

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS SEGMENTADOS
LINEALES: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
MODELADO MATEMÁTICO

por:

Ing. MARA LIS POLO

INTEC

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (UNL-CONICET)

Directores de Tesis

Dr. Gregorio R. Meira
Dra. Marisa E. Spontón

Miembros del Jurado

Dr. Javier Amalvy
Dr. Marcelo Murguía
Dra. Claudia Sarmoria

Esta Tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química en el campo de Polímeros.

“Truth can be stated in a thousand different ways, yet each one can be true.”
Swami Vivekananda

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi compañero de la vida, Nicolás, a mis papás, Nilda y Enrique, a mi hermano Franco, y demás familiares, por el apoyo, el amor y la comprensión en estos años.

A mis directores de Tesis y de beca, los Dres Gregorio Meira, Diana Estenoz, y Marisa Spontón, por su orientación, dedicación y conocimiento científico, que permitieron que esta transición sea tan valiosa.

Al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y su personal, que permitió que desarrollara mis actividades de investigación en esta institución. En particular, a los Dres. Santiago Vaillard y Celina Barrios, y a la Lic. Andrea Propielarz, por su ayuda en la operación de equipos.

A todos los integrantes del grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, por su apoyo y su comprensión. En particular, a la Dra. Mariana Yossen y al Lic. Marcelo Brandolini, por su aporte técnico y en la operación de equipos.

A mis amigos de la oficina 34, por su amistad, el apoyo permanente y las innumerables horas compartidas, llenas de compañerismo y aprendizajes.

A la “Mesa Pergolera”, por los incontable almuerzos y por su amistad, que hicieron amenos el día a día.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), por la ayuda económica otorgada.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) y a la Asociación de Universidades del Grupo Montevideo (AUGM), por el financiamiento otorgado durante las estancias académicas realizadas.

A los Dres. Franklin Jaramillo (CIDEMAT, Colombia), Gustavo Abraham (INTEMA) y Carlos Grandini (UNESP, Brasil), por recibirme en sus laboratorios. A la Dra. Juliana Nanclares por su ayuda en aspectos experimentales.

Finalmente, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que hicieron factible la concreción de esta Tesis.

¡Muchas gracias!

RESUMEN

En esta Tesis se investiga experimental- y teóricamente la síntesis en dos etapas de poliuretanos termoplásticos segmentados (STPUs) lineales convencionales a partir de los siguientes reactivos comerciales: diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI), dos poli(tetrametilén óxido) dioles (PTMOs) de diferente masa molar como macrodiol y 1,4-butanodiol (BD) como extensor de cadena. Para su desarrollo se estudió exhaustivamente el proceso de síntesis de estos polímeros. Para ello, se emplearon técnicas de caracterización espectroscópicas y cromatográficas, y se desarrollaron nuevos modelos matemáticos. Además, se evaluaron las propiedades físico-químicas de los materiales finales obtenidos por la técnica de “casting”.

En el Capítulo 1 se presenta una introducción a los poliuretanos y a los tópicos a dilucidar en la síntesis de los mismos. Además, se presenta una revisión bibliográfica de los principales antecedentes y conceptos relacionados a los STPUs lineales, y se mencionan aspectos generales de su síntesis, reactivos, propiedades, cinética de reacción y modelado matemático.

En el Capítulo 2, se realiza un análisis exhaustivo de la literatura sobre la cinética de polimerización de PUs lineales. Para ello, se tienen en cuenta los principales problemas asociados a la estimación de constantes cinéticas en este tipo de sistemas. Se presentan los resultados de cinco experimentos llevados a cabo a 60 °C en un proceso en dos etapas: una Prepolimerización en masa, y una etapa de Finalización en solución, empleando THF como solvente. El progreso de las reacciones de polimerización se siguió mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN), y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). La técnica de ¹H-RMN se utilizó para seguir las concentraciones globales de grupos terminales isocianato e hidroxilo, y de grupos internos uretano. Esta información permitió estimar valores “efectivos” de las constantes cinéticas para cada etapa de reacción, utilizando un balance de masa para los grupos reactivos. A partir de SEC se estimaron las distribuciones de masas molares (DMMs) de los polímeros, y las fracciones másicas de diisocianato sin reaccionar. Para ello, se midieron las ganancias del refractómetro diferencial hacia el MDI y el PTMO. Finalmente, y para cada etapa,

los resultados de ^1H -RMN también permitieron estimar la evolución (con el grado de avance) del número de unidades estructurales medio en número (o grado de polimerización medio), concordando con las expresiones analíticas “clásicas” desarrolladas por Flory.

En el Capítulo 3, se presentan dos nuevos modelos matemáticos detallados que simulan la etapa de Prepolimerización. Los mismos se basan en esquemas cinéticos detallados que distinguen cada especie de acuerdo a 4 parámetros: a) la naturaleza química de los grupos terminales isocianato ($A = -\text{NCO}$) y/o hidroxilo ($B = -\text{OH}$); b) el número total de secuencias reaccionadas de PTMO (x); y c) el número total de unidades repetitivas del PTMO (R) en la cadena polimérica. Además, se distinguieron las diferentes topologías poliméricas en base a los parámetros (A , B , x), las cuales no consideran el parámetro R . Los modelos requieren como dato la DMM del macrodiol inicial. El modelo de una fase (u homogéneo) permitió calcular la DMM final de aproximadamente 40000 especies moleculares diferentes, y subestimó las dispersidades de masas molares observadas. El modelo de dos fases (u heterogéneo) logró un mejor ajuste de las DMMs observadas.

En el Capítulo 4, se extendió el modelo de una fase (u homogéneo) presentado en el Capítulo 3 para simular la etapa de Finalización. El esquema cinético consideró a cada especie polimérica de acuerdo a cinco parámetros (A , B , y , x , R), donde y es el número total de unidades reaccionadas de BD. El modelo a nivel de especies moleculares presentado en el Capítulo 3 estima las concentraciones de todas las especies moleculares mediante un algoritmo de cálculo en un solo paso. El modelo desarrollado en este Capítulo a nivel de topologías poliméricas se resolvió mediante un algoritmo de cálculo en dos pasos: el primero permite estimar las concentraciones de todas las topologías y en el segundo se recuperan las distintas especies moleculares a partir de la DMM del PTMO involucrado en la síntesis. Este procedimiento de cálculo se verificó para la etapa de Prepolimerización de uno de los experimentos presentado en los Capítulos 2 y 3. El modelo de dos pasos permitió calcular las DMMs y las distribuciones de composición química finales considerando aproximadamente 10^7 especies moleculares diferentes.

En el Capítulo 5, se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de películas de STPUs. La caracterización incluyó propiedades moleculares, morfológicas, térmicas, termo-mecánicas y de ángulo de contacto. Los materiales obtenidos presentaron diferentes características, dependiendo del contenido de segmentos rígidos y del tipo de macrodiol empleado. Por ejemplo, los STPUs basados en el macrodiol de mayores masas molares (PTMO_2), exhibieron cristalización de segmentos flexibles a temperaturas cercanas a

la ambiente, mayor deformación y tensiones superficiales cercanas a las requeridas para biomateriales. En cambio, los STPUs basados en el macrodiol de menores masas molares (PTMO₁) presentaron mayores contenidos de uniones de puentes de hidrógeno, mayor resistencia y temperaturas de fusión de los segmentos rígidos levemente mayores.

