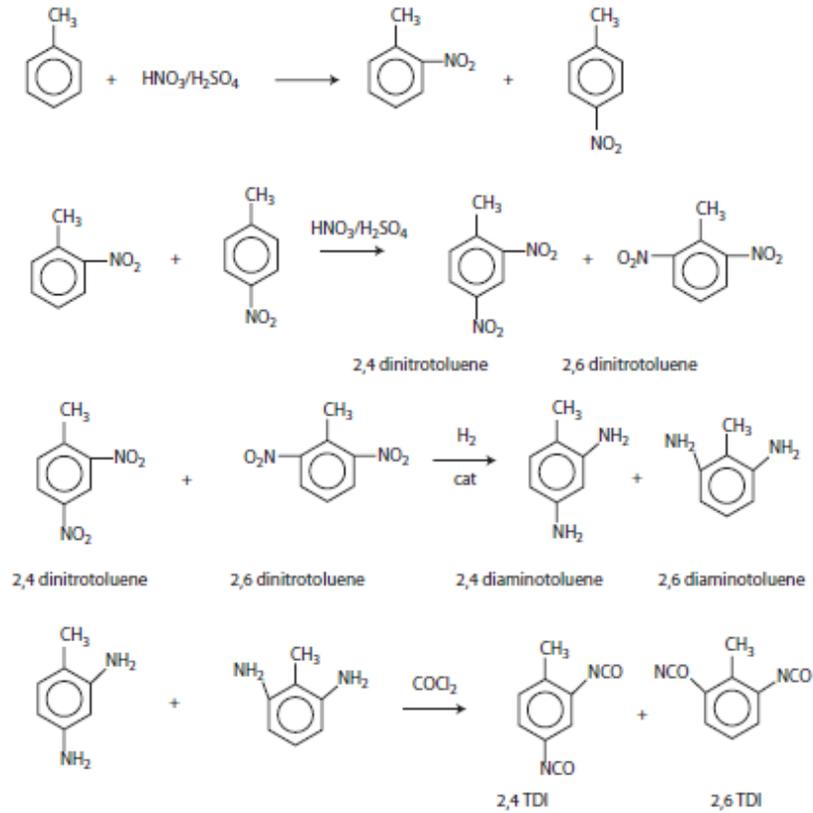


Figura 4. Etapas de manufactura de TDI (Szycher, 2012).

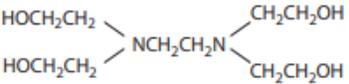
3.2.3 Extendedor de cadena

Como se ha mencionada hasta ahora, la mezcla del polioliol y del poliisocianato propician una serie de reacciones que conducen a la formación de uretanos, poliuretanos, ureas, entre otros polímeros; sin embargo, el utilizar un catalizador propiciará a que se tome una dirección preferente sobre las demás reacciones determinando la estructura y las propiedades finales.

Los extendedores de cadena (o agentes curativos) son reactivos de bajo peso molecular que le otorgan al poliuretano sus propiedades elastoméricas. Los compuestos empleados como extendedores de cadenas usualmente tienen pesos moleculares bajos y están en los rangos de entre 40 – 300 Da, con grupos terminales hidroxilo o amínicos. Los llamados compuestos disfuncionales son considerados extendedores de cadena, mientras que los compuestos con mayor

funcionalidad son considerados entrecruzadores. Dentro de los compuestos entrecruzadores más empleados podemos encontrar el glicerol, trimetanol propano, glicoles y compuestos diamínicos, en la **Tabla 5** podemos ver algunos de los compuestos empleados como extendedores de cadena y sus estructuras químicas (Szycher, 2012).

Tabla 5. Extendedores de cadena (Szycher, 2012).

Nombre común	Nombre químico	Estructura
1,4 BD	1,4 Butanodiol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
CHDM	1,4-ciclohexanodimetanol	
Glicerina	1,2,3-propanotriol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
1,6 HD	1,6-hexanodiol	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$
HQEE	Hidroquinona Bis (2-hidroxietil) éter	
MPD	2-metil-2,4-pentanodiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
Quadrol	N,N,N',N'-Tetrakis(2-hidroxipropil)etilendiamina	
Sorbitol	(2S,3R,4R,5R)-Hexano-1,2,3,4,5,6-hexol	$\begin{array}{ccccccc} \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOCH}_2-\text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & -\text{CH}_2 & \text{OH} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & & & & & \end{array}$
TMP	Trimetanolpropano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

3.3 Reacción

Como se mencionó anteriormente, la reacción para la formación de poliuretano depende de las condiciones de ésta como la temperatura, la presencia de catalizadores y la estructura del poliisocianato, los alcoholes y las aminas involucradas (Szycher, 2012).

Como anteriormente se observó en la **Figura 1**, existen diversas rutas para la formación del grupo uretano, en este trabajo, la Parte I y Parte II a las que se hará referencia serán un poliol y un diisocianato, respectivamente, esta reacción necesita ser catalizada por una amina, como se puede ver en la **Figura 5**.

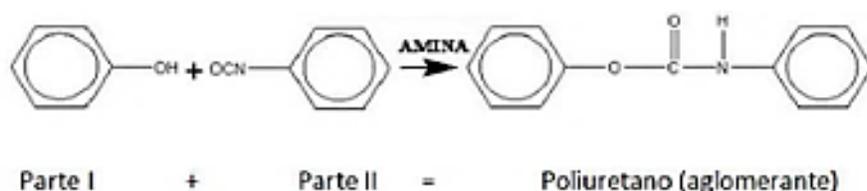


Figura 5. Reacción del proceso fenólico uretano amina.

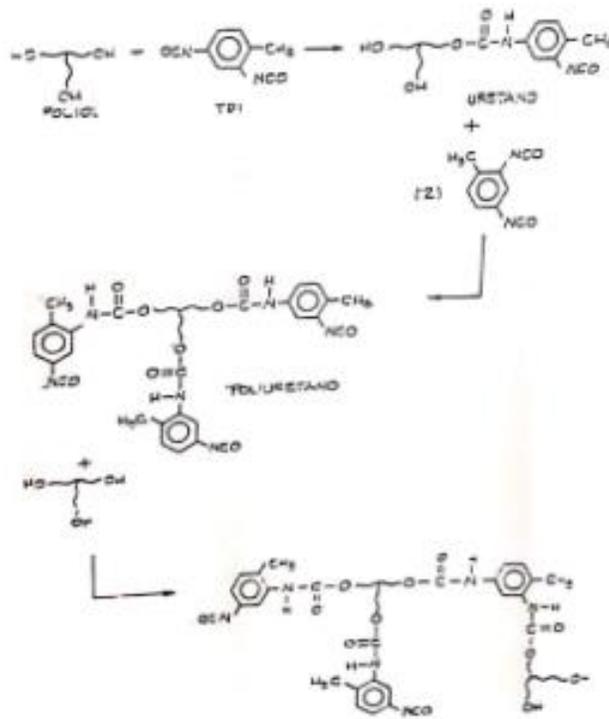
Es importante tomar en cuenta que la funcionalidad de los reactivos es un punto trascendental para considerar en la reacción de formación de poliuretano.

El poliuretano es producto de una reacción de condensación del poliisocianato con un poliol, en presencia de otros reactivos. En este proceso existen reacciones químicas que producen diversos enlaces, uno de estos enlaces corresponde al grupo uretano **Figura 6** (Vega-Baudrit, 2005).



Figura 6. Formación de enlaces grupo uretano (Vega-Baudrit, 2005).

La **Figura 6** representa la reacción general de formación de poliuretano, sin embargo, en esta síntesis se llevan a cabo de manera simultánea dos reacciones **Figura 7**.



Fuente: López (1990).

Figura 7. Reacción del polioliol con TDI (diisocianato de tolueno).

En una primera etapa, la unión de una molécula de TDI con una del polioliol permite la formación del grupo uretano, a medida que se van uniendo moléculas de diisocianato de tolueno se van formando más grupos uretano (R-NH-CO-O-R').

La segunda reacción corresponde a un proceso en dos etapas que lleva a la formación de una urea sustituida. En una primera etapa, el TDI reacciona con agua para formar ácido carbámico como se aprecia en la **Figura 8**.



Figura 8. Reacción de agua con TDI

Sin embargo, al ser un producto inestable, el ácido se descompone para formar una amina y liberando CO₂, posteriormente, en una segunda reacción la amina formada se une con una nueva molécula de TDI para formar una urea sustituida, producto de una menor resistencia que el poliuretano **Figura 9**.

formación de poliuretano, razón por la cual la elección de este resulta un reto para los fabricantes, quienes tienen que evaluar la acción de cada uno de los catalizadores dentro del proceso para poder dirigirlos correctamente a un producto final.

Para poder emplear un compuesto como catalizador, es importante tomar en cuenta su carácter nucleofílico o electrofílico con el objetivo de que pueda actuar como promotor en la estabilización del estado de transición del grupo poliisocianato (Vega-Baudrit, 2005).

Dentro de los catalizadores con carácter nucleofílico más empleadas se encuentran las aminas terciarias.

El uso como catalizadores de las aminas se debe a un par de electrones presentes en su átomo de nitrógeno y depende de la disponibilidad de estos para el proceso de complejación, hay dos factores que afectan esta disponibilidad:

- Impedimento estérico

Mientras más impedimento exista debido a sustituyentes de gran tamaño, más difícil va a ser para los electrones participar en la reacción.

- Efecto electrónico de los sustituyentes

Algunos sustituyentes tienden a empujar el par electrónico hacia el nitrógeno, facilitando la accesibilidad de los electrones, sin embargo, otros grupos sustituyentes tienden a tomar esos electrones, disminuyendo la accesibilidad a los mismos y, por ende, la actividad catalítica (Szycher, 2012).

Algunos de los sustituyentes que brindan buenos resultados en los catalizadores amínicos, son aquellos con grupos metilos, esto debido a su pequeño tamaño y a que permiten una buena accesibilidad a los pares electrónicos libres. Además, ya que generalmente la basicidad es un indicador de la accesibilidad a los electrones (Szycher, 2012), a medida que incrementa la basicidad del compuesto, mayor es su actividad catalítica.

Actualmente, la selección de catalizadores para proceso de fabricación de poliuretanos depende mucho de la naturaleza de la aplicación de este. En la industria de la fundición, en ciertos procesos, como el proceso Cold Box, predomina el uso de los catalizadores amínicos tomando en cuenta no solo los factores de su reactividad, sino además de sus características físicas como su olor y volatilidad, los catalizadores comúnmente empleados en este proceso son: trietil amina (TEA), dimetiletil amina (DMEA) dimetilpropil amina (DMPA) y dimetilisopropil amina (DMIPA). La estructura química de los catalizadores antes mencionados se muestra en la **Figura 11**.

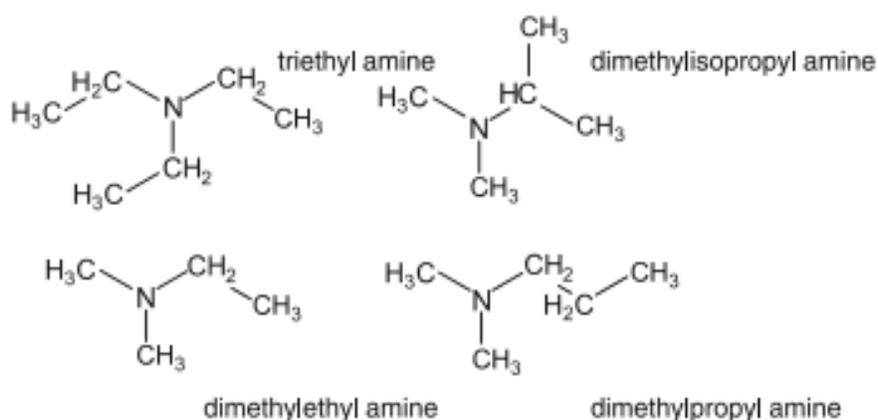


Figura 11. Estructura química de TEA (superior izquierda), DMIPA (superior derecha), DMEA (inferior izquierda) y DMPA (inferior derecha) (Pilato, 2010).

Estos catalizadores son de gran interés para el proceso Cold Box debido a sus bajos puntos de ebullición, densidad y alta reactividad.

Tabla 6. Propiedades físicas de catalizadores empleados en la industria de la fundición (HA International, 2020)

Propiedades típicas	TEA (Sigma Cat 2185)	DMIPA (Sigma Cat 2190)	DMPA (Sigma Cat 2198)	DMEA (Sigma Cat 2195)
Gravedad específica (g/ml)	0.73	0.72	0.701	0.66
Densidad (g/cm³)	0.725	0.719	0.713	0.659
Punto de inflamabilidad(°C)	-28.89	-26.67	-24.44	-45.56
Pureza (%)	>99.0	>99.0	>99.0	>99.0
Humedad (%)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
OSHA PEL (ppm)	25	No establecido	No establecido	No establecido
Rango de curado	Curado estándar	Curado rápido	Curado rápido	Curado muy rápido
Intensidad de olor	Bajo olor	Muy bajo olor	Bajo olor	Alto olor

Como se observa en la **Tabla 6**, los catalizadores empleados además de ser clasificados de acuerdo con sus características físicas se clasifican de acuerdo con la velocidad de curado y el olor, un punto importante a considerar en la industria de la fundición.

3.5 Sistemas de aglutinación química

Reciben el nombre de sistemas de aglutinación química aquellos sistemas que hacen uso de resinas para fundición. Estos sistemas se introdujeron a finales de la segunda guerra mundial, es decir, a mediados de la década de 1940 y desde entonces han ido evolucionando, sin embargo, fue hasta 1960 cuando se comenzaron a emplear en todo el mundo los polímeros para la fabricación de moldes de arena mediante la aglutinación química, la evolución de los sistemas se muestra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Año de introducción de diferentes sistemas de aglutinación (Aguirre Rojo, 2013)

Año	Sistema
1950	Moldeo con aceite
1950	Shell
1952	Silicatos CO ₂
1953	Aceites autofraguantes al aire
1958	Fenólico con catalizador ácido no horneado
1958	Furánico con catalizador ácido no horneado
1960	Furánico no horneado
1962	Fenólico caja caliente
1965	Uretánico no horneado
1967	Fenólico CO ₂ caja fría
1968	Fenólico uretánico amina caja fría
1968	Silicato éster no horneado
1970	Fenólico uretánico no horneado
1977	Furánico SiO ₂
1978	Poliol uretánico no horneado
1978	Caja tibia
1982	FRC SO ₂
1983	Expido SO ₂
1984	Fenólico éster no horneado
1985	Fenólico éster caja fría
1992	Fosfato de alúmina
1999	GM BOND
2000	Silicato curado sin CO ₂

No todos los sistemas de aglutinación son iguales, estos se pueden clasificar de acuerdo con su composición química, al pH del catalizador y al mecanismo de curado que tengan, los podemos describir como sigue:

a. De acuerdo con su composición química

Dentro de estos podemos encontrar a los sistemas orgánicos e inorgánicos. Los sistemas inorgánicos reciben ese nombre pues no contienen C en su estructura, generalmente están compuestos por silicatos, fosfatos, sulfatos y óxidos metálicos. Por otro lado, los orgánicos sí contienen C en su estructura y generalmente

proviene del petróleo. Sin embargo, existen también resinas orgánicas que provienen de fuentes naturales, por ejemplo: el aceite de soya epoxidado.

b. De acuerdo con el pH del catalizador

Dependiendo del sistema de aglutinación, se puede hacer uso de catalizadores ácidos o básicos, a los sistemas de aglutinación ácidos se les agrega algún material alcalino mientras que a los sistemas básicos se les adiciona un material ácido, esto puede apreciarse en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Tipos de catalizadores empleados en diferentes sistemas de aglutinación (Aguirre Rojo, 2013)

Ácido	Básico	Otro
Silicato - CO ₂		
Epóxico acrílico - SO ₂	Fenólico éster no horneado	Silicato no horneado
Furánico - SO ₂	Fenólico éster caja fría	Shell
Ácido fenólico no horneado	Aceite uretánico no horneado	Moldeo en aceite
Ácido furánico no horneado	Fenólico uretánico amina	GMBOND®
Fenólico CO ₂	Fosfato alúmina	

c. De acuerdo con el mecanismo de curado

En este tipo de mecanismos encontramos a tres principales: cold box, hoy box y no bake. Estos procesos se diferencian pues el mecanismo depende de la temperatura a la que se trabaje, de cada uno de estos mecanismos se hablará más tarde, sin embargo, a continuación, se mencionan algunas variantes de cada uno de estos sistemas.