En el Capítulo 6, se presentan las principales conclusiones y sugerencias para trabajos futuros.

En los Apéndices A-E se detallan ecuaciones y otros aspectos teóricos correspondientes a los modelos: de una fase para la Prepolimerización (Apéndices A y B); de dos fases para la Prepolimerización (Apéndice C) y homogéneo con algoritmo en dos etapas para el proceso completo de Prepolimerización y Finalización.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iv
CONTENIDO	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xix
PREFACIO	xx
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1.1. Los Poliuretanos	1
1.1.2. Componentes de los STPUs	4
1.1.3. Separación en Fases.....	7
1.1.4. Procedimientos de Síntesis	10
1.1.5. Control de la Estructura Molecular	13
1.1.6. Reactividad del Grupo Isocianato	14
1.1.7. Mecanismos y Cinética de Reacción.....	17
1.1.8. Modelado Matemático de los Procesos de Síntesis.....	21
1.2. OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 2. SÍNTESIS DE POLIURETANOS LINEALES, CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y ESTUDIO CINÉTICO.....	24
2.1. INTRODUCCIÓN	24
2.2. TRABAJO EXPERIMENTAL: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS STPUs.....	30

2.2.1. Reactivos y Materiales	32
2.2.2. Equipamiento para la Caracterización de los STPUs	33
2.2.3. Polimerizaciones	33
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
2.3.1. Mediciones de FTIR	34
2.3.2. Mediciones de ¹ H-RMN	37
2.3.2.1. Concentración Global de Grupos Funcionales	39
2.3.2.2. Masa Molar Global Media en Número al Final de la Prepolimerización	42
2.3.2.3. Número de Unidades Estructurales Medio en Número vs Grado de Avance	42
2.3.3. Mediciones de SEC.....	44
2.3.4. Estimación de las Constantes Cinéticas.....	50
2.3.5. Verificación de Dos Expresiones Clásicas Probabilísticas.....	52
2.4. CONCLUSIONES	53
CAPÍTULO 3. MODELADO MATEMÁTICO DE LA ETAPA DE PREPOLIMERIZACIÓN.....	55
3.1. INTRODUCCIÓN	55
3.2. CONSIDERACIONES GENERALES.....	61
3.2.1. Esquema de Reacción, Nomenclatura y Variables Globales.....	61
3.2.2. Mediciones del Capítulo 2 y un Modelo Global Básico.....	64
3.3. MODELO DE UNA FASE (U HOMOGÉNEO)	69
3.4. MODELO DE DOS FASES (O HETEROGÉNEO).....	73
3.4.1. Otros Resultados de Simulación	81
3.5. CONCLUSIONES	83
CAPÍTULO 4. MODELADO MATEMÁTICO DE LA ETAPA DE FINALIZACIÓN	86
4.1. INTRODUCCIÓN	86
4.2. CONSIDERACIONES GENERALES.....	88

4.2.1. Esquema de Reacción, Nomenclatura y Variables Globales.....	88
4.2.2. Algoritmo de Cálculo en Dos Pasos	93
4.2.3. Mediciones del Capítulo 2	94
4.3. MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS.....	97
4.3.1. Prepolimerización: Verificación del Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas.....	103
4.3.2. Etapa de Finalización: Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas	106
4.4. CONCLUSIONES	112
CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS Y DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS POR “CASTING”	113
5.1. INTRODUCCIÓN	113
5.1.1. Procedimientos de Síntesis y Condiciones de Reacción.....	113
5.1.2. Estructura Química de los Reactivos	113
5.1.3. Masa Molar del Segmento Flexible	115
5.1.4. Contenido de Segmentos Rígidos y Distribución de Secuencias de Segmentos Rígidos.....	115
5.1.5. Métodos de Procesamiento e Historia Térmica	117
5.2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	120
5.2.1. Equipamiento Analítico	120
5.2.2. Síntesis y Obtención de las Películas por “Casting”	122
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	124
5.3.1. Caracterización Molecular y Morfológica.....	124
5.3.2. Caracterización Térmica.....	130
5.3.3. Caracterización Termo-Mecánica.....	135
5.3.4. Propiedades Superficiales	140
5.4. CONCLUSIONES	142

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	144
6.1. PRINCIPALES RESULTADOS	144
6.2. TRABAJOS A FUTURO	146
ABREVIATURAS	147
NOMENCLATURA	151
REFERENCIAS	157
APÉNDICE A. MODELO DE UNA FASE. MASAS MOLARES Y CONCENTRACIONES MOLARES GLOBALES	176
APÉNDICE B. MODELO DE UNA FASE. BALANCE DE MASA	178
APÉNDICE C. MODELO DE DOS FASES	179
APÉNDICE D. MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS. MASAS MOLARES Y CONCENTRACIONES MOLARES GLOBALES	180
APÉNDICE E. MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS. BALANCES DE MASA	183

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. STPUs Comerciales Utilizados en Aplicaciones Biomédicas.....	3
Tabla 1.2. Principales Macrodiolos Utilizados en la Síntesis de STPUs Lineales.	5
Tabla 1.3. Principales Diisocianatos Utilizados en la Síntesis de STPUs Lineales.	6
Tabla 1.4. Principales Extensores de Cadena Utilizados en la Síntesis de STPUs Lineales.	7
Tabla 1.5. Reactividades Relativas del Grupo Isocianato hacia Compuestos con Hidrógenos Activos (Delebecq et al., 2013).	16
Tabla 2.1. Constantes Cinéticas Globales para Reacciones entre Diferentes Diisocianatos y Macrodiolos.	26
Tabla 2.2. Estimaciones de las Masas Molares Medias en Número de los Macrodiolos.	32
Tabla 2.3. Experimentos: Recetas y Mediciones Globales.....	34
Tabla 2.4. Mediciones de ¹ H-RMN del Exp. 1.....	37
Tabla 2.5. Exp. 1: Resultados de ¹ H-RMN y SEC.	41
Tabla 2.6. Estimaciones de SEC para los Exps. 2-5. (Para el Exp. 1, los Resultados se Muestran en la Tabla 2.5).	49
Tabla 2.7. Constantes Cinéticas Ajustadas en esta Tesis a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y Constantes Cinéticas Reportadas en la Literatura para Reacciones Similares.....	51
Tabla 3.1. Principales Características de los Modelos Matemáticos Publicados para la Síntesis de Poliuretanos Lineales.....	59
Tabla 3.2. Esquema Global de la Prepolimerización y Nomenclatura Empleada.	62
Tabla 3.3. Experimentos 1-5. Secciones Superiores: Recetas y Masas Molares Medias Finales, del Capítulo 2. Secciones Inferiores: Resultados de Simulación por: a) Modelo de Una Fase con $k_{1,I} = 0.00107\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$; y b) Modelo de Dos Fases con $\Delta r_1/r = 0.567$, $\Delta r_2/r = -0.643$ y $k_{1,II} = 0.00265\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$	65

Tabla 3.4. Mecanismo de Prepolimerización a Nivel de Especies Poliméricas.	70
Tabla 3.5. Modelo de Una Fase: Diagrama de Flujo Computacional.....	71
Tabla 4.1a. Esquema Global de la Prepolimerización y Nomenclatura Empleada.	89
Tabla 4.1b. Esquema Global de la Etapa de Finalización y Nomenclatura Empleada.	90
Tabla 4.2. Experimentos 1-5. Sección Superior: Recetas del Capítulo 2. Sección Inferior: Mediciones del Capítulo 2 y Resultados de Simulación para el Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas con $k_2 = 1,94 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	95
Tabla 4.3. Mecanismos de Prepolimerización y Finalización a Nivel de Especies Poliméricas.	98
Tabla 4.4. Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas para la Prepolimerización: Diagrama de Flujo Computacional.	99
Tabla 4.5. Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas para la Etapa de Finalización: Diagrama de Flujo Computacional.	101
Tabla 5.1. Valores de $\epsilon_{\text{ah}}/\epsilon_{\text{l}}$ Reportados en la Literatura.....	119
Tabla 5.2. Recetas de los STPUs Sintetizados.....	123
Tabla 5.3. Principales Resultados de FTIR y SEC.	127
Tabla 5.4. TGA: Principales Parámetros de Descomposición Térmica de las Cinco Películas de STPUs.	131
Tabla 5.5. Principales Resultados de DSC, DMTA y Tensión-Deformación para las Cinco Películas de STPUs.....	132
Tabla 5.6. Porcentaje de Histéresis de los Cinco STPUs, al 100% de Estiramiento de la Longitud Original.	137
Tabla 5.7. Ángulo de Contacto y Tensión Superficial de las Películas de STPUs.....	141
Tabla D.1. Expresiones para las Masas Molares de las Especies Poliméricas $P_{y,x,R}^{\text{BA}}$, $P_{y,x,R}^{\text{AA}}$ y $P_{y,x,R}^{\text{BB}}$	181

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Mercado global de PU, 2014-2020 (Zion Research Analysis, 2016).....	1
Figura 1.2. Producción total de PUs en América del Sur, 2015 (IAL Consultants, 2016).	2
Figura 1.3. Representación de los segmentos de un STPU.	7
Figura 1.4. Representación de las interacciones del tipo puentes de hidrógeno en los STPUs.....	8
Figura 1.5. Representación de las interacciones entre segmentos y la separación en fases de un STPU.	9
Figura 1.6. Método en dos etapas (Janik et al., 2014).	11
Figura 1.7. Reacciones comunes de los grupos isocianato.	14
Figura 1.8. Velocidad de formación del dímero en función de la temperatura (BASF Corporation).	15
Figura 2.1. Mecanismo de Polimerización.	31
Figura 2.2. Espectros de FTIR del Exp. 1 a cinco tiempos de reacción. Se observa la desaparición de los grupos terminales isocianato al final de la polimerización..	36
Figura 2.3. Exp. 1: espectros de ¹ H-RMN del MDI inicial derivatizado y de las muestras de polímero derivatizadas a varios tiempos de reacción (ver las estructuras moleculares correspondientes con sus protones identificados). La cuantificación involucró a los protones contenidos en: i) grupos terminales metilo (picos <i>a</i> y <i>b</i>); ii) grupos internos uretano (picos <i>f</i>); y iii) duplete <i>s</i> a 5,86 y 5,80 ppm del estándar interno (estireno). Los resultados de ¹ H-RMN se detallan en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5.....	38

- Figura 2.4.** Exp. 1: determinaciones del número de moles mediante $^1\text{H-RMN}$ a lo largo de: a) la Prepolimerización; y b) la etapa de Finalización. Las predicciones del modelo se muestran en trazo continuo, y se obtuvieron mediante las Ecs. (2.12) con $k'_1 = 0,307 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k'_2 = 0,00839 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es decir, los valores correspondientes de k_1 y k_2 de la Tabla 2.7. Para ajustar la constante cinética de Prepolimerización, se adoptaron 2 pares diferentes de concentraciones iniciales n_{NCO}^0 y n_{OH}^0 , indicadas en las Figura 2.4a como (A, A'), y (B, B'). 40
- Figura 2.5.** Evolución del número de unidades estructurales medio en número con el grado de avance a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización [$\bar{x}_{n,\text{Prep.}}$ y $\bar{z}_{n,\text{Fin.}}$, respectivamente]. Para los puntos experimentales fue necesario estimar los grados de avance mediante las Ecs. (2.8a) y (2.8b). Las predicciones del modelo se muestran en trazo continuo, y se obtuvieron directamente a través de la Ec. (2.14a) con $r = 0,3$ para la Prepolimerización, y a través de la Ec. (2.14b) para la etapa de Finalización. 43
- Figura 2.6.** Mediciones de SEC de los reactivos iniciales. a) Estimación de las ganancias del refractómetro diferencial (DR) respecto al MDI y PTMO. b) Calibración de masas molares obtenidas a partir de estándares de PEG y PEO a 25°C en THF. c) Cromatogramas corregidos por línea de base del MDI y prepolímeros iniciales. El cromatograma del MDI sugiere la presencia de un dímero contaminante. 45
- Figura 2.7.** Cromatogramas DR normalizados y corregidos por línea de base de las muestras derivatizadas a lo largo de la reacción. El cromatograma total al inicio de la Prepolimerización ($t_{\text{Prep.}} = 0 \text{ min.}$) se estimó mediante la suma de los cromatogramas individuales del PTMO_1 y del MDI, de acuerdo a sus fracciones másicas y a sus ganancias DR (Figura 2.6a). 46
- Figura 2.8.** DMMs de los Exps. 1-5 al final de la Prepolimerización (Figura 2.8a) y al final de la reacción (Figura 2.8b). 48
- Figura 3.1.** DMMs en número discretas y normalizadas de los dos macrodioles empleados (PTMO_1 y PTMO_2), con sus correspondientes medias. Los puntos discretos se definen a múltiplos de 72 g mol^{-1} (la masa molar de la unidad repetitiva del PTMO) 66
- Figura 3.2.** Exp. 1: mediciones (tomadas del Capítulo 2) y predicciones del modelo de una fase con $k_{1,1} = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las Figuras 3.2a-d muestran las evoluciones