Tabla 9. Sistemas de aglutinación de acuerdo con el mecanismo de curado (Aguirre Rojo, 2013)

Caja fría	Caja caliente	No horneado
Acrílico epóxido SO ₂	Furánico caja caliente	Furánico ácido
Furánico SO ₂	Fenólico caja caliente	Fenólico ácido
Fenólico uretano amina	Shell	Fenólico éster
Silicato de sodio CO ₂	Aluminosilicatos	Silicato éster
Fenólico CO ₂	Corazón en aceite GM BOND	

3.5.1 Proceso Hot-Box

El proceso denominado Hot-Box o caja caliente, tiene sus inicios en los años 1960's en Estados Unidos, desarrollado por Archer Daniels Midland Co. en colaboración con los laboratorios de investigación de Ford, empleando catalizadores ácidos latentes (ASK).

Este proceso de endurecimiento en caliente consiste en la introducción de una mezcla húmeda (resina termoendurecible líquida + catalizador), por soplado o llenado en el interior de una caja de noyos precalentada. Esta resina termoendurecible permanece inactiva a temperatura ambiente, pero al aumentar la temperatura esta libera ácido que permite que se lleve a cabo la reacción de endurecimiento.

3.5.2 Proceso Cold-Box

El sistema de Cold-Box (caja fría, en español) o PUCB (Poli-Urethane Cold Box, por sus siglas en inglés), llegó a revolucionar la industria de la fundición desde su invención en el año 1968 por parte de la empresa ASK Chemicals. Recibe el nombre de caja fría, ya que el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente.

El proceso está basado en la poliadición del componente parte 1, la resina de fenol formaldehído, y el componente de la parte 2, el poliisocianato, la reacción se inicia por catálisis básica, normalmente mediante gaseo con una amina terciaria (ASK

Chemicals, 2019). Generalmente, ambas resinas empleadas son disueltas en disolventes orgánicos debido a la alta viscosidad que ambos materiales presentan (Trinowski, 1999).

Los disolventes orgánicos empleados tienen que ser seleccionados para garantizar la compatibilidad con ambos componentes de la mezcla, pues debido a la diferencia en polaridades del poliisocianato y el polioliol, es muy difícil encontrar disolventes que sean compatibles con ambos componentes y que permitan la miscibilidad entre ambos, factor que es indispensable para garantizar la reacción y el curado del molde.

El proceso que se sigue pasa por diferentes etapas, estas son: soplado, gaseado, purga y extracción del molde o “corazón”. La **Figura 12** muestra un esquema general del proceso llevado a cabo para la fabricación de moldes de arena por medio del proceso Cold Box. En la primera etapa, dentro de un mezclador, se integran la Parte I y Parte II con la arena, la cantidad de Parte I y Parte II agregada representa entre 1 y 2 % del peso total de la mezcla, usualmente. Una vez mezclada la arena con las resinas, se pasa a la etapa de soplado, en esta etapa la mezcla se sopla dentro de un herramental con la forma de la pieza que se va a formar. En la etapa de gaseado, se adiciona el catalizador, una amina terciaria, la cual es llevada generalmente por una corriente de nitrógeno y se hace pasar a través del molde, el curado de este se lleva a cabo de manera prácticamente inmediata. Por último, una vez adicionado el catalizador, la misma corriente de nitrógeno se emplea y se hace pasar a través del molde para llevarse los residuos de catalizador que pudieran permanecer.

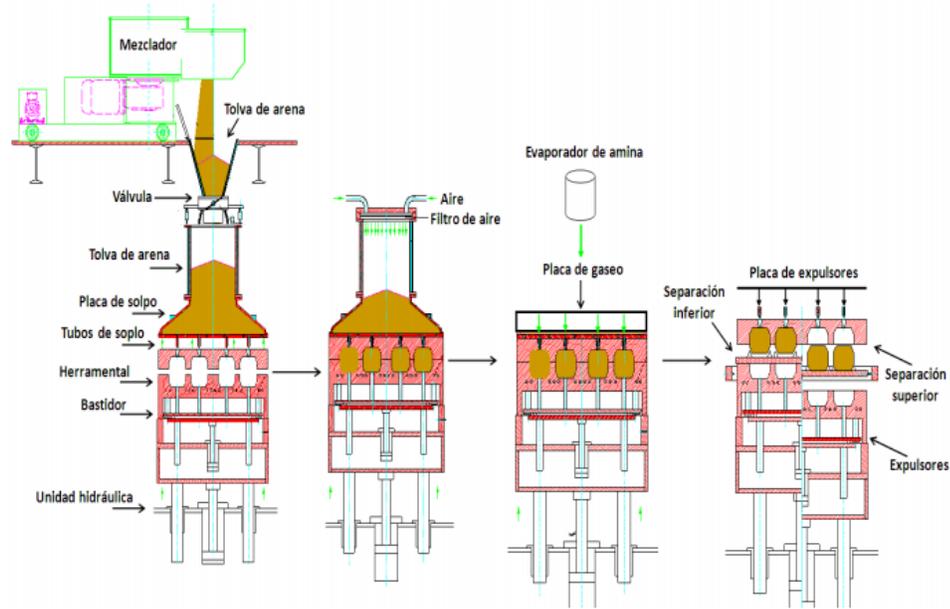
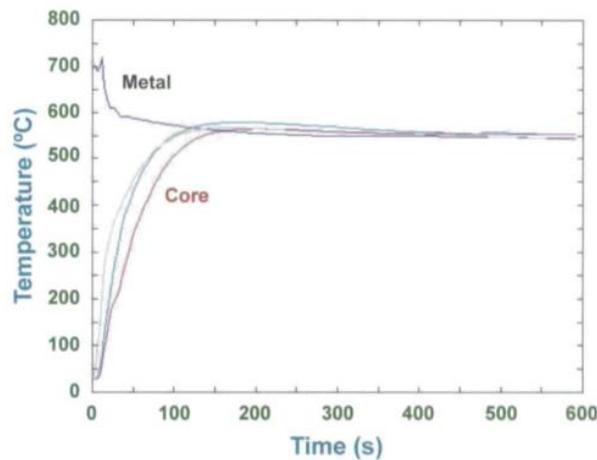


Figura 12. Esquema general del proceso Cold-Box (Aguirre Rojo, 2013).

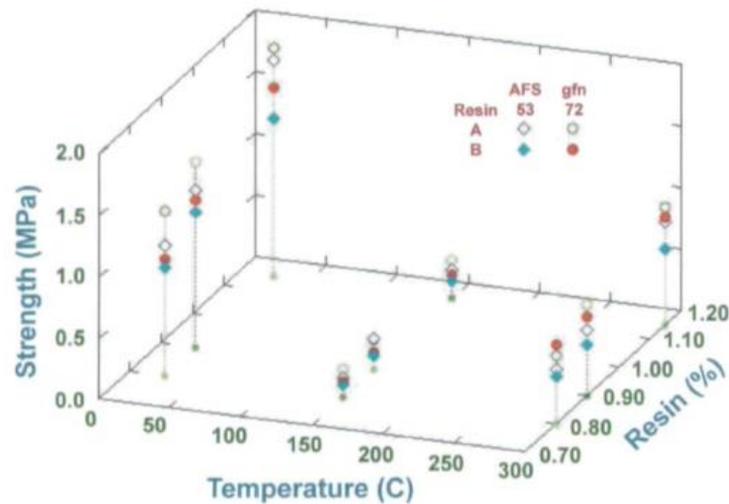
Sin embargo, para la industria de la fundición, contar con un proceso que permita una rápida fabricación de moldes no es suficiente. Los metales más empleados junto con el proceso Cold box son el acero y el aluminio, por lo que es indispensable que el molde empleado tenga buena resistencia mecánica, resistencia térmica y no se deforme.

Por ejemplo, cuando se trabaja con aluminio, los moldes realizados llegan a alcanzar temperaturas arriba de 500 °C, como se muestra en la **Gráfica 1**.



Gráfica 1. Temperatura registrada durante el vaciado y solidificación de aluminio en moldes del proceso Cold box (González, Colás, Velasco, & Valtierra, 2011)

La temperatura no es el único punto por considerar en la fabricación de piezas metálicas con el proceso Cold box. Ya que usualmente se trabaja con aluminio y hierro fundido para la fabricación de piezas de motor de automóvil, los pesos pueden variar, sin embargo, muchas piezas pueden llegar a superar los 90 kg, por lo que es indispensable que los moldes de arena con poliuretano fabricados de igual manera cuenten con buena resistencia mecánica, la **Gráfica 2** muestra ejemplos de resistencias tomadas de moldes con porcentajes de resina que van de 0.7% a 1.2% del total de la mezcla, además de que fueron probados a temperatura ambiente, 150°C y 300°C.



Gráfica 2. Resistencia a la tensión de moldes preparados con dos tipos de resina, diferente cantidad de resina y a diferentes temperaturas (González, Colás, Velasco, & Valtierra, 2011).

Las ventajas del proceso Cold Box se pueden enlistar de la siguiente manera:

- Posibilidad de cambiar rápidamente de modelo.
- Estabilidad térmica.
- Tiempos cortos de ciclo gracias al rápido endurecimiento.
- Extracción segura de moldes, escasa fractura de los moldes gracias a la alta resistencia del poliuretano.
- Alta precisión dimensional.
- Acabado suave en superficies.

- Reducción del uso de herramientas y costos energéticos.

Sin embargo, a pesar de ser tan eficaz y preciso el sistema, también cuenta con grandes desventajas, la principal, es causada por la emisión de gases del mismo. Los solventes empleados en el proceso y que son considerados indispensables por su función, también estos mismos contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles que tienen un impacto negativo en la salud humana y medio ambiente.

3.5.2 Cold Box en la actualidad

Gracias a la alta productividad y bajo costo que el sistema Cold Box ofrece, éste ha ido evolucionando a través de los años, buscando cada vez mejores resultados. Entre los puntos de interés que la industria busca mejorar se encuentran:

- Alta productividad.
- Alta calidad.
- Alta resistencia.
- Bajo impacto sobre el ambiente y la salud.
- Bajo costo.

Para lograr la mejora de este sistema, se han realizado diversos estudios para poder mejorar la calidad del proceso Cold Box. Algunos ejemplos de estos avances se enlistan a continuación:

HA International

Uno de estos estudios se llevó a cabo por la empresa HA International LCC, la cual empleó en nuevas formulaciones de resinas con ésteres metílicos de aceites vegetales en lugar de los hidrocarburos aromáticos de altos puntos de ebullición. Esta nueva formulación permitió obtener las siguientes mejoras al proceso:

- Compuestos orgánicos volátiles.

El empleo de ésteres metílicos provenientes de fuentes naturales no solo reunía todas las características físicas requeridas para el proceso, sino que además eran sustancias naturales, libres de olor, no contaminantes de altos puntos de ebullición, inocuos, no flamables y bajos en viscosidad.

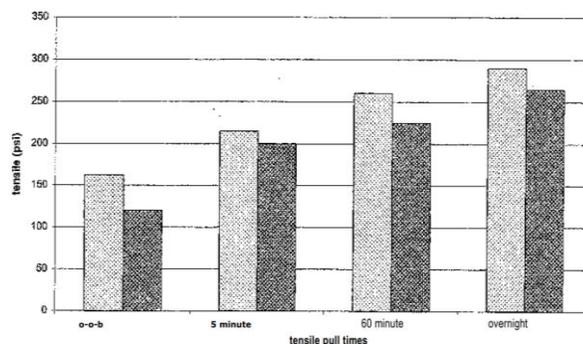
Al emplear estas sustancias como uno de los disolventes orgánicos para el sistema, la cantidad de compuestos volátiles potencialmente peligrosos se redujó de 41.7% a 26.8 % en Parte I, de 22.6 % a 2.0% en Parte II y de 33.1% a 15.6% en el sistema combinado (Trinowski, 1999).

- Eficiencia de curado.

El empleo de estas sustancias como disolventes permitió una reducción del 5% en los tiempos de ciclo de fabricación de moldes. Esto debido a que los ésteres metílicos permiten que el catalizador amínico se transporte más rápido a través del molde a comparación de los disolventes aromáticos.

- Resistencia.

A pesar de sus mejoras en liberación de gases y eficiencia de curado, se sacrificó la resistencia mecánica de los moldes fabricados **Gráfica 3**, sin embargo, la disminución de esta resistencia no fue tan significativa y, aun así, cumplen con el promedio de resistencias empleadas en la industria para la fundición, además, se muestra cómo la resistencia de los mismos moldes aumenta cuando la prueba de tensión es realizada tiempo después de la fabricación del molde.



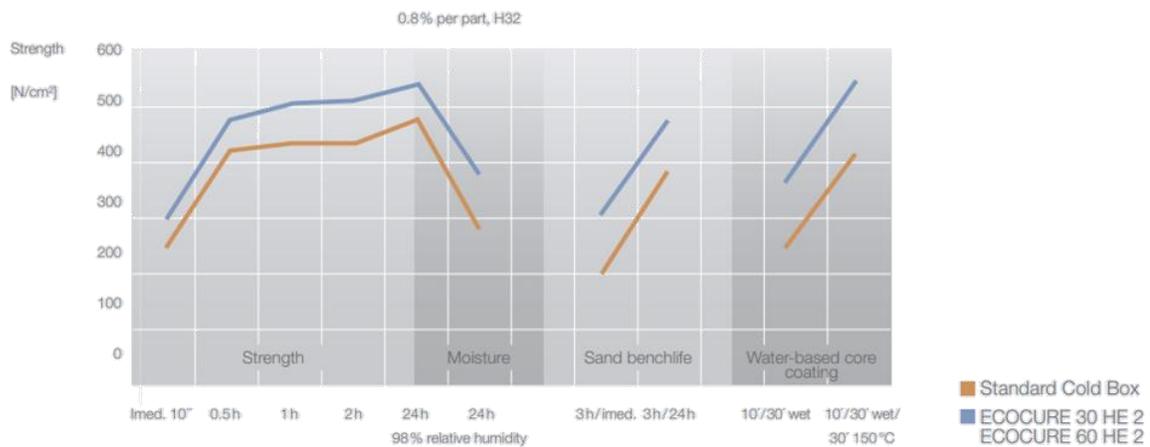
Gráfica 3. Resistencias de moldes fabricados con las resinas tradicionales (claras) y resinas modificadas (oscuras) con 1.45% de resina del total de la mezcla, con proporción de resinas (55/45) a temperatura ambiente.