- temporales de: a) número de moles de grupos terminales sin reaccionar ($n_{\text{-NCO}}$ y $n_{\text{-OH}}$) y grupos internos generados ($n_{\text{-NHCCO-}}$); b) masas molares medias de polímero total; c) masas molares medias de la mezcla de reacción global; y d) grado de avance (p) estimado a través de las Ecs. (3.11). Las Figuras 3.2e-g representan las mismas variables de las Figuras 3.2a-c, pero en función del grado de avance. Las DMMs medidas y predichas a $t = 2, 7$ y 30 min. (ver flechas) se muestran en las Figuras 3.3g-i..... 68
- Figura 3.3.** Exp. 1: DMMs en peso a $t = 2, 7$ y 30 min. a-c) Predicciones del modelo de una fase para el polímero total y para las principales topologías poliméricas, con ejes de abscisas lineales. d-f) *Idem* a las figuras a-c), pero con ejes de abscisas logarítmicos. g-i) Mediciones de SEC y predicciones del modelo de una fase para las DMMs del polímero total, mostrando las fracciones másicas del MDI sin reaccionar. 72
- Figura 3.4.** Ajuste del modelo de dos fases a las mediciones del Exp. 1, y comparación con los resultados del modelo de una fase (ver Figura 3.2). En el paso 1, la división de reactivos $r_1 = 0,567$ y $r_2 = -0,643$ reproduce el valor experimental de $\bar{M}_{w,P}$ ($= 3540 \text{ g mol}^{-1}$) a altos grados de avance (Figura 3.4f), pero no a $t_{\text{final}} = 30$ min. (Figura 3.4b). En el paso 2, la constante cinética se incrementó a $k_{1,II} = 0,00265 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, con el fin de predecir el valor experimental de $\bar{M}_{w,P}$ a $t_{\text{final}} = 30$ min. 76
- Figura 3.5.** Paso 1 del procedimiento de ajuste del modelo de dos fases, aplicado a las mediciones del Exp. 1. Determinación de la división de reactivos en las fases 1 y 2. Se muestran los valores del porcentaje de error en las predicciones del modelo para $\bar{M}_{w,P}$ [ver Ec. (3.19)], para varias combinaciones de las variaciones fraccionales del desbalance molar global r ($\Delta r_1/r$, $\Delta r_2/r$). La solución con $E\% \cong 0\%$ resultó: $\Delta r_1/r = 0,567$ y $\Delta r_2/r = -0,643$, o equivalentemente: $r_1 = 0,130$ y $r_2 = 0,494$. Para dichos desbalances y $k_{1,I}$, el modelo predice el valor requerido de $\bar{M}_{w,P}$ ($= 3540 \text{ g mol}^{-1}$) para altos grados de avance (ver Figura 3.4f)..... 77

- Figura 3.6.** Exp. 1: paso 2 del procedimiento de ajuste del modelo de dos fases a las mediciones del Exp. 1 y comparación con los resultados del modelo de una fase (Figura 3.2). Comparada con la Figura 3.4, esta figura también incluye la evolución de las variables globales en las fases 1 y 2..... 78
- Figura 3.7.** Exps. 1-5: DMMs finales medidas y predichas por el modelo de dos fases de los polímeros totales. Las DMMs totales predichas se componen de una DMM menor producida en la fase 1 y de una DMM mayor producida en la fase 2..... 80
- Figura 3.8.** Exp. 1: predicciones del modelo de dos fases. Evoluciones temporales de las masas de: a) MDI, polímero total, y sub-conjuntos de especies poliméricas con grupos terminales AA, BA, y BB (P^{AA} , P^{BA} , y P^{BB}); b) P^{AA} y sus topologías principales; c) P^{BA} y sus topologías principales; y d) P^{BB} y sus topologías principales. Las DMMs del polímero total y de las principales topologías poliméricas a $t = 2$ y 30 min. (ver flechas) se presentan en la Figura 3.8..... 81
- Figura 3.9.** DMMs del polímero total del Exp. 1 a $t_{final} = 30$ min.: mediciones y predicciones del modelo de dos fases. La Figura 3.9a muestra la DMM predicha (con eje de abscisas lineal) del polímero total y de sus principales topologías. La tabla presenta las masas molares medias de las principales topologías, con (ω_1, ω_2) representando las fracciones másicas de las DMMs del polímero producidas en las fases 1 y 2, respectivamente. La Figura 3.9b compara la DMM medida y predicha (con eje de abscisas logarítmico) para el polímero total y sus principales topologías. Las distribuciones totales de la Figura 3.9b también se presentan en la Figura 3.7a..... 83
- Figura 4.1.** Exp. 1: etapa de Finalización. Mediciones reproducidas del Capítulo 2 y predicciones por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas con $k_2 = 1,94 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las Figuras 4.1a-c muestran las evoluciones temporales de: a) número de moles de grupos terminales sin reaccionar (n_{-NCO} y n_{-OH}) y grupos internos generados ($n_{-NHCOO-}$); b) masas molares medias de polímero total; y c) masas molares medias de la mezcla de reacción global. Las DMMs medidas y predichas a $t = 130, 1120$ y 2580 min. (ver flechas) se muestran en la Figura 4.4..... 96

- Figura 4.2.** Prepolimerización del Exp. 1: DMMs en número normalizadas. a) $X_{PTMO_{we,1}}(M)$ con $x = 1$ (sin incluir los extremos) y sus correspondientes x -ésimas autoconvoluciones $X_{PTMO_{we,x}}(M)$ con $x = 2, 3, \dots$; b-d) $X_{P_{0,x}^{BB}}(M)$, $X_{P_{0,x}^{BA}}(M)$ y $X_{P_{0,x}^{AA}}(M)$ con $x = 2, 3, \dots$, obtenidas a través de las Ecs. (4.14)-(4.16). Además, se muestran las masas molares medias y dispersidades correspondientes. Las distribuciones se muestran en trazo continuo, pero son estrictamente discretas, con puntos a intervalos constantes $\Delta M = 72 \text{ g mol}^{-1}$ 104
- Figura 4.3.** Predicciones del modelo al final de la Prepolimerización del Exp. 1, donde sólo se observan especies moleculares con 2 grupos terminales isocianato. a) Distribución en número del número de unidades x en las topologías $P_{0,x}^{AA}$ con $x = 1, 2, \dots$ b) DMMs en número del polímero total y de cada topología polimérica $P_{0,x}^{AA}$, con eje de abscisas lineal. Las flechas indican los valores de \bar{M}_n de cada topología. c) DMMs en peso del polímero total y de cada topología polimérica $P_{0,x}^{AA}$, con eje de abscisas lineal. d) *Idem* pero con eje de abscisas logarítmico. e) DMMs en peso del polímero total medidas y predichas por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas..... 105
- Figura 4.4.** Finalización del Exp. 1: distribuciones bivariantes del número de secuencias de PTMO (x) y del número de unidades de BD (y) para cada topología: $P_{y,x}^{BB}$ (a), $P_{y,x}^{BA}$ (b) y $P_{y,x}^{AA}$ (c). El número de unidades de MDI es función de la topología y de los grupos terminales. 107
- Figura 4.5.** Finalización del Exp. 1: predicciones del modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas. Evolución temporal de la masa de reactivos (MDI y BD), polímero total y sub-conjuntos de especies poliméricas con grupos terminales AA, BA y BB (P^{BB} , P^{BA} y P^{AA}). 108
- Figura 4.6.** Finalización del Exp. 1: DMMs medidas y predichas a $t = 130 \text{ min.}$ (a), 1120 min. (b) y 2580 min. (c). 109
- Figura 4.7.** Finalización del Exp. 1: DCQ al final de la reacción..... 110
- Figura 4.8.** Exps. 1-5: DMMs finales experimentales de los polímeros totales y predicciones por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas. 111