ASK Chemicals

Otra empresa, la cual es considerada la creadora del proceso Cold Box, ASK Chemicals, de igual manera ha trabajado en perfeccionar las materias primas para mejorar la productividad, calidad, costo, flexibilidad y bajo impacto ambiental.

Uno de los sistemas Cold Box creados y mejorados por ASK Chemicals es el sistema ECOCURE.

ECOCURE, es un sistema que trae como beneficios un bajo impacto ambiental, un rápido curado y alta resistencia mecánica. Las características de resistencia presentadas por este sistema se muestran en la **Gráfica 4**.



Gráfica 4. Resistencias medidas con el sistema Cold Box tradicional (naranja) y el sistema ISOCURE (azul).

A diferencia de las resistencias promedio, las resistencias mostradas por el sistema ECOCURE de la empresa ASK Chemicals muestra un valor de 435 psi (300 N/m²) al realizar la prueba de resistencia justo al salir el molde y alcanza un máximo de aproximadamente 768 psi (530 N/m²) al dejar pasar un día.

En la actualidad, se ha estudiado la composición de las materias primas (resinas), sin embargo, se ha realizado menos investigación en cuanto al efecto y propiedades de la acción de los catalizadores sobre el sistema.

3.5.3 Pruebas de resistencia mecánicas

Una de las formas de determinar la acción del catalizador sobre el poliuretano resultante, es medir la resistencia de este. Lo anterior se realizó formando probetas con apego a la norma ASTM D638 – *Standard Method for Determining the Tensile Properties of Reinforced and Non-reinforced plastics*.

Las pruebas de tensión son ensayos destructivos que tienen como objetivo dar información sobre la resistencia de los materiales. Los ensayos de tensión aplican fuerza de tracción a un material para medir la respuesta de este ante el estrés.

Estas pruebas se realizan por lo general en instrumentos de prueba universales, lo cual indica que están estandarizados.

Las propiedades de tracción de los materiales se pueden obtener a través de curvas de esfuerzo-deformación, las cuales muestran cómo reacciona un material a las fuerzas que se aplican sobre él **Figura 13**. Aunque el punto de mayor interés se encuentra en el punto de fractura, que indica la fuerza máxima alcanzada por la probeta.

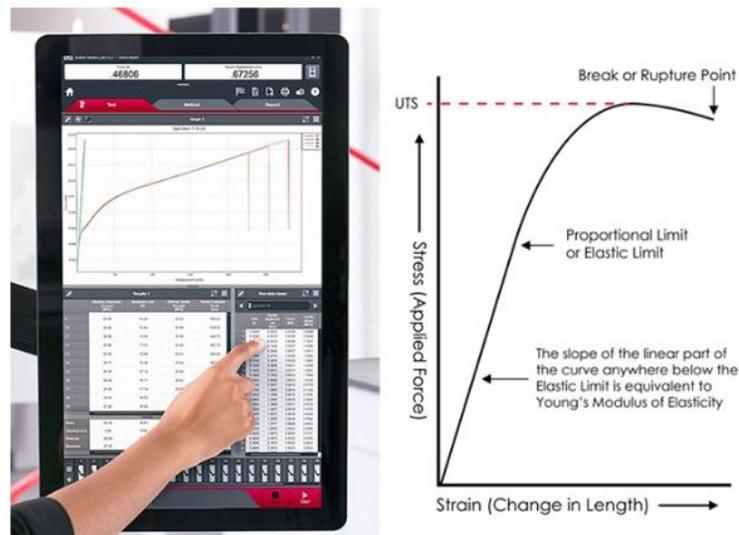


Figura 13. Ejemplo de curva de esfuerzo-deformación. En la Parte Inferior de la curva, se muestra una región donde el esfuerzo y la deformación siguen una tendencia proporcional, sin embargo, al avanzar, se muestra el límite elástico, donde el esfuerzo y deformación dejan de ser proporcionales, esto, cuando se aproxima al punto de fractura.

Para la gran mayoría de los materiales sometidos a estas pruebas, la primera parte de la curva de esfuerzo-deformación mostrarán una relación lineal entre la deformación y el esfuerzo aplicado, en esta sección, la pendiente obedece la “Ley de Hooke”.

Las pruebas, se llevan a cabo con probetas estandarizadas cuyos ensayos son realizados a velocidad de deformación constante hasta el momento de fractura de estas. Posteriormente, se obtiene a partir de ello una curva llamada curva de esfuerzo- deformación.

Para poder obtener información de manera adecuada, es necesario que las probetas fabricadas sigan las consideraciones específicas y necesarias para las pruebas necesarias, esto se puede llevar a cabo de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM D638, en donde se menciona que existen diversos tipos de probetas de acuerdo con el tipo de plástico que se tenga, en la **Figura 14** puede verse un ejemplo de las características de las probetas indicadas por la norma y la probeta empleada en los experimentos que se mencionarán más adelante.

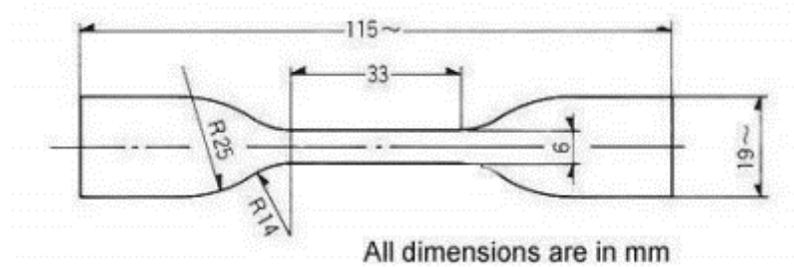


Figura 14. Dimensiones de la probeta tipo IV empleada en los experimentos en mm (D638-14)

3.5.4 Caracterización

Además de las pruebas de resistencia a la tensión, que nos brindan información sobre las propiedades físicas de los polímeros formados, también es importante realizar la caracterización de los polímeros formados.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los microscopios ópticos normales pueden magnificar hasta 2000 veces (2000x) el tamaño de un objeto y resolver detalles de hasta $0,2 \mu\text{m}$. Este límite, está dado por la naturaleza misma, puesto que ningún instrumento puede detectar detalles menores que la longitud de onda de la radiación con la que se está observando. En el caso de la luz visible, la longitud de onda más pequeña que el ojo puede detectar es de $0,2 \mu\text{m}$ **Figura 17** (Ipohorski & Bozzano, 2013).

Debido a esta limitante, el microscopio electrónico de barrido nos permite obtener imágenes de regiones menores a 10^{-6} m , esto lo logra gracias a que utiliza electrones en lugar de luz para formar imágenes. Para ello, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen dichos electrones generados de la interacción con la superficie de esta para crear la imagen que refleja las características superficiales de la muestra, dando proporción de formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

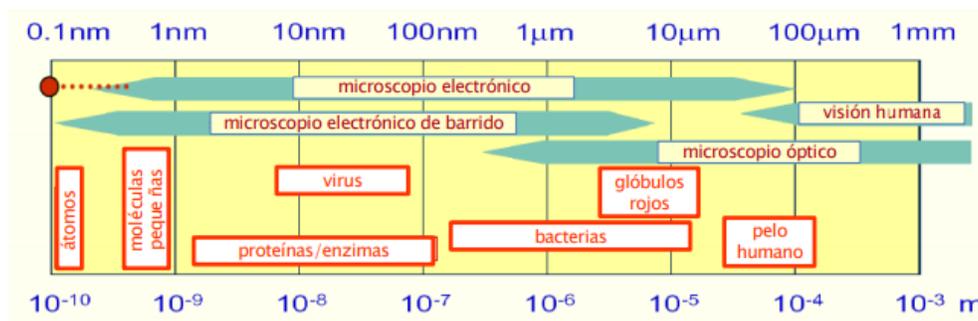


Figura 15. Tamaños capaces de ser visualizados con diferentes tipos de microscopios (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid)

Empleando un microscopio electrónico de barrido convencional, las imágenes se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia.

Todos los microscopios electrónicos de barrido están conformados por un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10^{-5} mm Hg, en este, se genera un haz de electrones de alta energía (5 – 30 kV). Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de los electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (pantalla). Un esquema general de los componentes de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la **Figura 18** (Ipohorski & Bozzano, 2013).

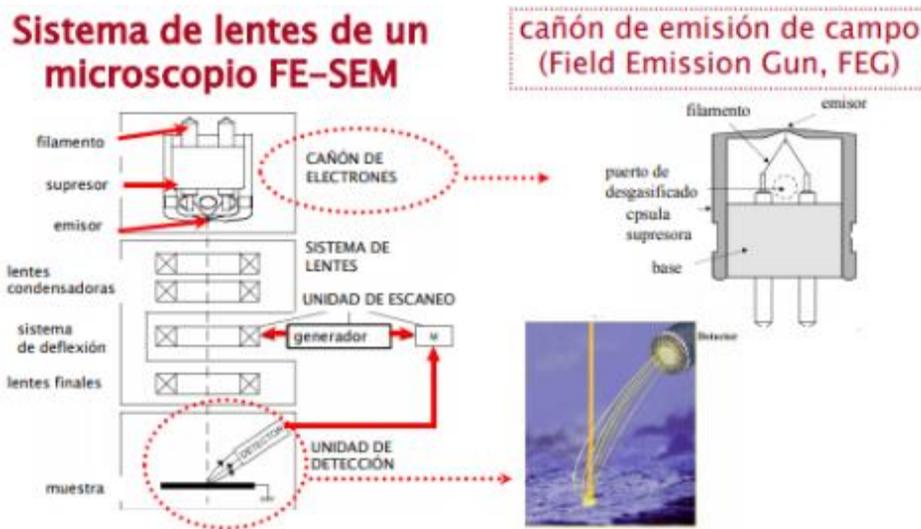


Figura 16. Componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid)

Para que se puedan obtener buenos resultados a la hora de emplear un microscopio electrónico de barrido, es importante considerar ciertas características de las muestras:

- Muestras demasiado densas o compuestas por elementos pesados reducen la penetración del haz y la distancia que pueden atravesar las señales.

- En muestras menos densas o compuestas por materiales livianos, el volumen toma la forma característica de gota o semiesfera.
- Las señales que se utilizan para la obtención de la imagen provienen de un cierto volumen debajo de la superficie de la muestra.
- Para obtener buenos resultados, hay que garantizar que la muestra sea resistente y pueda conservarse en el entorno de alto vacío del microscopio.
- Debe tener buena conductividad eléctrica (Ipohorski & Bozzano, 2013).

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental desarrollado para estudiar el proceso de la reacción de síntesis poliuretano bajo las siguientes etapas correspondientes a cada sistema estudiado, sin arena y con arena.

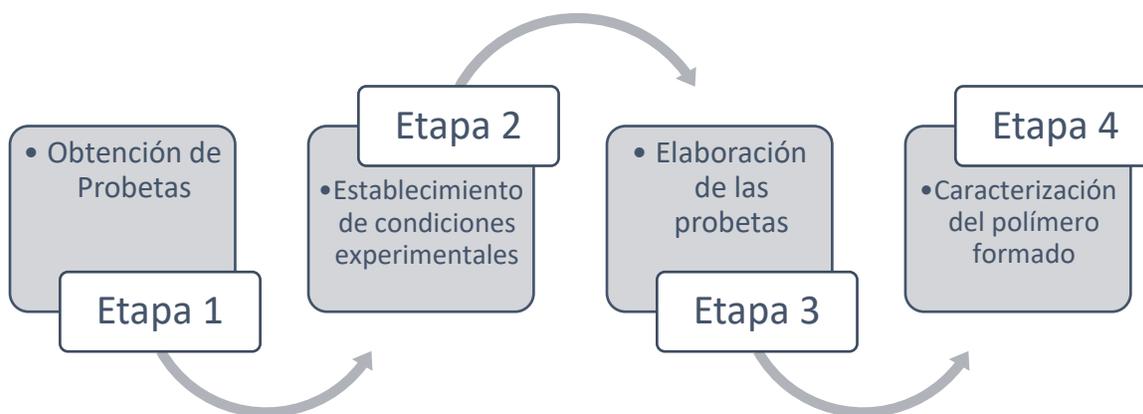


Figura 17. Procedimiento experimental

4.1. SISTEMA SIN ARENA

Reactivos. Los reactivos consisten en resinas correspondientes a la Parte I y la Parte II de dos diferentes proveedores, A y B, el catalizador que consiste en una mezcla catalítica con DMIPA como principio activo, a la cual se hará referencia como catalizador 3, y los catalizadores a comparar: catalizador 1, 2 y 4.

Material. El sistema de agitación utilizado fue un agitador de hélice, marca Caframo, modelo BDC6015-CA, con un rango de velocidad de 40 – 6000 rpm; recipientes plásticos en los cuales se realizó la agitación; balanzas analíticas marca Ohaus (peso máximo: 420g) y moldes de silicón con las medidas estándares tipo IV para realizar las pruebas de tracción en una Máquina Universal de Shimadzu según la metodología ASTM D638 *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics* y un equipo KarlFisher para determinar el porcentaje de humedad.

Etapa 1. Obtención de probetas

En la primera etapa, se realizaron las pruebas experimentales necesarias para obtener una metodología reproducible y repetible que permitiera la obtención de las probetas.

Además, las probetas deben contar con ciertas características físicas para poder ser empleadas para las pruebas de tracción mecánicas, ya que la reacción de polimerización se lleva a cabo de manera inmediata, se vuelve complejo el control del producto final, dentro de las características con las que deben de contar, se encuentran:

- Porosidad: uno de los factores que afectan en gran medida al desempeño de las probetas es la porosidad, por lo tanto, se buscó reducir la porosidad interna del interior de la matriz de poliuretano con el objetivo de obtener el mayor desempeño posible en cada experimento. La **Figura 20** muestra un ejemplo de una probeta porosa y de una probeta con una matriz uniforme.



Figura 18. Probeta porosa (superior) y probeta que presenta una porosidad mínima, ideal para pruebas de resistencia mecánica (inferior)

- Probeta uniforme dimensionalmente: las irregularidades en la forma de las probetas afectan la resistencia de estas, más cuando estas irregularidades se encuentran en la parte media (la parte más angosta) de las mismas, pues

es la sección de las probetas que se encontrará sometida a la fuerza ejercida por la fuerza de tracción en las pruebas mecánicas.

- **Firmeza:** uno de los indicadores de que la reacción se lleva a cabo de manera adecuada, es la consistencia de las probetas resultantes, si estas tienen una consistencia endeble, la reacción se lleva a cabo de manera incompleta y dichas probetas no pueden ser empleadas para pruebas de tracción mecánica. La **Figura 21** muestra ejemplos de probetas con bajas propiedades físicas.



Figura 19. Evolución de consistencia de probetas de poliuretano.

- **Color:** durante el proceso de curado, una de las características que indica que la reacción se llevó a cabo, junto con la dureza del polímero resultante, es el color de las probetas. Al realizar la mezcla de Parte I y Parte II, la mezcla cuenta con un color café oscuro, cuando la reacción finaliza, la mezcla pasa de un color café oscuro a un sólido claro color beige.

Etapa 2. Establecimiento de condiciones experimentales

Una vez identificadas las características físicas con las cuáles deberían contar las probetas para lograr resultados óptimos en las pruebas de resistencia mecánica, es necesario marcar los estándares experimentales con el objetivo de seleccionar condiciones que permitan ser comparables y posteriormente evaluados, además de permitir la obtención de dichas características.

El procedimiento general establecido para la elaboración de las probetas permitió identificar las variables necesarias para determinar un procedimiento estandarizado para los experimentos posteriores, dichas variables son las siguientes (**Tabla 10**):

Tabla 10. Variables con mayor influencia en el sistema sin arena

Variable	Especificación
Velocidad de agitación	Promueve la correcta mezcla de los reactivos por lo que determina las propiedades finales del polímero.
Tiempo de banco	Determina un periodo límite de contacto de las resinas previo a ser mezcladas en el equipo.
Volumen de catalizador	La cantidad utilizada es proporcional al tiempo de reacción y, por lo tanto, al tiempo de manipulación de la mezcla para formar las probetas.
Tiempo de adición de catalizador	Se incorpora en un intervalo y por goteo para permitir una correcta incorporación del catalizador en la mezcla.
Proveedor de resina	Se realizará una comparación con dos diferentes proveedores, A y B.

Etapa 3. Elaboración de las probetas

Procedimiento general

Se pesan 10 g de la Parte I, al añadir la primera gota de la Parte II se inicia el conteo del tiempo de banco correspondiente a dos minutos hasta completar los 10 g de este reactivo. Al tener los reactivos se procede a mezclarlos por 20 s, posteriormente, se añade el catalizador por goteo durante un intervalo de 20 a 40 s. Finalmente, se verta la mezcla en el molde para que el polímero endurezca por completo.

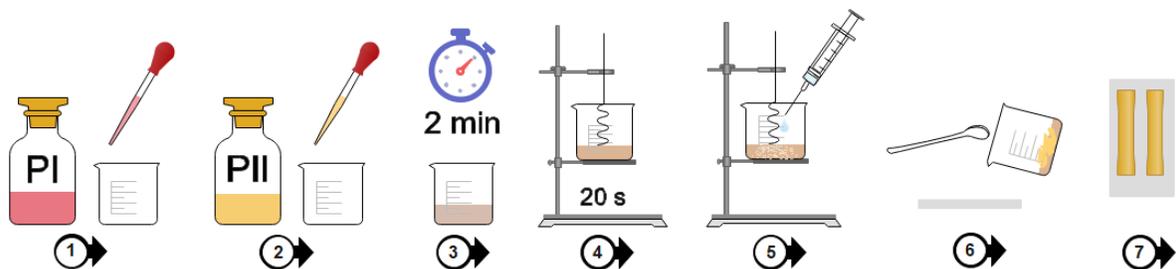


Figura 20. Esquema del sistema experimental para la elaboración de las probetas con Tamb.

Los procedimientos para evaluar el desempeño de la reacción para la formación de las probetas son los siguientes:

Relaciones de resinas (45/55, 50/50 y 55/45 Parte I y Parte II respetivamente)

Este procedimiento incorpora en cantidad a los reactivos (Parte I y Parte II) utilizados en el sistema con arena (mezcla resinas-arena) que se describirá más adelante, en el que se emplean las proporciones correspondientes a la relación deseada dentro del procedimiento general ya descrito anteriormente **Figura 22**.

Porcentajes (1.3% y 1.5% de resina dentro de la mezcla en el sistema con arena)

Como se observa la relación de resinas y los porcentajes están relacionados y en combinación conducen a la cantidad necesaria para la elaboración de dos probetas, por lo que la fabricación para la comparación de estas probetas se realiza bajo la relación 50/50 con ambos porcentajes.

Temperatura (Tamb+10°C y Tam-10°C)

Para este parámetro se consideró la temperatura ambiente de 25 °C, el procedimiento es modificado inicialmente al calentar o enfriar los reactivos hasta la

temperatura deseada (10°C por encima de la temperatura ambiente o 10°C por debajo de la temperatura ambiente) **Figura 23 y 24** y posteriormente se continua con el procedimiento general utilizando una relación 50/50 y un porcentaje de 1.3%.

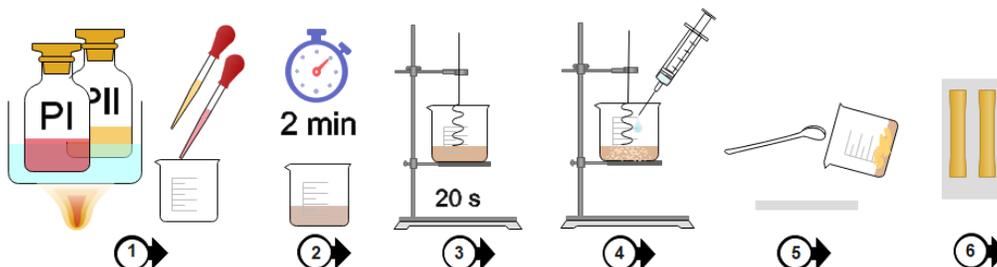


Figura 21. Esquema del sistema experimental para la elaboración de las probetas a $T_{amb}+10^{\circ}\text{C}$.

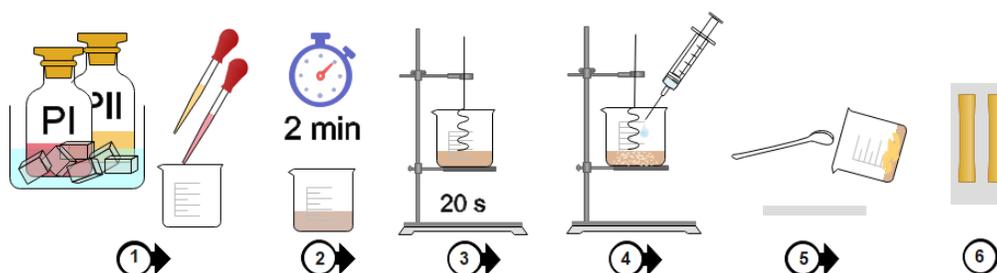


Figura 22. Esquema del sistema experimental para la elaboración de las probetas a $T_{amb}-10^{\circ}\text{C}$.

Humedad (0.2%, 0.6% y 1.0%)

Se realizaron diluciones del catalizador con agua desionizada dentro de una viral para determinar el grado de humedad del catalizador **Figura 25** de acuerdo con el porcentaje de humedad a realizar. Posteriormente, se realizó el procedimiento general utilizando una relación 50/50 y un porcentaje de 1.3%.

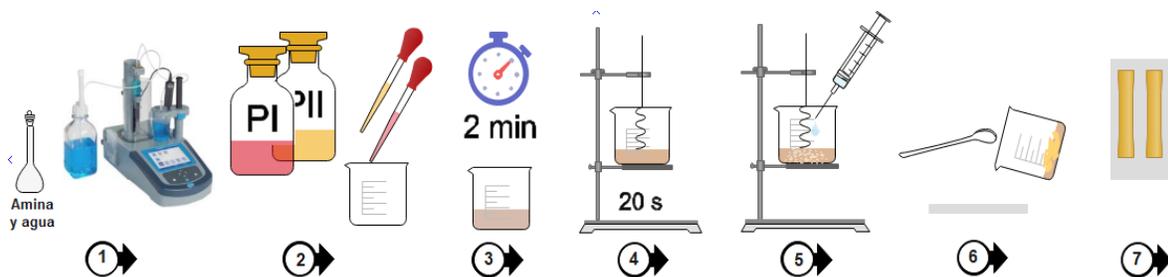


Figura 23. Esquema del sistema experimental para la elaboración de las probetas bajo condiciones de humedad en el catalizador.

Etapa 4. Caracterización del polímero formado

Para obtener información de la estructura y morfología del polímero, se seleccionaron y caracterizaron algunos fragmentos obtenidos después de las pruebas de resistencia a la tracción. Las técnicas que se emplearon en la caracterización del producto formado fueron las siguientes **Tabla 11**:

Tabla 11. Técnicas empleadas en la caracterización del poliuretano.

Característica	Técnica
Resistencia mecánica	Tracción
Peso molecular	Análisis GPC

4.2. SISTEMA CON ARENA

Reactivos. Al igual que en el sistema sin arena, los reactivos consisten en resinas correspondientes a la Parte I y la Parte II de dos diferentes proveedores, A y B, el catalizador 3 y, adicionalmente, los catalizadores a comparar, 1, 2, 4 y arena malla 50.

Equipos. El sistema usado para el proceso Cold Box fueron los siguientes equipos **Figura 26**: (a) Simpson Test Pieces Blower; (b) Simpson Catalyst Vaporizer y, para la caracterización por pruebas mecánicas se utilizó el equipo (c) Simpson Electronic Universal Sand Test Machine.



Figura 24. Equipos utilizados para realizar el proceso Cold Box.

Etapas 1. Obtención de probetas

Esta etapa comprende la elaboración de la mezcla para añadirla al equipo y realizar las piezas prueba mediante el proceso de Cold Box. El procedimiento general es el siguiente:

Se pesa la cantidad de arena a ocupar y posteriormente se añade la cantidad de los reactivos correspondientes a Parte I y la Parte II según la prueba a realizar. Al adicionar cada reactivo se mezcla por un minuto y finalmente se carga el cartucho para insertarlo en el equipo y realizar el proceso de soplado, gaseado y purga del catalizador. El proceso termina al extraer la probeta de arena y realizar el ensayo de resistencia en el tiempo determinado **Figura 27.**

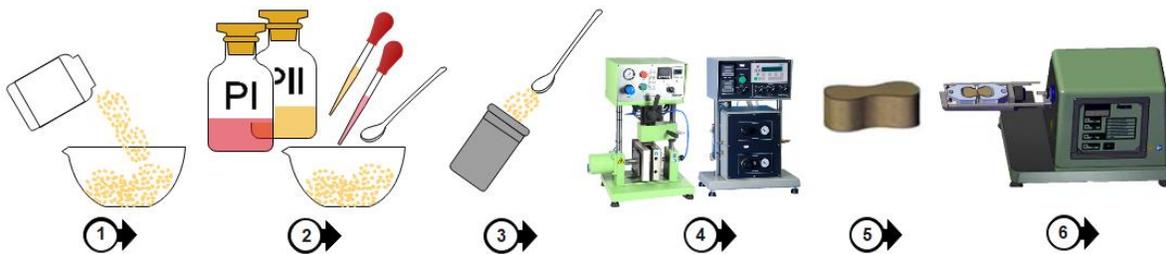


Figura 25. Esquema del sistema experimental para la elaboración de las probetas por el proceso Cold Box.

Etapa 2. Establecimiento de condiciones experimentales

Esta etapa se realizó con el fin de realizar un análisis específico de las propiedades principales del sistema, las cuales se presentan a continuación:

- Temperatura y tiempo de gasificación
- Relación de resinas
- Porcentajes de resinas
- Temperatura de herramental

Etapa 3. Elaboración de las probetas

Esta etapa representa la utilización de las condiciones estándares establecidas en la etapa anterior con la finalidad de fabricar las probetas y poder obtener resultados comparables.

Volumen mínimo de catalizador

La elaboración de estas probetas modifica el procedimiento generan antes descrito **Figura 27**, ya que, dosifica de forma manual a través de una micropipeta que se acopla al equipo. Se realiza con el objetivo de encontrar la dosificación mínima de catalizador que permita fabricar una probeta sin defectos físicos aparentes.

Se realiza para el catalizador 3 y la comparación en conjunto con los demás catalizadores. La fabricación incluye ambos porcentajes a estudiar, 1.3% y 1.5% así como los dos proveedores de resinas para cada porcentaje con una relación 50/50 para todos los casos.

Dosificación estándar para diferentes tiempos de curado

Estas probetas se realizan tras haber determinado el volumen mínimo de catalizador, puesto que se establece un volumen estándar y a través del procedimiento general con la modificación de realizar el ensayo de resistencia mecánica a diferente tiempo de curado (0, 15, 30, 45 y 60 min).

El procedimiento antes descrito se realiza para el catalizador 3 y la comparación en conjunto con los demás catalizadores. La fabricación incluye ambos porcentajes a estudiar, 1.3% y 1.5% así como los dos proveedores de resinas para cada porcentaje con una relación 50/50 para todos los casos.

Sinergia de catalizadores 2 y 3

Estas pruebas modifican el procedimiento general **Figura 27** tras realizar una mezcla de los catalizadores 2 y 3 el cual es inyectado para realizar los ensayos de las probetas con los dos diferentes proveedores con porcentaje 1.3% y con una relación 50/50.

Etapas 4. Caracterización del polímero formado

Las pruebas determinadas para obtener una mayor información sobre el producto obtenido mediante este proceso son las siguientes **Tabla 12**:

Tabla 12. Técnicas empleadas en la caracterización del poliuretano en el sistema con arena.

Característica	Técnica
Resistencia mecánica	Tracción
Morfología	Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados para el polímero obtenido bajo las distintas condiciones de reacción planteados en el desarrollo experimental, así como de la caracterización de los moldes para ambos sistemas.

5.1 SISTEMA SIN ARENA

5.1.1 Etapa 1. Obtención de probetas

Los resultados para esta etapa fueron obtener las probetas con apariencia uniforme cuyas dimensiones son las correspondientes a las probetas tipo IV de dimensiones correspondientes como lo mencionado en la **Figura 14**.

Las probetas obtenidas al final de los procedimientos descritos en el sistema experimental son semejantes a la de la siguiente figura:



Figura 26. Ejemplo de las probetas fabricadas dentro del molde de silicon

5.1.2 Etapa 2. Establecimiento de condiciones experimentales

Como se mostró en la Etapa 1, en la síntesis de un poliuretano son muchas las variables que deben ser controladas para la obtención de un producto adecuado a las aplicaciones requeridas (Vega-Baudrit, 2005), en este caso, las condiciones experimentales que llevaron a la obtención de probetas con una porosidad mínima, mayor uniformidad y rigidez fueron las siguientes:

Tabla 13. Condiciones para las probetas estandarizadas.

Variable	Valores	Unidades
Velocidad de agitación	1000	rpm
Tiempo de banco	2	min
Volumen de catalizador	0.1 - 0.2	mL
Tiempo de adición de catalizador	20 - 40	s

Las condiciones experimentales se encontraron definidas por el catalizador con menor tiempo de reacción (Catalizador 1) y fueron unificadas para el resto de los catalizadores empleados, esto con el objetivo de tener resultados comparables bajo condiciones experimentales similares.

5.1.3 Etapa 3. Elaboración de probetas

Las probetas fueron elaboradas bajo las mismas condiciones reportadas en la **Tabla 13**, pero con diferentes parámetros a estudiar, estos son:

- Relación de compuestos OH/NCO
- Temperatura de reacción
- Humedad de catalizador

Los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros estudiados se encuentran disponible en la sección **Anexos**.

Relaciones (45/55, 50/50 y 55/45) y porcentajes (1.3% y 1.5%) de resinas

Se estudiaron 3 relaciones entre las resinas empleadas: 45/55 (45% -OH y 55% -NCO, respectivamente), y dos porcentajes diferentes de resinas: 1.3% y 1.5%.

Dado lo anterior, los datos recopilados **Tabla 14 y 15** reúnen los datos obtenidos de mezclado total y endurecimiento aparente para las probetas que fueron sometidas a pruebas mecánicas de tracción **Figura 14**.