Figura 5.1. Películas de STPUs obtenidas mediante “casting”.	124
Figura 5.2. Espectros de FTIR de las cinco películas de STPUs.	125
Figura 5.3. Espectros de FTIR de los grupos carbonilos de las cinco películas de STPUs. Las bandas se normalizaron y deconvolucionaron mediante curvas Gaussianas. ...	126
Figura 5.4. DMMs normalizadas de los cinco STPUs.	128
Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de las cinco películas de STPUs.	129
Figura 5.6. Microscopías electrónicas de barrido de la superficie de las cinco películas. ..	130
Figura 5.7. Termogramas obtenidos por TGA de las películas de STPUs: a,c) polímeros derivados de PTMO ₁ ; y b,d) polímeros derivados de PTMO ₂ .	131
Figura 5.8. Termogramas de DSC del PTMO ₁ y de los STPUs 1 y 2 obtenidos por precipitación y por “casting”: a) primer calentamiento; b) enfriamiento; y c) segundo calentamiento.	133
Figura 5.9. Termogramas de DSC del PTMO ₂ y de los STPUs 3, 4 y 5 obtenidos por precipitación y por “casting”: a) primer calentamiento; b) enfriamiento; y c) segundo calentamiento.	134
Figura 5.10. Ensayos de tensión-deformación (50 mm min ⁻¹) de las cinco películas de STPUs.	136
Figura 5.11. Ensayos de histéresis mecánica de las cinco películas.	137
Figura 5.12. Evoluciones de tan δ y módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los STPUs basados en PTMO ₁ , a frecuencias de 1, 10, 20, 30 y 40 Hz y velocidad de calentamiento de 5 °C min ⁻¹ .	139
Figura 5.13. Evoluciones de tan δ y módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los STPUS basados en PTMO ₂ , a frecuencias de 1, 10, 20, 30 y 40 Hz y velocidad de calentamiento de 5 °C min ⁻¹ .	140
Figura 5.14. Ángulo de contacto (a) y tensión superficial (b) de las películas de STPUs. ...	141

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Reacción general de formación de PUs.	2
Esquema 1.2. Mecanismo general de formación del grupo uretano.....	17
Esquema 1.3. Mecanismo de reacción propuesto por Baker et al. (1947, 1949a,b,c).....	18
Esquema 1.4. Reacción de formación del grupo uretano, catalizada por grupos: a) alcohol, y b) uretano.	19

PREFACIO

Los poliuretanos presentan una gran flexibilidad en cuanto a reactivos, condiciones de síntesis y procesamiento, pudiendo ser diseñados para diferentes aplicaciones finales, tales como calzado y biomedicina. El conocimiento de los mecanismos de síntesis de estos polímeros, de las técnicas de caracterización y el desarrollo de modelos teóricos contribuyen al control y a la optimización de los procesos de síntesis. Esta Tesis se relaciona con la síntesis y caracterización de poliuretanos lineales y con el modelado matemático de estos procesos.

Las especificaciones físicas de los poliuretanos (características reológicas, ópticas, mecánicas, térmicas, etc.) determinan sus propiedades de procesamiento y de uso final. Las propiedades físicas presentan relaciones en general poco conocidas con parámetros moleculares como las distribuciones de masa molar, de composición química, y de secuencias de segmentos rígidos; y morfológicos tales como estructuras y tamaños de partícula en sistemas heterogéneos. Estas propiedades más básicas, pueden en muchos casos ajustarse durante la síntesis manipulando la receta y las condiciones de reacción (temperatura, velocidad de agitación, catalizadores y reacciones en masa o en solución).

La química de los poliuretanos se comenzó a investigar por Otto Bayer y colaboradores a finales de la década de 1930. Sin embargo, muchos de los complejos procesos fisicoquímicos asociados a su síntesis son todavía poco conocidos. Los modelos matemáticos de los procesos de síntesis permiten predecir las principales variables de la polimerización, y analizar el efecto de las condiciones de reacción sobre las propiedades (moleculares, morfológicas y físicas) del producto obtenido. Los modelos se basan en los procesos fisicoquímicos involucrados y constituyen una herramienta importante para el diseño, optimización y control de los reactores de polimerización.

El estudio teórico de la síntesis de poliuretanos no ha sido abordado completamente. Hasta la actualidad existe muy poca información sobre constantes cinéticas para la síntesis de poliuretanos termoplásticos segmentados lineales, como las estudiadas en esta Tesis, basada en MDI, PTMO y BD. Por otro lado, los modelos matemáticos de la síntesis de poliuretanos reportados hasta el momento no son capaces de predecir la distribución de masas molares en forma detallada. Además, el estudio teórico de la síntesis de poliuretanos lineales cuyas

dispersidades de masa molar no resultan angostas es un campo poco investigado. El desarrollo de nuevos modelos matemáticos para este tipo de polímeros y procesos permitiría obtener teóricamente la estructura molecular detallada (distribuciones de masas molares, de composición química, de longitudes de cadena y de secuencias de segmentos rígidos). Además, dichos modelos podrían acoplarse a modelos que simulan las relaciones estructura-propiedades, constituyendo herramientas que puedan emplearse en el diseño de procesos a fin de obtener materiales con propiedades pre-especificadas.

Por otro lado, las técnicas de caracterización de polímeros son conocidas desde hace décadas. Sin embargo, algunas de ellas no han sido enfocadas para el estudio de la cinética de síntesis de poliuretanos. Para el estudio de la cinética es imprescindible el seguimiento de variables típicas de la síntesis, tales como la concentración de grupos reactivos (isocianato, hidroxilo y/o uretano). Para determinar la concentración de grupos isocianato a lo largo de la reacción se ha empleado frecuentemente la titulación indirecta con dibutilamina y técnicas espectroscópicas como FTIR o fluorescencia. Sin embargo, el seguimiento de la concentración de grupos uretano generados durante la reacción no ha sido reportado hasta la actualidad.

En esta Tesis se abordaron problemas ligados a la síntesis, a la caracterización molecular, al modelado matemático de los procesos de síntesis, y a la caracterización física de los materiales obtenidos. Más específicamente, el objetivo principal de esta Tesis fue estudiar experimental y teóricamente la síntesis de poliuretanos termoplásticos segmentados lineales. Los poliuretanos estudiados se sintetizaron a partir de monómeros comerciales (MDI, PTMO y BD) en un proceso en dos etapas a partir de diferentes relaciones molares de diisocianato/macrodíol/extensor de cadena, que involucró un complejo sistema de reacciones de poliadición en paralelo.

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 LOS POLIURETANOS

La química de los poliuretanos (PUs) se comenzó a investigar por Otto Bayer y colaboradores en 1937 en los laboratorio de I.G. Farben, Leverkusen, Alemania, quienes desarrollaron el denominado Perlon U a partir de 1,6-diisocianatohexano y 1,4-butanodiol (BD) (He et al., 2014). El objetivo fue usar a los PUs como material alternativo a los patentados en ese momento, como las poliamidas. Los PUs fueron introducidos en el mercado en la década de 1950, y debido al bajo costo, a la flexibilidad en el diseño estructural y en el procesado, la ciencia y tecnología de PUs ha tenido un gran avance y los campos de aplicación se han ido ampliando. El volumen de producción y el consumo se han incrementado en los últimos años, y se espera que el mercado global de PUs alcance un valor estimado de U\$S 77 billones para el 2020 (Figura 1.1) (Zion Research Analysis, 2016). El resultado de un estudio proporciona una visión sobre el mercado de este polímero mediante su segmentación en función del producto, la aplicación y las regiones. Todos los segmentos han sido analizados en base a tendencias presentes y futuras con una estimación desde 2014 al 2020.