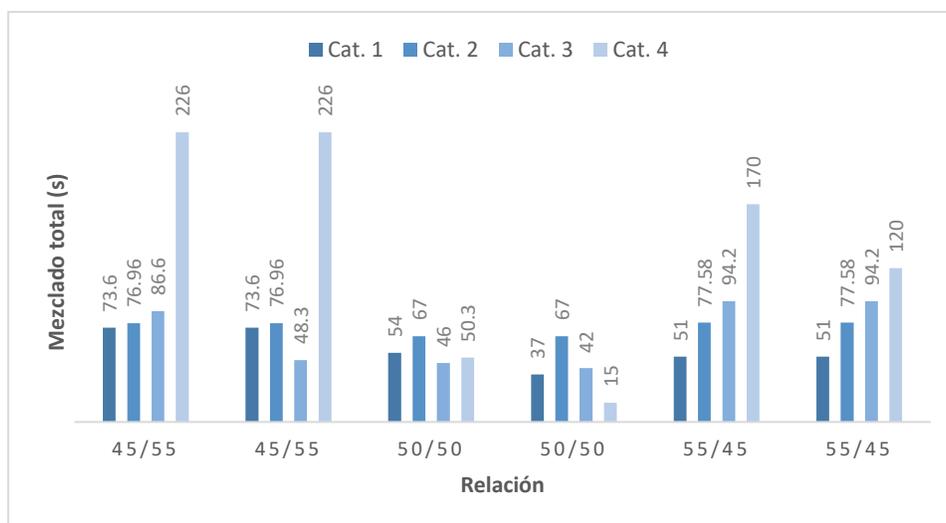
Tabla 14. Resultados para las pruebas con porcentaje de 1.3% de resina en la mezcla para el Catalizador 3.

Porcentaje	1.3%					
	45/55		50/50		55/45	
Relación	DI37	DI32	DI55	DI57	DI35	DI35
Variable/ Prueba						
Mezclado total [s]	48.3	86.6	46	42	92.4	92.2
Endurecimiento aparente [s]	115.4	364	15	44	5400	5400

La variación entre las relaciones de compuestos OH/NCO muestran que para el Catalizador 3, los valores en las características de fabricación infieren algunos aspectos como los siguientes:

Una relación de resinas igual conduce a la obtención de menores tiempos de reacción, en cambio, al aumentar la proporción de la Parte I en la mezcla se obtiene el mayor tiempo de endurecimiento de las tres relaciones. Así mismo, se obtiene el mayor tiempo de mezclado con la relación 55/45, lo que sugiere la importancia en la reactividad del grupo isocianato al igual que la cantidad de catalizador utilizada hace que actúe como promotor en la estabilización del estado de transición del grupo isocianato al mostrarse menos presente en la mezcla (Vega-Baudrit, 2005) tras necesitar un mayor contacto para lograr la formación del producto.

Comparando con todos los catalizadores, el uso de una cantidad mayor de catalizador en la relación 50/50, se ve reflejado en la obtención del menor tiempo de mezclado de los catalizadores de acelerar la reacción de formación de poliuretano. Para las relaciones restantes (55/45 y 45/55), se observa la misma tendencia que la obtenida por el Catalizador 3, tiempos de mezclado total más altos al variar las proporciones, por orden de tiempo de mezclado con cada catalizador empleado, los resultados se muestran de mayor a menor siguen el siguiente orden promedio: Catalizador 1 > Catalizador 2 > Catalizador 3 > Catalizador 4 **Gráfica 5.**



Gráfica 5. Comparación de los catalizadores en el mezclado total para todas las combinaciones realizadas (1.3% del lado derecho y 1.5% del lado izquierdo).

A diferencia de las relaciones, los resultados observados para los porcentajes de resina empleados (1.3% y 1.5%), muestran que es necesario mayor tiempo de mezclado para una cantidad mayor de resina, debido a que es necesario que exista mayor tiempo de contacto entre Parte I y Parte II **Tabla 15**.

Tabla 15. Comparación de los porcentajes para probetas fabricadas con una relación 50/50 para el Catalizador 3.

Porcentaje	1.3%		1.5%	
Variable/ Prueba	DI55	DI57	DI59	DI39
Mezclado total [s]	46	42	37	116
Endurecimiento aparente [s]	15	44	71	40

Temperatura

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos con el efecto de la temperatura con los parámetros establecidos ya antes descritos. Se muestra el efecto bajo tres temperaturas, diez grados por debajo de la temperatura ambiente, temperatura ambiente y diez grados por encima del ambiente.

Tabla 16. Resultados obtenidos para la fabricación de las probetas con la variable de temperatura para el Catalizador 3.

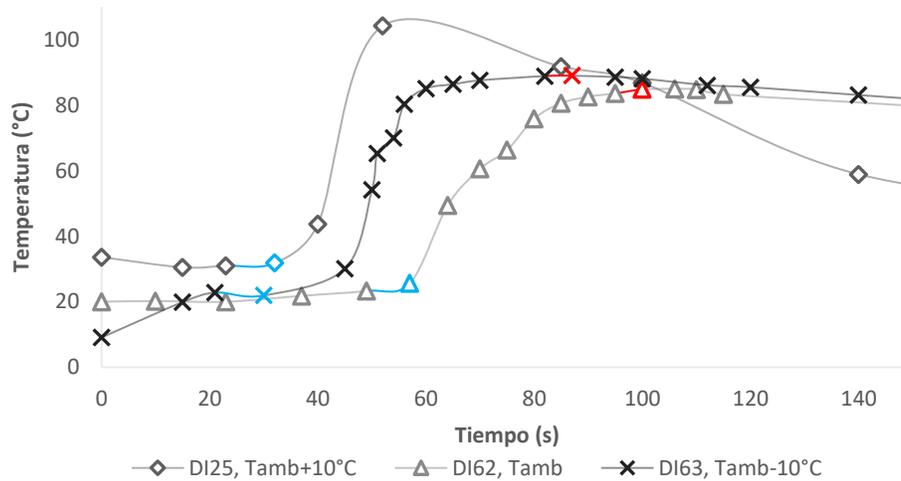
Variable / Prueba	DI22	DI22	DI55	DI57	DI27	DI26
Temperatura resinas [°C]	10.4	10.6	22	22	35.6	31.6
Mezclado total [s]	210	213	46	42	46	48
Endurecimiento aparente [s]	210	202	15	44	77	6

Para el Catalizador 3, se observó que una menor temperatura daba como resultado tiempos de mezclado y endurecimiento mayores. El efecto opuesto se presentó al aumentar la temperatura.

La justificación del efecto de la temperatura se puede realizar bajo diversas perspectivas, lo que involucra varios fenómenos que se presentan en la reacción.

El manejo de la mezcla es un aspecto importante que considerar, ya que, va relacionado con el aumento o disminución de la temperatura. A pesar de que la reacción es exotérmica, disminuir la temperatura aumentó el tiempo de mezclado total, esto se debe a que, al disminuir la temperatura, la viscosidad de la mezcla aumenta, lo que provoca que se dificulte el mezclado entre la Parte I y la Parte II y, por lo tanto, el tiempo de mezclado requerido sea mayor. Contrario a lo anterior sucede al aumentar la temperatura de las resinas. Este aumento de temperatura provocó que se tuviera que emplear una menor cantidad de catalizador para estas pruebas dado que la reacción se volvió más rápida y su manipulación para formar una probeta más difícil. Un segundo aspecto es la reacción primaria del poliisocianato con componentes de hidrógenos activados que se favorece con la evolución del calentamiento y a temperaturas normales (Szycher, 2012) tal como se presenta con el menor tiempo de mezclado para estas dos temperaturas. Finalmente, como antes se mencionó, la velocidad de reacción se ve modificada por la alteración de la temperatura independientemente de la naturaleza de la reacción (exotérmica), no obstante, la **Gráfica 6** representa una curva exotérmica característica de la resina en la que se muestra de forma comparativa y empírica, la rapidez y la disipación de calor de la reacción. Se muestra la temperatura máxima

(puntos en color rojo) del sistema a $T_{amb}+10$ como 104.2°C , para T_{amb} un máximo de 88.1°C y para $T_{amb}-10^{\circ}\text{C}$ como 89.0°C . Esto indica el tiempo total de curado que el sistema permite, marcado desde el tiempo cero hasta alcanzar la temperatura máxima. Adicionalmente, la curva muestra (puntos en color azul) el punto de gel, el cual determina los límites del tiempo de trabajo de la resina (Dietrich, 2005) evidenciando el menor tiempo para en la prueba DI25.



Gráfica 6. Curvas exotérmicas para diferentes temperaturas de reacción utilizando el Catalizador 3.

Humedad

Esta variable es una de las más relevantes a analizar en este trabajo ya que, diversas fuentes hacen referencia a la interacción del grupo poliisocianato con el agua (Chattopadhyay, 2007; Szycher, 2012) y también, utilizado como agente de expansión en la elaboración de espumas rígidas de poliuretano (W. J. Seo, 2002), sin embargo, para efectos del presente estudio, un grado de humedad mayor dentro del catalizador actuaría de forma perjudicial en las propiedades deseadas para el producto. Los datos obtenidos para este fin son los mostrados a continuación:

Tabla 17. Resultados obtenidos para la variable de humedad bajo los tres porcentajes establecidos dentro del catalizador 3.

Porcentaje de humedad	0.2%		0.6%		1.0%	
Variable / Prueba	DI43	DI44	DI42	DI41	DI45	DI50
Mezclado total [s]	40	140	50	52	29	45
Endurecimiento aparente [s]	53	47	66	630	38	1 día

En el estudio de humedad, se trabajó con el volumen de adición normal de catalizador 3 para todos los porcentajes de humedad establecidos (rango de entre 0.1 y 0.2 mL), además esto se cumple para el resto de los catalizadores exceptuando el Catalizador 1. Otra de las principales funciones de los catalizadores es balancear el proceso de manera que la reacción con la humedad para producir aminas no sea sobrepasada por la de crecimiento (Oertel, 1993), este efecto se observa de forma general con los resultados en los valores similares en el tiempo de mezclado para todos los porcentajes.

5.1.4 Etapa 4. Caracterización del poliuretano formado

Resistencia mecánica

Los resultados se realizaron, siguiendo la norma ASTM D638, en una máquina universal de resistencia a la tracción de velocidad variable **SHIMADZU AGS-X** aplicando una velocidad de 2 mm/min, hasta la falla de la probeta. Los ensayos de resistencia a la tensión de todas las probetas cuyos resultados en las variables de fabricación fueron mostrados anteriormente se presentan en las **Tablas 18, 19, 20 y 21**.

Relaciones (45/55, 50/50 y 55/45)

Un análisis inicial con los datos mostrados en la **Tabla 18** muestran que para las relaciones de resinas el máximo esfuerzo fue para la misma relación OH/NCO (50/50), así mismo a esta relación le corresponde el máximo porcentaje de

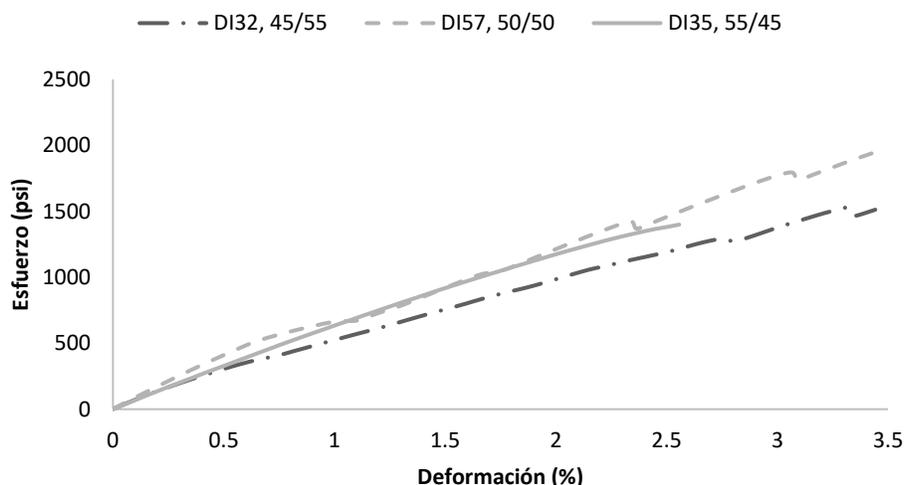
deformación y, por lo tanto, el máximo desplazamiento. Lo anterior corresponde al efecto esperado para esta relación, ya que, de acuerdo con (Szycher, 2012), cuando hay un exceso de diisocianato en la reacción, este llega a formar enlaces entre dos cadenas cercanas de poliuretanos, los cuales son más frágiles que los que se obtienen por la unión entre polioles y poliisocianatos.

Además, se expone una característica que evidencia que, tras fabricar una probeta bajo las mismas condiciones (tiempo de mezclado) no se obtienen resultados de deformación similares; esto se atribuye a que la primera probeta una vez en el molde desprende una mayor cantidad de gases que provocan un curado con más poros en comparación a la que se verte después.

Tabla 18. Resultados para las probetas fabricadas realizando la comparación de las tres relaciones con el porcentaje 1.3% de resina en la mezcla para el Catalizador 3.

Relación	Probeta	Máximo Desplazamiento [mm]	Máximo Esfuerzo [psi]	Máxima Deformación [%]
45/55	DI37	1.02	1343.53	3.41
	DI32	1.03	1512.52	3.44
50/50	DI55	1.69	3154.28	5.64
	DI57	1.04	1963.46	3.47
55/45	DI35	1.09	2217.55	3.62
	DI35	0.77	1399.36	2.56

Las curvas mostradas en la **Gráfica 7** muestran una forma similar en la curva para todas las relaciones en los primeros 1500 psi aproximadamente, posteriormente, la relación 55/45 muestra el menor valor de resistencia mientras que para el resto de las relaciones su deformación aumenta.



Gráfica 7. Comportamiento esfuerzo-deformación de probetas fabricadas con diferentes relaciones de resinas para el Catalizador 3.

De forma general, los resultados experimentales (**Anexo 2**) para todos los catalizadores muestran mayores valores en la relación 50/50 seguidos de la relación 55/45. Para todas las relaciones pueden inferirse la siguiente tendencia de mayor a menor: Catalizador 1 > Catalizador 2 > Catalizador 3 > Catalizador 4.

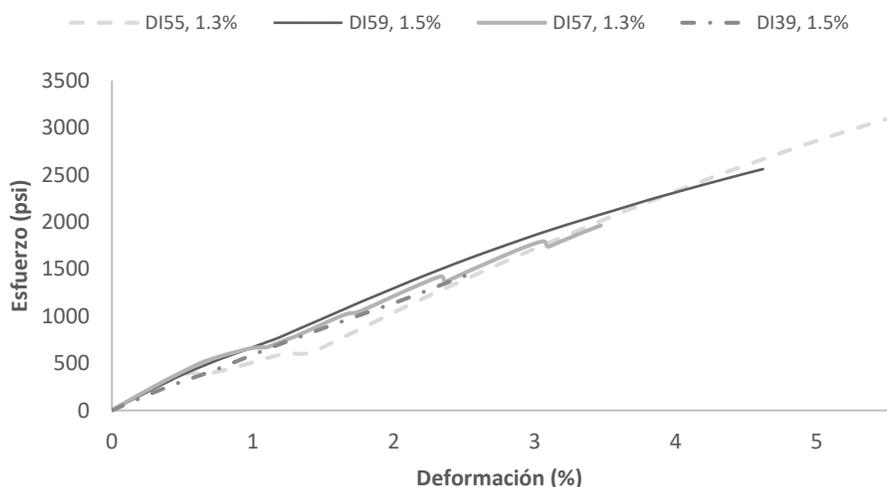
Porcentajes (1.3% y 1.5%) de resinas

El análisis de datos bajo la variación en la cantidad de resinas muestra un aumento en el promedio del esfuerzo máximo para la relación 1.3% con el Catalizador 3, tal como se muestra en la **Tabla 19**, algo similar ocurre para el Catalizador 1 y es el caso contrario para el resto de las alquilaminas (Catalizador 2 y 4).

Tabla 19. Resultados para las probetas fabricadas realizando la comparación de ambos porcentajes

Porcentaje	Probeta	Máximo Desplazamiento [mm]	Máximo Esfuerzo [psi]	Máxima Deformación [%]
1.3%	DI55	1.69	3154.28	5.64
	DI57	1.04	1963.46	3.47
1.5%	DI59	1.39	2561.00	4.62
	DI39	1.13	2088.27	3.77

En general, los resultados indican un incremento en la resistencia para la relación 1.3% para todas las alquilaminas con un valor promedio de todo el porcentaje de 2550 psi en comparación a 2488 psi obtenido para 1.5%. Adicionalmente, la tendencia en los valores para ambos porcentajes decae de la siguiente manera: Catalizador 1 > Catalizador 3 > Catalizador 2 > Catalizador 4.



Gráfica 8. Comportamiento esfuerzo-deformación de probetas fabricadas con diferentes porcentajes de resinas para el Catalizador 3

El comportamiento de la curva esfuerzo-deformación muestra resultados con un comportamiento similar para todas las probetas con el Catalizador 3.

Temperatura

El efecto de la temperatura en la resistencia está mostrado en la **Tabla 20**, en la que se observa el aumento del esfuerzo para las probetas fabricadas a temperatura ambiente y el caso contrario lo tienen las probetas elaboradas con la temperatura más baja. Además, para las probetas realizadas a mayor temperatura en las que el sistema requirió un volumen menor en la síntesis las probetas se ven afectadas tanto en el tiempo de mezclado (mostrado anteriormente), como en el esfuerzo a la tracción.

Tabla 20. Resultados obtenidos para las probetas con diferentes temperaturas de reacción

Temperatura	Probeta	Máximo	Máximo	Máxima
		Desplazamiento [mm]	Esfuerzo [psi]	Deformación [%]
Ta-10°C	DI22	0.89	1518.05	2.97
	DI22	0.96	1943.41	3.19
Ta	DI55	1.69	3154.28	5.64
	DI57	1.04	1963.46	3.47
Ta+10°C	DI27	1.33	1761.97	4.44
	DI26	0.72	1357.50	2.39

Autores como Wang, Yang, Bai y Li estudiaron la síntesis de poliuretano por medio de fenil poliisocianato y 1,2 propilenglicol, catalizada por acetilacetato. Dentro de su estudio analizaron el efecto que tiene la temperatura en un rango de 5°C a 30°C, y encontraron que conforme aumenta la temperatura de la reacción, las constantes de velocidad del grupo hidroxilo primario y secundario, aumenta (Wang, 2013). Esto implica, que al aumentar la temperatura la tasa de reacción aumenta, lo que concuerda con los resultados obtenidos para el tiempo de mezclado, y es posible relacionar que a un mayor tiempo de mezclado las propiedades en la resistencia de las probetas se ven afectadas obteniendo menores valores.

En relación con el resto de las aminas, la tendencia en la obtención de los menores valores de resistencia para las probetas fabricadas a la menor temperatura de reacción. Para esta variable, el mayor valor de resistencia en promedio se obtuvo para el Catalizador 1 con 3101 psi a temperatura ambiente y el menor valor se presenta con el Catalizador 3 a Tamb-10°C con 1730 psi.

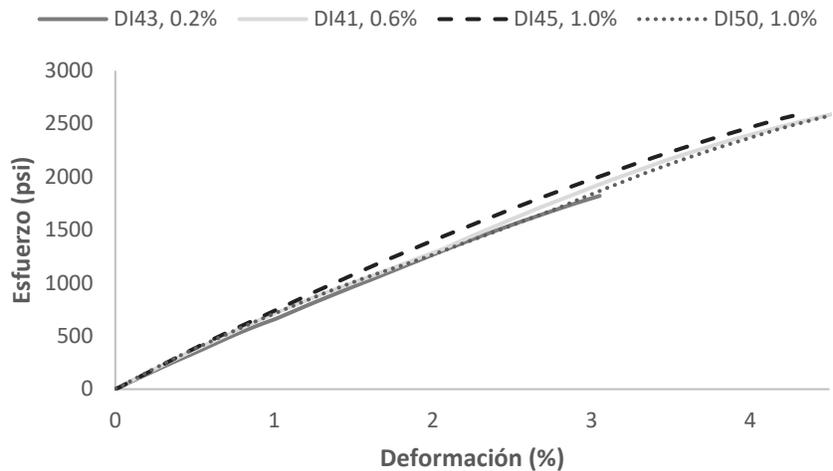
Humedad

Las respuestas a la variación de los porcentajes de humedad están reflejadas en la **Tabla 21**, en donde se evidencia que, para este catalizador, la mejor resistencia está en el porcentaje 0.6% y la menor corresponde al 0.2% de humedad.

Tabla 21. Resultados obtenidos para las probetas fabricadas con diferentes porcentajes de humedad en el catalizador.

Humedad	Probeta	Máximo Desplazamiento [mm]	Máximo Esfuerzo [psi]	Máxima Deformación [%]
0.2%	DI43	0.92	1820.45	3.05
	DI44	0.94	1381.63	3.13
0.6%	DI42	1.30	2884.81	4.32
	DI41	1.37	2608.41	4.57
1.0%	DI45	1.28	2574.10	4.27
	DI50	1.34	2566.21	4.48

Con la curva esfuerzo-deformación **Gráfica 9** es posible verificar que bajo esta variable los resultados presentan la mayor similitud en este comportamiento respecto a las variables anteriores, lo que infiere que la humedad por sí misma no es una variable que degrade el material de forma notable. A pesar de esto, las pruebas que se ven más afectadas son las del menor porcentaje de humedad (0.2%) seguidas del mayor porcentaje (1.0%) y finalmente, el porcentaje 0.6%.



Gráfica 9. Comportamiento esfuerzo-deformación de probetas fabricadas con diferentes porcentajes de humedad en el catalizador para el Catalizador 3.

La tendencia resultante no concuerda con la teoría, pues el contenido máximo de humedad permisible debe ser no mayor a 0.2% en la arena, debido a que el agua reacciona con la resina Parte II, degradando las propiedades y la resistencia de los moldes (James, J., 1998) esto se debe principalmente a las diversas interacciones que posee el poliisocianato para formar múltiples enlaces, por lo que la resistencia será menor al incrementar el porcentaje de humedad, sin embargo, se debe recordar que se trata de una reacción que se lleva a cabo en su totalidad en menos de un minuto, por lo tanto, todas las reacciones pueden no llevarse a cabo o no de manera tan significativa como lo que se esperaba para cada porcentaje.

Lo anterior también es aplicable a el resto de los catalizadores, en donde la mayor resistencia está en el porcentaje 0.6% con el Catalizador 3 y el menor valor está en el porcentaje 1.0% con el catalizador 4. Finalmente, dado el promedio generado por todos los datos para cada porcentaje, se obtiene la mayor resistencia con el porcentaje 1.0% con 2259 psi mientras el menor valor está en el porcentaje 0.2% con 1850 psi.

5.2 SISTEMA CON ARENA

5.2.1 Etapa 1. Obtención de probetas

Los resultados para esta etapa consisten en formar las probetas de acuerdo con el tipo de molde que se usa en la elaboración de probetas generadas bajo el proceso de caja fría tipo “bone dog” cuyo ejemplo es el siguiente **Figura 29**:



Figura 27. Ejemplo de las probetas fabricadas.

5.2.2 Etapa 2. Establecimiento de condiciones experimentales

En este caso, la elaboración de las probetas establece diversos parámetros que deben mantenerse constantes y que son propios del sistema en el cual son elaborados, tal es el caso de los que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 22. Valores de los parámetros establecidos como constantes

Parámetro	Valor	Unidades
Tiempo de soplado bajo	3 - 5	s
Tiempo de lavado	4 -6	s
Porcentaje de resina	50/50	NA
Temperatura de herramental	50	°C

Como se ha demostrado en los resultados para las pruebas en el sistema sin arena, el poliuretano formado bajo la relación 50/50 y porcentaje 1.3% evidencia el polímero con mejor desempeño para las pruebas de resistencia, por lo que para las pruebas en el proceso Cold Box se fijó como un parámetro de fabricación para este catalizador. Algunos otros trabajos (González, Colás, Velasco, & Valtierra, 2011) refieren esta misma tendencia.

Respecto al resto de los parámetros, la temperatura de gasificación es la temperatura a la cual el sistema dosifica el catalizador y el tiempo de soplado define el periodo en el cual se es añadido el volumen establecido. El tiempo de lavado es el periodo que el equipo emplea para inyectar una corriente de aire para asegurar la correcta penetración a la pieza y retirar el exceso de catalizador dentro de las piezas.

El conjunto de estos parámetros define las condiciones experimentales a las que se elaboraron las pruebas para todos los catalizadores, con el fin (del mismo modo que en el sistema sin arena) de que los ensayos de caracterización sean comparables.

5.2.3 Etapa 3. Elaboración de probetas

La etapa tres define a las variables que se pretende abordar en este trabajo. En comparación con el sistema sin arena, estas pruebas tienen el objetivo de proveer información para realizar una comparación entre el desempeño de los catalizadores dentro del sistema Cold Box, en específico del Catalizador 3.

Volumen mínimo de catalizador

Los datos obtenidos bajo esta variable permiten identificar el volumen mínimo de catalizador requerido por cada probeta para que esta lleve a cabo el curado de manera que no presente defectos aparentes. La **Tabla 24** presenta los resultados obtenidos para los diferentes proveedores y con la variación en el porcentaje.

Tabla 23. Recopilación del volumen mínimo utilizado para fabricar probetas sin defectos para todos los catalizadores.

Catalizador	Dosificación Mínima [μL]			
	Proveedor A		Proveedor B	
	1.3%	1.5%	1.3%	1.5%
1	70-75	80-85	50-55	60-65
2	80-85	85-90	70-75	70-75
3	60-65	65-70	40-45	45-50
4	60-65	65-70	35-40	45-50

Los valores obtenidos para el Catalizador 3 muestran un aumento en el volumen necesario al aumentar el porcentaje de resina, lo anterior se cumple para ambos proveedores y así mismo para cada uno de los catalizadores. El catalizador que requiere el mayor volumen es el 2 en ambos porcentajes y proveedores, el caso contrario está en el 4. Ambos catalizadores 3 y 4 presentan volúmenes similares, por lo que se puede inferir que, bajo la característica de formación de probetas mediante el volumen requerido de amina, estos catalizadores presentan la mejor capacidad catalítica respecto al resto de aminas.

El comportamiento anterior diverge respecto al sistema sin arena en la reactividad de los catalizadores, esto sugiere que en cada sistema se involucran diversos factores asociados al comportamiento final de cada catalizador, tales como la dosificación de la amina y, por lo tanto, la permeabilidad que comprende la habilidad en que la arena recubierta permite el paso de los gases a través de la misma (González López, 2001) para llevar a cabo la reacción en su totalidad. Así mismo, también se encuentran algunos otros factores como el tipo de mezclador utilizado, el tipo de arena, la relación de contenido de resina y el porcentaje de resina en la mezcla.

Para los diferentes porcentajes se muestra que el sistema obtiene respuesta tras aumentar la cantidad de resina con requerir mayor catalizador para el curado total de las probetas, esto conlleva el mayor recubrimiento en los gránulos de arena con la mezcla de resinas bajo el mismo tiempo de mezclado y soplado.

Finalmente, al comparar las diferencias entre la materia prima utilizada, el proveedor B, requirió menores cantidades de catalizador en la formación de las probetas con cualquier porcentaje.

Dosificación estándar para diferentes tiempos de curado

El volumen estandarizado de adición de catalizador fue dado por el Catalizador 2, pues al ser el catalizador que requería mayor adición para la formación de una probeta completa, los volúmenes de los demás se mantuvieron en el mismo rango para garantizar repetibilidad de los experimentos, el rango empleado se encuentra entre 85 µL y 90 µL.

Los resultados mostrados por la **Tabla 25** contienen valores de resistencias a diferentes tiempos de curado en el que se puede observar que el aumento en los valores de resistencia para el proveedor A son evidentes y, además, ninguna de las probetas fabricadas dentro del Lote 22 y 31 presenta algún defecto tras finalizar el proceso con lo que la tendencia no se ve afectada para ningún ensayo.

Tabla 24. Resultados por lotes de las probetas fabricadas con el Catalizador 3 variando el tiempo de curado con un porcentaje 1.3% y relación 50/50.

VARIABLE / LOTE	22					31				
	N337	N338	N339	N340	N336	N381	N382	N383	N384	N385
Número de Muestra										
Proveedor	A					B				
Resistencia [psi]	185.2	247	259.6	257.6	259.6	108.4	194.8	171.6	173.6	205.4
Tiempo de curado [min]	1	15	30	45	60	2	15	30	45	60

El comportamiento para las probetas realizadas con el porcentaje 1.5% **Tabla 26** demuestra un aumento en la resistencia a comparación del proveedor anterior.

Tabla 25. Resultados por lotes de las probetas fabricadas con el Catalizador 3 variando el tiempo de curado con un porcentaje 1.5% y relación 50/50

VARIABLE / LOTE	30					32				
Número de Muestra	N376	N377	N378	N379	N380	N386	N387	N388	N389	N390
Proveedor	A					B				
Resistencia [psi]	168.6	285.4	263	318	295.8	118.4	181.8	179.2	213	63.2
Tiempo de curado [min]	1	15	30	45	60	1	15	30	45	60

Para el tiempo de curado, se muestra que la resistencia decae en las pruebas efectuadas a los 30 minutos y posteriormente, aumenta para el minuto 60 mientras que para el porcentaje 1.5% la resistencia máxima aparece en la prueba de los 45 minutos.

Tras comparar dos porcentajes de resina, y obtener mejores valores al usar cantidades mínimas de aglomerantes, se aseguran algunas de las ventajas que ofrece el proceso como: la menor producción de gases durante la fusión, la menor tendencia a adherirse los moldes a la caja de corazón y que facilita el desarenado (González López, 2001).

Los resultados observados concuerdan con los reportados en la literatura, ya que efectivamente, al aumentar el tiempo de curado, la resistencia aumenta. Esto, además es un indicador que a pesar de que la reacción de polimerización se lleva a cabo de forma casi inmediata, el sistema continúa reaccionando por un periodo mayor, pero a una escala menor, pues un aumento de resistencia se traduce en una mayor formación de polímero.

Sinergia de catalizadores

La mezcla de los catalizadores permitirá probar si el polímero formado como aglomerante de la arena otorga mejores propiedades mecánicas reflejadas en el aumento de la resistencia a la tensión. Por lo que se compara con las probetas de los Lotes 22 y 31 con el proveedor A y B respectivamente.

Los lotes realizados para este fin son los mostrados en la **Tabla 27**, en donde se aumento en el promedio del valor de las resistencias, por lo que, además, en este lote se obtiene la probeta con mayor resistencia mostrada para este catalizador con un valor de 323 psi.