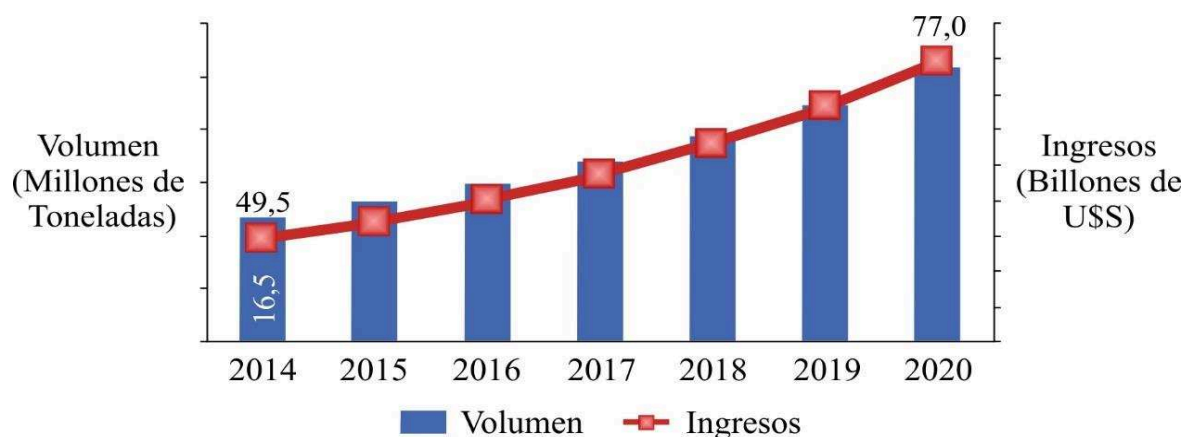


Figura 1.1. Mercado global de PU, 2014-2020 (Zion Research Analysis, 2016).

En función del producto, los PUs se dividen en espumas flexibles, espumas rígidas, recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros, entre otros (Figura 1.2). Las aplicaciones incluyen: “packaging” flexible, fibras, cueros sintéticos, suelas, calzado, interiores de automóviles, materiales aislantes o conductores, y productos para biomedicina (Ionescu, 2005; Janik et al., 2014; Yilgor et al., 2006). En Sudamérica, la producción total de PU en 2015 alcanzó las 715 mil toneladas, siendo Brasil (67,6%) y Argentina (11,7%) los mayores productores (IAL Consultants, 2016). Las espumas flexibles representan más del 50% del mercado total de este polímero. Los principales impulsores del crecimiento significativo de los PUs son la construcción y las industrias automotriz y de calzado.

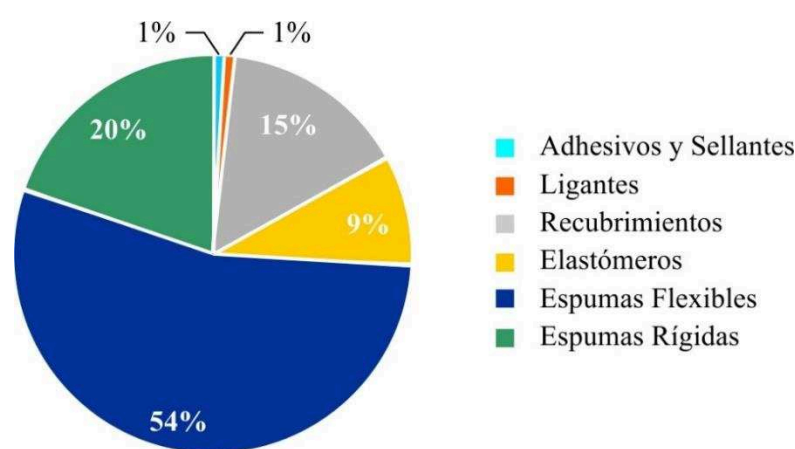
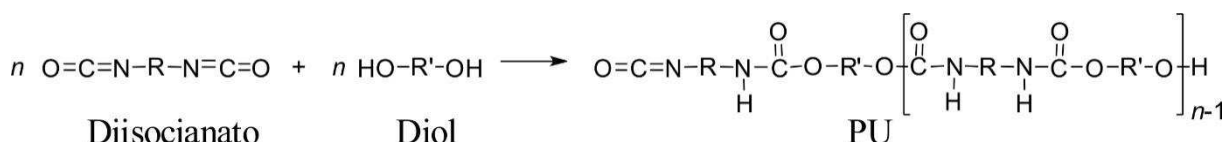


Figura 1.2. Producción total de PUs en América del Sur, 2015 (IAL Consultants, 2016).

Desde el punto de vista químico, el término PU se refiere a una extensa familia de polímeros que contiene unidades repetitivas de enlaces uretano en su estructura. Se obtienen mediante reacciones de poliadición a partir de alcoholes e isocianatos de funcionalidad igual o mayor a 2 (Pukánszky et al., 2008). Si ambos reactivos son bifuncionales, se obtienen estructuras poliméricas lineales (Esquema 1.1), si al menos uno de los reactivos tiene funcionalidad mayor a dos, se obtienen estructuras ramificadas.



Esquema 1.1. Reacción general de formación de PUs.

Dependiendo de la naturaleza química de los reactivos (longitud, tipo de cadena, funcionalidad y simetría), de las relaciones estequiométricas, y de las condiciones de síntesis y de procesamiento se pueden diseñar PUs con estructuras y propiedades muy variadas. La posibilidad de lograr tan diversas estructuras permite obtener diferentes tipos de materiales.

Dentro de la familia de los PUs, se encuentran los denominados poliuretanos termoplásticos segmentados (STPUs), los cuales en general son copolímeros lineales en bloques del tipo $(AB)_n$ cuya estructura se conforma de segmentos rígidos y flexibles alternantes (Cauich-Rodríguez et al., 2013). La síntesis de STPUs lineales involucra diisocianatos, macrodioles y extensores de cadena (dioles o diaminas) de baja masa molar (Janik et al., 2014; Cauich-Rodríguez et al., 2013). La utilización de un diol o una diamina como extensor de cadena da origen a diferentes denominaciones, poliuretanos o poli(urea-uretano)s, respectivamente. La potencial aplicación de los STPUs es muy prometedora en campos emergentes como biomateriales (Yilgor et al., 2006). Se han empleado en un amplio espectro de productos médicos, tales como: catéteres, injertos vasculares, válvulas cardíacas, prótesis mamarias, implantes oculares, reconstrucción de ligamentos y meniscos, materiales dentales, y liberación controlada de drogas (Huynh et al., 2010; Liu et al., 2005; Sobczak, 2015). La Tabla 1.1 resume las marcas comerciales de STPUs que son comúnmente utilizados en aplicaciones biomédicas y sus componentes (Cauich-Rodríguez et al., 2013; Kultys et al., 2011; Saltzman, 2004; Sobczak, 2015).