Tabla 26. Resultados por lotes de las probetas fabricadas con una mezcla de catalizadores 2 y 3 variando el tiempo de curado con 1.3% y una relación 50/50

VARIABLE / LOTE	55					58				
Número de Muestra	N501	N502	N503	N504	N505	N516	N517	N518	N519	N520
Proveedor de resina	A					B				
Resistencia [psi]	90	94.6	126.6	144.4	130.2	167	318	282.4	286.2	323.2
Tiempo de curado [min]	1	15	30	45	60	1	15	30	45	60

Para el tiempo de curado, los valores en la resistencia muestran un aumento tras mayor es el tiempo de curado. Con todo lo anterior se evidencia que ara un mismo catalizador, la actividad relativa aumenta conforme aumenta la concentración y sobre todo si está acompañado de otro catalizador (Vega-Baudrit, 2005) a lo que se le conoce como sinergismo.

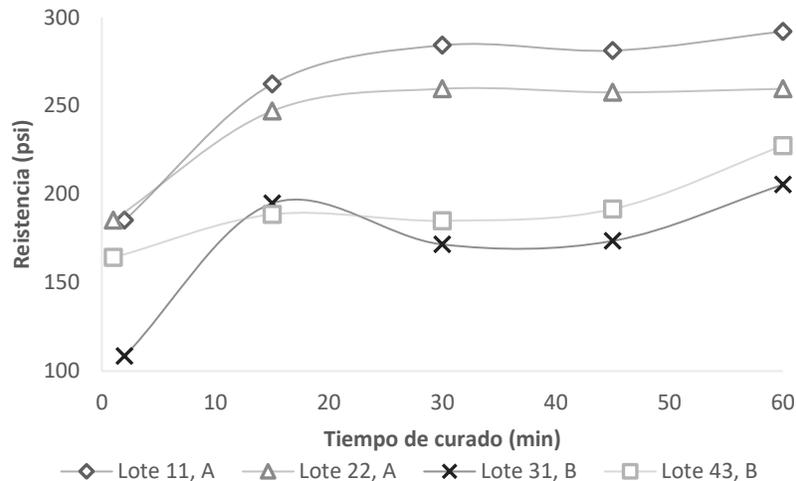
5.2.4 Etapa 4. Caracterización del poliuretano formado

Resistencia a la tracción

La caracterización correspondiente a los ensayos de la resistencia para cada probeta se muestra de forma gráfica en las siguientes páginas:

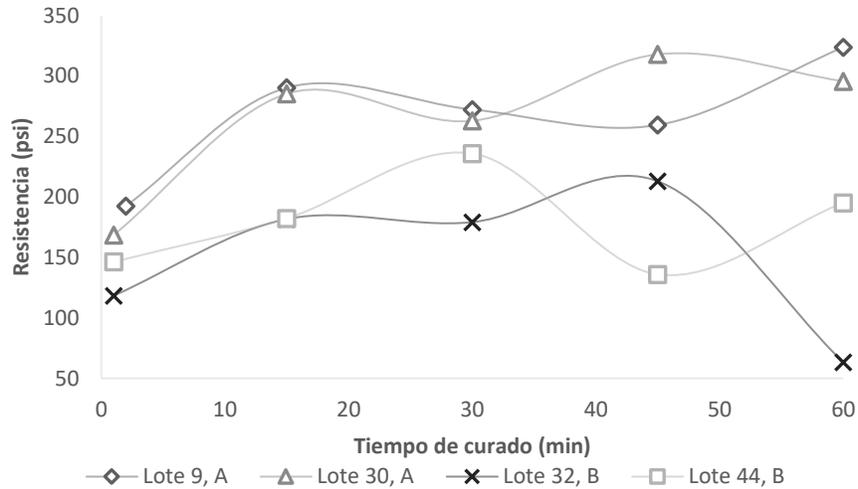
Bajo la comparación entre el volumen mínimo de catalizador (Lote 11 y 43) y la dosificación estándar (Lote 22 y 31) para la relación 1.3% se puede observar **Gráfica 11** que de forma general las probetas fabricadas con el mínimo volumen de Catalizador 3 necesario se obtienen las mejores resistencias en ambos proveedores. Comparando ambos proveedores bajo estas condiciones, se nota el mejor desempeño con las resinas del proveedor A. Si bien, el proveedor B requiere menor volumen de catalizador para llevar a cabo el curado, igualmente está

reflejado en obtener menores valores en resistencias, por lo que tras comparar bajo el volumen estándar permite evidenciar el desempeño de las resinas bajo distinto tiempo de curado.



Gráfica 10. Resultados para las resistencias obtenidas para diferentes tiempos de curado comparando ambos proveedores de resinas, A y B con un porcentaje de 1.3% y rango de volumen de 85-90 μ L para los lotes 22 y 31, 60-70 μ L para el lote 11 y 40-50 μ L para el lote 43.

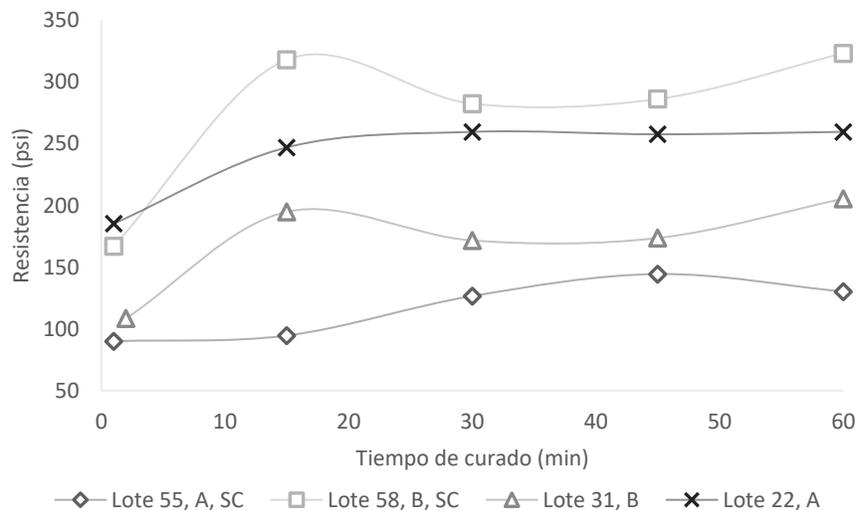
La **Gráfica 12** evidencia la misma comparación que la gráfica anterior, pero para el porcentaje 1.5%, en la que muestra una tendencia similar a la del porcentaje 1.3% en la que los valores de resistencia son mayores para los lotes fabricados con el mínimo de catalizador (Lote 9 y 44). Además de esta tendencia, algunas probetas mostradas con los menores valores de resistencia en los lotes presentan algunos defectos que, como se ve (lote 32 minuto 60), influye de manera significativa. Por lo que, de forma general dentro del proceso la mayor parte de los problemas que aparecen son causados por uno de los siguientes motivos: insuficiente catalización, mezcla de arena poco eficaz, operación inadecuada del equipo, baja densidad del corazón, falta de mantenimiento y limpieza de las cajas del corazón (González López, 2001).



Gráfica 11. Resultados para las resistencias obtenidas para diferentes tiempos de curado comparando ambos proveedores de resinas, A y B con un porcentaje de 1.5% y volumen de 90 μ L para los lotes 22 y 31, 60 μ L para el lote 11 y 45 μ L para el lote 43.

Respecto al proveedor que proporciona las mejores características mecánicas en las probetas para la proporción 1.5% tal como se observa es el proveedor A al igual que para el porcentaje 1.3%.

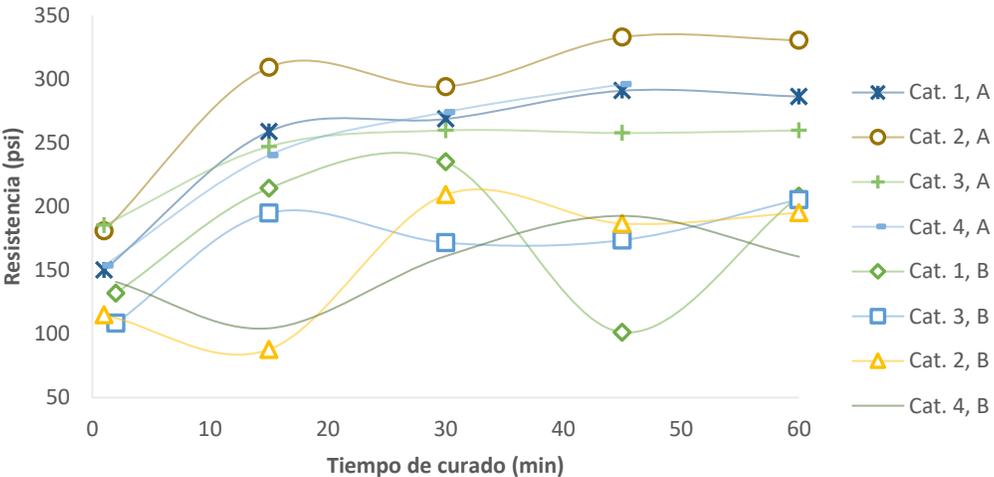
Las pruebas realizadas para probar la mezcla formada a partir de los catalizadores 2 y 3 son las mostradas a continuación:



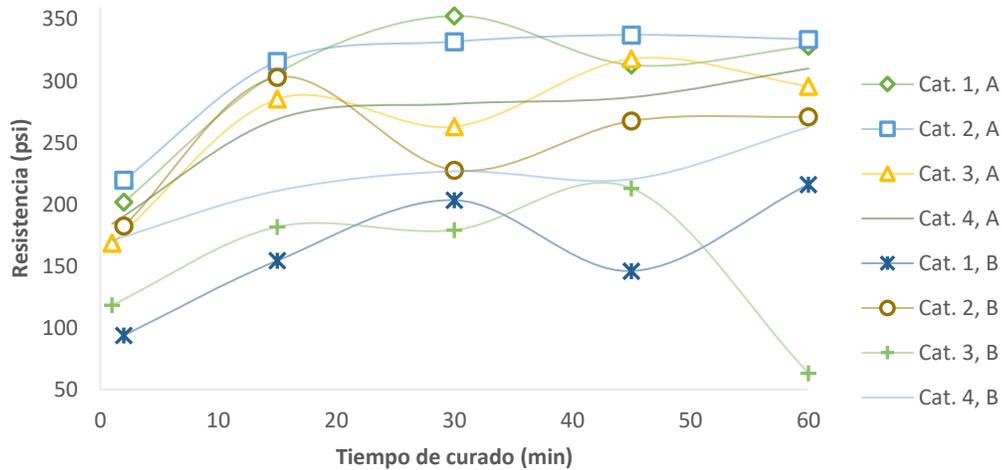
Gráfica 12. Resultados para las resistencias obtenidas para diferentes tiempos de curado comparando ambos proveedores de resinas, A y B respecto a las mezclas de catalizador con un porcentaje de 1.3% y relación 50/50 y volumen de adición en el rango de 85 μ L a 90 μ L para Cat.2/Cat. 3.

La **Gráfica 13** representa el comportamiento en las resistencias que otorga el uso de un catalizador en sinergismo (Cat. 2/Cat. 3) comparado con los lotes fabricados sin mezcla (Lotes 31 y 22), el cual presenta características de aumentar la resistencia tras aumentar el tiempo de curado, obteniendo los máximos valores al minuto 60. El desempeño logrado con el proveedor B se ve beneficiado tras obtener valores altos, incluso superando al proveedor A, el cual muestra los menores valores de todos los lotes.

La comparación del Catalizador 3 respecto al resto de los catalizadores, es evaluado bajo el parámetro de la variación en el porcentaje de resina bajo la misma cantidad de catalizador. Las siguientes graficas muestran los resultados obtenidos:



Gráfica 13. Comparación de resistencias obtenidas para todos los catalizadores a diferentes tiempos de curado utilizando un volumen del rango de 85 μ L a 90 μ L, porcentaje de 1.3% y relación 50/50.



Gráfica 14. Comparación de resistencias obtenidas para todos los catalizadores a diferentes tiempos de curado utilizando un volumen del rango de 85 μL a 90 μL , porcentaje de 1.5% y relación 50/50.

Dado los resultados anteriores se tienen las siguientes observaciones generales:

- Para ambos porcentajes, el proveedor A presenta los mejores valores de resistencia con cualquier catalizador.
- El catalizador 2 fue aquel que presentó los mejores resultados de resistencias.
- El orden general de desempeño en resistencias de los catalizadores para el porcentaje 1.3% de mayor a menor resistencia es por catalizador: $2 > 4 > 1 > 3$ para el proveedor A, mientras que para el B se tiene $1 > 2 > 3 > 4$.
- El orden general de desempeño en resistencias de los catalizadores para el porcentaje 1.5% es el siguiente: $2 > 1 > 4 > 3$ para el proveedor A, mientras que para el B se tiene $2 > 4 > 3 > 1$.
- Para el proveedor A, los valores de resistencia son mayores con el porcentaje 1.5% mientras que para el proveedor B la mitad tiene valores mayores con este mismo porcentaje. Esto sugiere que el mayor recubrimiento en los granos de arena con más mezcla da la posibilidad de obtener un polímero con mayor grosor que aglomere a la arena, lo que proporciona un aumento en la resistencia.

La siguiente tabla comprende el promedio de la resistencia para cada catalizador, porcentaje y proveedor. En esta se puede verificar de una manera más clara los comportamientos antes mencionados.

Tabla 27. Promedio de los valores de las resistencias a diferente tiempo de curado para cada catalizador.

Porcentaje	1.30%		1.50%	
	Proveedor	A	B	A
1	251	178	300	163
2	299	159	308	250
3	242	171	267	151
4	241	152	266	218

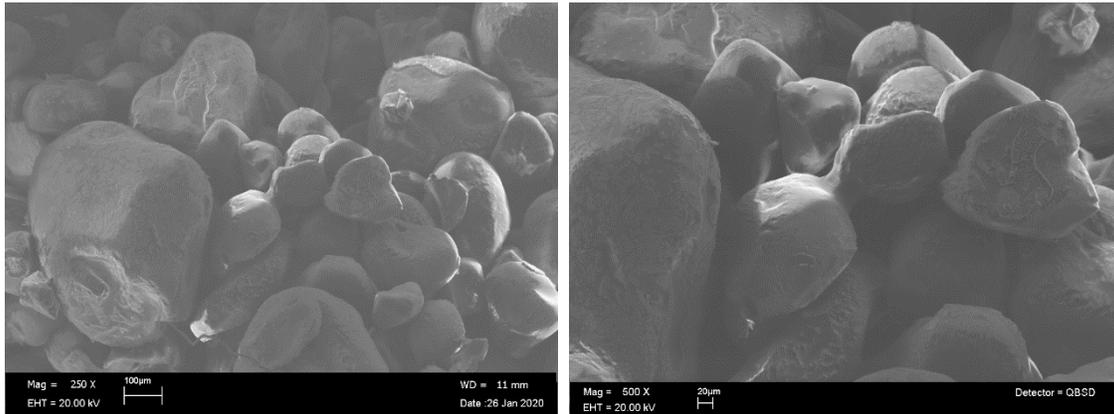
En general, el desempeño del catalizador 3 en comparación al resto de los catalizadores la sitúa en los últimos lugares al obtener los valores de resistencias más bajos, sin embargo, los valores de resistencias mostradas no se encuentran por debajo de los valores de resistencias promedio en la industria para fundición de aluminio. Cada catalizador comprende características que pueden adecuarse a cada proceso desarrollado por una planta dedicada a los sistemas de autofraguado. Estos incluyen desde las dimensiones de las piezas a elaborar y el suministro adecuado del catalizador (ya que el tiempo de moldeo dependerá de las dimensiones de la pieza), debe adecuarse en función al ritmo productivo requerido y del metal a vaciar, las condiciones ambientales en donde se encuentren ya que se puede implementar hasta dos tipos diferentes de catalizadores y además, se toman en cuenta características como el desprendimiento de gases y la producción de olores propios de las sustancias y de la reacción.

Si bien este trabajo ha sido desarrollado sin arena recuperada, todos los experimentos realizados a nivel laboratorio denotan variables controladas en las que se puede elegir los resultados que puedan ayudar a las empresas a elegir el mejor catalizador de acuerdo con las necesidades de cada planta con sistemas autofraguantes distintos, debido a que el proceso requiere información

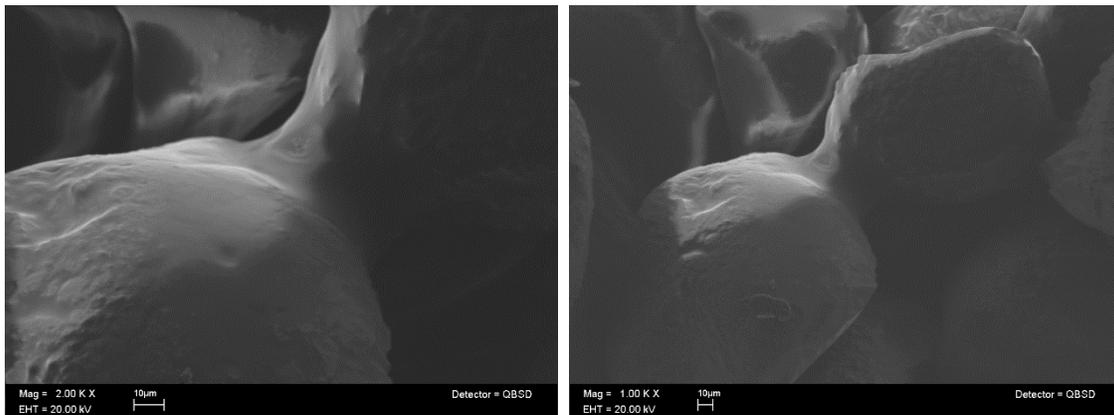
personalizada, este estudio puede servir como guía en la elección del correcto catalizador.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En estas pruebas se muestra un acercamiento al polímero formado capaz de realizar la aglutinación de los granos de arena, las **Figuras 30, 31, 32 y 33**, comprenden un acercamiento de menor a mayor resolución a las probetas.



Figuras 28 y 29. Micrografías obtenidas por SEM con resolución de 100 y 20 μm respectivamente para probetas elaboradas con el Catalizador 3.



Figuras 30 y 31. Micrografías obtenidas por SEM con resolución de 10 μm para probetas elaboradas con el Catalizador 3.

Las micrografías de las probetas realizadas después de los ensayos de resistencia a la tracción mostradas en las figuras anteriores evidencian la formación del poliuretano como aglutinante de la arena hasta la resolución de 10 μm . A los 100 μm se puede observar la variedad en la estructura de la arena y el recubrimiento que el correcto mezclado otorga a estos.

6. CONCLUSIONES

El realizar experimentos en sistemas con y sin arena, permitió observar un comportamiento completamente diferente en ambos. Esto debido a que, para el sistema sin arena, se empleó el catalizador en fase líquida, el cual era adicionado al momento de hacer la mezcla de Parte I y Parte II, además, el proceso de agitación permitía observar el progreso de la reacción, debido a que el punto de gel fue observable, así como el endurecimiento aparente de la mezcla. En cambio, en el sistema con arena, la adición del catalizador se realizó en fase gas, además de que fue adicionado cuando la mezcla de ambas resinas ya se había hecho y ya se habían mezclado con arena.

Se pueden tomar conclusiones de ambos sistemas, los cuáles se describen a continuación:

Sistema sin Arena

Individualmente, el desempeño del Catalizador 3 es el óptimo cuando se trabaja con una proporción de resinas igual (es decir, 50/50) y una relación correspondiente a 1.3%, ya que presenta menores tiempos de endurecimiento y de mezclado total.

Además, los menores tiempos de endurecimiento se presentan a una humedad relativa de 0.6%, contrario a lo que algunos autores mencionan.

Para la temperatura, los tiempos de mezclado y de endurecimiento se vieron reducidos al realizar un aumento de 10°C con respecto a la temperatura ambiente, ya que se favoreció la mezcla de reactivos y, por lo tanto, la difusión del catalizador en el sistema.

Sin embargo, menores tiempos de reacción y endurecimiento no garantizan mayores resistencias, los resultados para resistencias muestran que las condiciones con las que se puede obtener la resistencia máxima empleando el catalizador 3 sin arena, son: proporción de resinas 50/50, relación 1.3%, temperatura ambiente y humedad 0.6%.

Comparado con los demás catalizadores, el Catalizador 3 es ideal para trabajar a proporciones 50/50 a comparación de las demás relaciones, en las cuales, el tiempo de mezclado y endurecimiento fue más largo, generalmente, que el Catalizador 1 y 2.

Sistema con Arena

Dentro del sistema con arena, en general el Catalizador 3 tuvo un menor desempeño en resistencias a comparación de los catalizadores 1 y 2, sin embargo, las resistencias promedio que presenta el catalizador 3 se encuentran por encima del promedio de resistencias presentadas por la industria cuando se trabaja con las siguientes condiciones: proporción de resinas 50/50, relación 1.5% y proveedor de resinas "A". Además, la cantidad mínima de catalizador requerida para la formación de una probeta completa fue menor para el Catalizador 3 que para los Catalizadores 1 y 2.

Otro aspecto importante, es que la mezcla de catalizadores es posible, sin embargo, no va a reaccionar de la misma manera con diferentes proveedores de resinas, en este caso, la mezcla de los catalizadores 2 y 3, permitió obtener resistencias mayores a las presentadas por el Catalizador 3 solo, sin embargo, estos resultados se vieron reflejados con el proveedor de resinas "B".

En resumen, las ventajas que el uso del Catalizador 3 ofrece al sistema Cold Box, estará determinado por las necesidades de cada empresa. Este catalizador ofrece buenos desempeños en resistencia mecánica, convirtiéndolo en un candidato óptimo para su uso en el uso de aluminio como metal de fundición, de igual manera, se requieren menores cantidades del Catalizador 3 a comparación de otros para lograr óptimos resultados de resistencia, lo que muestra una alta reactividad con el sistema de resinas y puede traducirse en un ahorro de materiales además, por su bajo olor, también es buen candidato para su uso en lugares de trabajo con espacios más reducidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre Rojo, I. (2013). *Uso de nanopartículas de carbono en la fabricación de corazones de arena para la fundición de aluminio*. Monterrey, Nuevo León.
- Allen, J. F. (2014). *Sodium Silicate and Hydrolyzed collagen as a Hybrid Core Binder for Pollution Prevention in Foundries*. The Pensilvania State University.
- Amin Ferril, R. C. (2016). *Procesos para la síntesis de poliuretanos en fase acuosa: modelado, validación y simulación*. Bahía Blanca, Argentina: Universidad Nacional del Sur.
- Arán Aís, F. (2000). *Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos*. Alicante, España: Universidad de Alicante.
- Ashish Arora, A. F. (2000). The Market for Technology in the Chemical Industry: Causes and consequences. *Revue d'économie industrielle*, 92, 317-334. Obtenido de www.persee.fr/doc/rei_0154-3229_2000_num_92_1_1054
- ASK Chemicals. (2019). *Caja Fría de Poliuretano*. Recuperado el noviembre de 2019, de Proceso de Caja Fría: <https://www.ask-chemicals.com/es/productos-de-fundicion/productos/aglomerante-de-caja-fria-de-poliuretano/proceso-de-caja-fria>
- Cantwell, P. R., Ma, S., Bojarski, S. A., Rohrer, G. S., & Harmer, M. P. (2016-03-01). Expanding time–temperature–transformation (TTT) diagrams to interfaces: A new approach for grain boundary engineering. *Acta Materialia*, Volume: 106.
- Casas, J., García, J., Guadayol, J., & Olivé, J. (1994). Anàlisi instrumental 2: Cromatografia i electroforesi. *Edicions UPC*, 85.
- Chaparro Ferrucho, S. P. (2006). Comparación Técnica de la Mezcla de Arena para el Proceso CO2 y el Sistema de Arenas Autofraguantes. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 104-112.
- Chattopadhyay, D. K. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*, 352–418.
- D638-14, S. A. (s.f.). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- Dietrich, A. B. (2005). *Materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Esquivel Herrera, A. (2010). *Desarrollo de un aglutinante orgánico para la fabricación de moldes y corazones de arena*. México: Universidad Autónoma de Nuevo León.

- Fried, J. R. (2014). *Polymer Science & Technology*. Massachusetts: Prentice Hall.
- González, R., Colás, R., Velasco, A., & Valtierra, S. (2011). Characteristics of Phenolic-Urethane Cold Box Sand Cores for Aluminum Casting. *International Journal of Metalcasting*, 41-48.
- González López, J. R. (2001). *Efecto de la temperatura sobre las propiedades físicas de moldes y corazones producidos por el proceso fenol-uretano en caja fría*. México: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Guardarrama, A. R. (2002). *Nanocompuestos con Polímeros*. CDMX, México.
- Gutiérrez-Bouzán, M., Burdó, A., & Cegarra, J. (2009). Cromatografía de Exclusión: Análisis de la Distribución de Pesos Moleculares en Silicona por GPC. *Boletín Intexter (U.P.C)*, 33-40.
- HA International. (2020). *Amine Catalysts*. Obtenido de Sigma Cat Amine Catalysts: <https://www.ha-international.com/content/products/resins/amine.aspx>
- HA International LLC. (s.f.). *ALpHASET System an Ester Cured Phenolic No-Bake System*. Westmont, IL.
- Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. (s.f.). *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid*. Obtenido de Principios generales de la Microscopía Electrónica de Barrido: <https://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales. *Ciencia e Investigación* , 43-53.
- Ireland, E., Chang, K., & Kroker, J. (2002). New Horizon in Nobake Binder Technology. *America Foundry Society*, 1-7.
- López Serrano Ramos, F., & Mendizábal Mijares, E. (2015). *Introducción a la Ciencia de los Polímeros*. México: Universidad de Guadalajara.
- Mendoza, J. E. (2005). *EL TLCAN y la integración económica de la frontera México-Estados Unidos : situación presente y estrategias para el futuro*. Recuperado el 6 de 2 de 2020, de <https://forointernacional.colmex.mx/index.php/fi/article/download/1757/1747>
- Nielsen, L. E. (1974). *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker.
- Oertel, G. (1993). *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*. Munich: Hanser.
- Qi, H. J. (2005). Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mechanics of Materials*, 817–839.

- Seymour, R., & Carraher Jr., C. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté.
- Szycher, M. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. New York: CRC Press.
- Trinowski, D. (1999). New Coldbox Binder System for Improved Productivity. (I. Delta-HA, Ed.) *AFS Transactions*, 107, 50-57.
- Vega-Baudrit, J. (Junio de 2005). *Modificación de las propiedades de adhesivos de poliuretano por adición de nanosílices con diferente polaridad superficial*. Alicante, España: Universidad de Alicante.
- W. J. Seo, H. C.-B.-B. (2002). Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by Distilled Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 12–21. Obtenido de <https://doi.org/10.1002/app.12238>
- Wang, S. Y. (2013). Ferric Acetylacetonate Catalyst on the Urethane Reaction of Phenyl Isocyanate and 1,2-Propyleneglycol: A Study of Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism with In Situ FT-IR Spectroscopy. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 163-171.

8. ANEXOS

Anexo 1. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de temperatura

TEMPERATURA							
		Tamb-10°C		Tamb		Tamb+10°C	
Variable / Prueba		DE13	DE15	DE40	DE49	DE23	DE16
Cat. 1	Temperatura Resinas (°C)	7.9	10	22	23	41.3	33
	Mezclado total [s]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.8
	Endurecimiento aparente [s]	1009	126	128	15	162	NA

		Tamb-10°C		Tamb		Tamb+10°C	
Variable / Prueba		DP09	DP11	DP36	DP36	DP18	DP40
Cat. 2	Temperatura Resinas (°C)	12.8	11	23	23	34.5	40
	Mezclado total [s]	203	72	67	67	65	41
	Endurecimiento aparente [s]	2280	53	2100	2100	23	15

		Tamb-10°C		Tamb		Tamb+10°C	
Variable / Prueba		TE06	TE09	TE40	TE43	TE10	TE11
Cat. 4	Temperatura Resinas (°C)	10.8	11.9	22	23	31.8	30.8
	Mezclado total [s]	76	46.4	50.3	15	51.1	22.2
	Endurecimiento aparente [s]	42	N/A	148	55	37.7	960

Anexo 2. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de relaciones

RELACIONES							
		45/55		50/50		55/45	
Variable / Prueba		DE24	DE24	DE40	DE49	DE25	DE25
Cat. 1	Mezclado total [s]	73.6	73.6	54	37	51	51
	Endurecimiento aparente [s]	2220	2220	128	15	1740	1740
		45/55		50/50		55/45	
Variable / Prueba		DP19	DP19	DP36	DP36	DP21	DP21
Cat. 2	Mezclado total [s]	76.96	76.96	67	67	77.58	77.58
	Endurecimiento aparente [s]	1680	1680	2100	2100	más 1h	de más de 1h
		45/55		50/50		55/45	
Variable / Prueba		TE15	TE15	TE40	TE43	TE14	TE19
Cat. 4	Mezclado total [s]	226	226	50.3	15	170	120
	Endurecimiento aparente [s]	420	420	148	55	3120	N/A

Anexo 3. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de porcentajes

PORCENTAJES					
		1.30%		1.50%	
	Variable / Prueba	DE40	DE49	DE29	DE50
Cat. 1	Mezclado total [s]	54	37	78	37
	Endurecimiento aparente [s]	128	15	300	55
		1.30%		1.50%	
	Variable / Prueba	DP36	DP36	DP23	DP24
Cat. 2	Mezclado total [s]	67	67	86	41
	Endurecimiento aparente [s]	2100	2100	1320	164
		1.30%		1.50%	
	Variable / Prueba	TE40	TE43	TE27	TE28
Cat. 4	Mezclado total [s]	50.3	15	113.14	335
	Endurecimiento aparente [s]	148	55	1 día	720

Anexo 4. Resultados de fabricación para las probetas en el sistema sin arena para la variable de humedad

HUMEDAD							
		0.20%		0.60%		1.00%	
Variable / Prueba		DE35	DE35	DE38	DE39	DE45	DE45
Cat. 1	Mezclado total [s]	74	74	40	35	102	102
	Endurecimiento aparente [s]	900	900	240	128	787	787

		0.20%		0.60%		1.00%	
Variable / Prueba		DP29	DP30	DP34	DP35	DP32	DP32
Cat. 2	Mezclado total [s]	62	52	48	43	51	51
	Endurecimiento aparente [s]	129	645	30	60	440	440

		0.20%		0.60%		1.00%	
Variable / Prueba		TE29	TE32	TE36	TE36	TE38	TE38
Cat. 4	Mezclado total [s]	57.3	57	57	57	70	70
	Endurecimiento aparente [s]	445	270	1260	1260	4500	4500