Tabla 1.1. STPUs Comerciales Utilizados en Aplicaciones Biomédicas.

Marca Comercial	Componentes
Actifit®	Diisocianato de 1,4-butano (BDI), poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL) y 1,4-butanodiol (BD).
Biomer®	Diisocianato de 4,4'-metilendifenilo (MDI), politetrametilénglicol (PTMO) y etiléndiamina.
BioSpan®	MDI, PTMO y mezcla de diaminas.
Elasthane™80A	MDI, PTMO y BD.
Pellethane®2102-85A	MDI, PCL y BD.
Pellethane®2103-70A a -85AE	MDI, PTMO y BD.
Skythane®L185A	MDI, PCL y BD.
SynBioSys	BDI, ácido poli(láctico- <i>co</i> -glicólico) (PLGA), poli(etilénglicol) PEG y PCL.
Tecoflex®	Diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano (HMDI), PTMO y BD.

Las propiedades físico-químicas de los STPUs dependen de la estructura molecular, microestructura y morfología. Por lo tanto, es de interés dilucidar las relaciones estructura-propiedades de estos polímeros. El estudio de la síntesis y la caracterización de los STPUs, como así también el modelado matemático de los procesos son áreas de gran interés científico-tecnológico.

1.1.2 COMPONENTES DE LOS STPUS

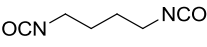
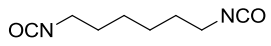

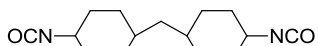
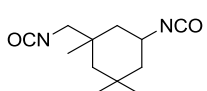
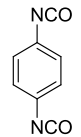
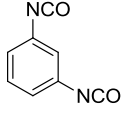
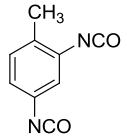
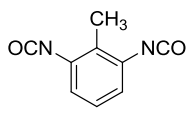
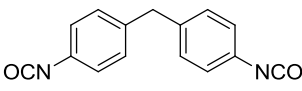
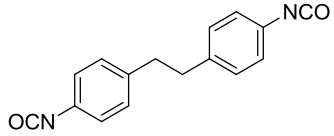
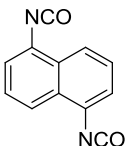
En la formulación de los STPUs se emplean en general tres reactivos: un diisocianato, un diol de cadena larga (o macrodiol) y un diol de cadena corta (o extensor de cadena). Los macrodioles que se utilizan en la síntesis de STPUs son polímeros de masa molar relativamente baja, cuyos extremos contienen grupos hidroxilo ($-OH$) (O dian, 2004; Sonnenschein, 2014). Generalmente, los macrodioles se obtienen mediante polimerizaciones por apertura de anillo de monómeros heterocíclicos, en presencia de catalizadores alcalinos, ácidos de Lewis, enzimas o catalizadores de coordinación (Sobczak, 2015). Dependiendo de la formulación y de los procesos de obtención, las distribuciones de longitudes de cadena (DLCs) y las distribuciones de masas molares (DMMs) pueden ser más o menos estrechas, teniendo influencia sobre las propiedades del polímero final. Los macrodioles empleados en la síntesis de STPUs pueden ser poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polidienos, o poliolefinas (Campos et al., 2011; Madbouly y Otaigbe, 2009). Los poliéteres macrodioles son más estables respecto a la hidrólisis pero menos estables a la oxidación que los poliésteres macrodioles, y estos últimos son generalmente más viscosos (Avar et al., 2012; Campos et al., 2011). Las masas molares de los macrodioles en la formulación de STPUs suelen estar comprendidas entre 2000 y 4000 g mol⁻¹, y la funcionalidad suele ser 2 (Ionescu, 2005). Los principales macrodioles utilizados en la síntesis de STPUs lineales se detallan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Principales Macrodiolos Utilizados en la Síntesis de STPUs Lineales.

Nombre Químico	Abreviatura	Estructura Química
Poli(etilén glicol) / Poli(óxido de etileno) diol	PEG / PEO	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Polipropilén glicol / Poli(óxido de propileno) diol	PPG / PPO	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Politetrametilén glicol / Poli(óxido de tetrametileno) diol	PTMO	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Poli(etileno butileno) diol	PEB	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ CH_2CH_3
Poliisobutileno diol	PIB	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{H}$
Polidimetilsiloxano diol	PDMS	$\text{HO}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{H}$
Poli(ϵ -caprolactona) diol	PCL	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$
Poli(hexano-1,6-diol carbonato) diol	PHC	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$
Poli(etilén adipato) diol	PEA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_4\text{H}_8\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$
Poli(butilén adipato) diol	PBA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_4\text{H}_8\text{C}(=\text{O})\text{O})_n\text{H}$

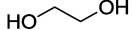
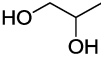

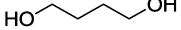
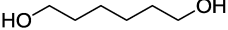
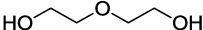
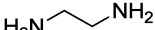
En relación a los diisocianatos, su reactividad es muy alta y su estructura puede ser aromática o alifática, siendo en general más reactivos los aromáticos (Avar et al., 2012; Cauich-Rodríguez et al., 2013; Ionescu, 2005). Los diisocianatos aromáticos conducen a una separación de fases más eficiente que los alifáticos, debido a que estos últimos presentan mayor compatibilidad química con las cadenas del macrodiol que los aromáticos. Por otro lado, los materiales sintetizados con isocianatos aromáticos exhiben mejores propiedades mecánicas que los obtenidos a partir de los alifáticos (Avar et al., 2012; Cauich-Rodríguez et al., 2013). Esta mejora en las propiedades se debe a que los grupos aromáticos forman uniones más fuertes, aumentando la rigidez del polímero. A tales efectos, el diisocianato de tolueno (TDI) y el MDI son los isocianatos más importantes en la industria de los STPUs. Sin embargo, los STPUs basados en isocianatos alifáticos poseen mayor resistencia a la hidrólisis y a la fotodegradación, y además no generan productos de degradación tóxicos para el cuerpo humano como los aromáticos (Cauich-Rodríguez et al., 2013; Corcuera et al., 2011; Gogolewski, 1989; Mondal y Martin, 2012). En formulaciones de STPUs biorreabsorbibles o biodegradables se prefieren los isocianatos alifáticos. Los principales diisocianatos utilizados en la síntesis de STPUs lineales se detallan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Principales Diisocianatos Utilizados en la Síntesis de STPUs Lineales.

Nombre Químico	Abreviatura	Estructura Química
Diisocianato de 1,4-butano	BDI	
Diisocianato de 1,6-hexametileno	HDI	
Diisocianato de 1,4-ciclohexano	CHDI	
Diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano	HMDI	
Diisocianato de isoforona	IPDI	
Diisocianato de 1,4-fenilo	<i>p</i> -PDI	
Diisocianato de 1,3-fenilo	<i>m</i> -PDI	
Diisocianato de 2,4-tolueno	2,4-TDI	
Diisocianato de 2,6-tolueno	2,6-TDI	
Diisocianato de 4,4'-metilendifenilo	MDI	
Diisocianato de 4,4'-dibencilo	DBDI	
Diisocianato de 1,5-naftaleno	NDI	

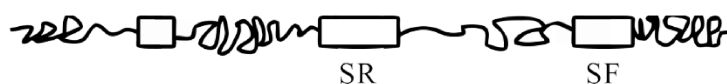
Generalmente, la reacción entre un macrodiol con un diisocianato puede generar un STPU con baja resistencia. Sus propiedades pueden mejorar al incorporar a la formulación extensores de cadena (dioles o diaminas) de baja masa molar. Los extensores de cadena presentan un rol importante en la separación de fases en poliuretanos lineales (Madbouly y Otaigbe, 2009). Los extensores de cadena más utilizados en la síntesis de STPUs lineales se detallan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Principales Extensores de Cadena Utilizados en la Síntesis de STPUs Lineales.

Nombre Químico	Abreviatura	Estructura Química
Etilenglicol	EG	
1,2-propilenglicol	1,2-PG	
1,3-propilenglicol	1,3-PG	
1,4-butanodiol	BD	
1,4-hexanodiol	HD	
Dietilenglicol	DEG	
Etilendiamina	EDA	

1.1.3 SEPARACIÓN EN FASES

Los STPUs son en general copolímeros lineales en bloques (Figura 1.3) compuestos por segmentos flexibles (SF) que se agrupan formando dominios blandos con temperaturas de transición vítrea (T_g) por debajo de la temperatura ambiente y/o temperaturas de fusión (T_m) bajas; y por segmentos rígidos (SR) que forman dominios duros con T_g s y/o T_m s por encima de la temperatura ambiente (Cauich-Rodríguez et al., 2013; Crawford et al., 1998; Eceiza et al., 2008b).

**Figura 1.3.** Representación de los segmentos de un STPU.

Los segmentos flexibles están formados por macrodioles bifuncionales (Avar et al., 2012) con masas molares medias entre 2000 y 4000 g mol⁻¹ (Ionescu, 2005). En cambio, los segmentos rígidos están constituidos por el diisocianato y el extensor de cadena que contienen grupos moleculares más rígidos, tales como uretano y urea. Los segmentos flexibles y rígidos se encuentran conectados entre sí mediante enlaces uretano, formando cadenas de polímero con segmentos alternantes (Crawford et al., 1998), mientras que las diferentes cadenas se unen por asociación molecular del tipo puentes de hidrógeno (Figura 1.4). Los dominios duros se caracterizan por ser “semicristalinos” y proveer rigidez, actuando como puntos de entrecruzamiento físico reversibles por cristalización o asociación molecular (Król, 2007); mientras que los dominios blandos proporcionan flexibilidad; siendo estas conformaciones de segmentos rígidos y flexibles las responsables del comportamiento elástico del material (Crawford et al., 1998; Sobczak, 2015). La morfología de los dominios blandos puede ser amorfa o semicristalina, dependiendo de la estructura química y de la longitud de cadena del

macrodiol, y las fuerzas de atracción están dadas principalmente por las de Van de Waals (Prisacariu, 2011).

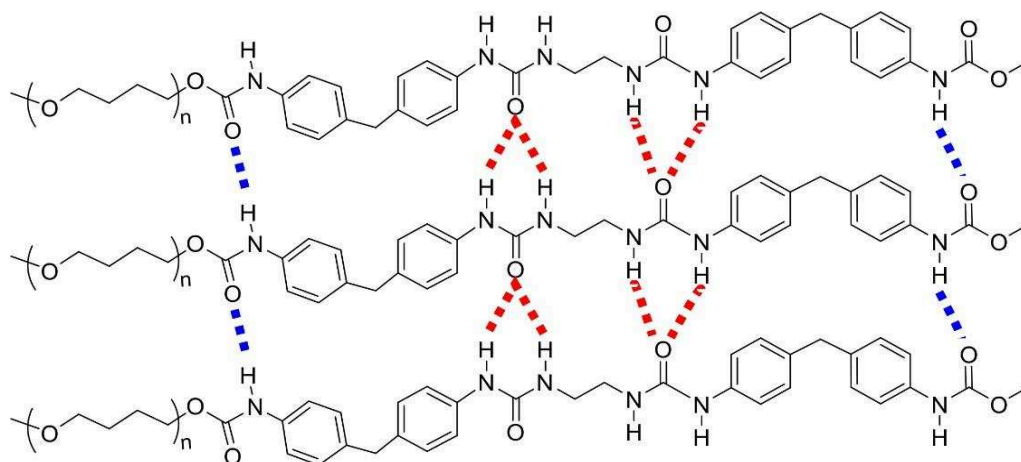


Figura 1.4. Representación de las interacciones del tipo puentes de hidrógeno en los STPUs.

Los STPUs se caracterizan por contener grupos polares en ambos segmentos, pero en concentraciones diferentes. La longitud del macrodiol, el tipo de diisocianato utilizado y bajas concentraciones de estos grupos polares (uretanos que pueden quedar inmersos en los segmentos flexibles) contribuyen a la gran flexibilidad. Al existir una diferencia de polaridad entre los segmentos rígidos y flexibles, estos segmentos no se “mezclan” a nivel molecular, y se vuelven termodinámicamente incompatibles, lo que conlleva a la separación de los mismos en microfases (Crawford et al., 1998). Generalmente, se presentan microdominios duros inmersos en una matriz blanda o gomosa (Yilgor et al., 2006; Eceiza et al., 2008a, 2008b), aunque pueden presentarse microdominios blandos inmersos en la matriz dura (Król, 2007).

En el caso de utilizar diisocianatos aromáticos, se incrementa la rigidez de las cadenas del STPU, contribuyendo a la conformación de los segmentos rígidos. Esto se debe a que los grupos uretano se encuentran muy cerca de los anillos, impidiendo cambios en las configuraciones. También favorece a la formación de estos dominios la atracción de las nubes electrónicas π de los anillos aromáticos por apilamiento entre anillos de cadenas adyacentes. En cambio, si se utilizan isocianatos alifáticos, los extensores de cadena toman un rol importante en la separación de fases.

A temperaturas por encima de la/s T_m /s, ambos tipos de segmentos se encuentran mezclados, y las uniones puentes de hidrógeno se rompen, lo que permite a los STPUs ser procesados en el estado fundido, similarmente a otros tipos de termoplásticos (Ionescu, 2005). Cuando la fuerza de segregación es lo suficientemente alta, puede ocurrir separación de fases incluso en el estado fundido (Fernández d'Arlas et al., 2017). Al enfriar lentamente el sistema

por debajo de la/s T_m /s, los segmentos se separan por incompatibilidad termodinámica y forman un sistema de microfases. En general, la separación en microfases no es total, sino que también coexisten segmentos rígidos y flexibles mezclados entre sí (Prisacariu, 2011; He et al., 2014). De esta manera, los dominios semicristalinos pueden deberse a interacciones por puentes de hidrógeno entre SR-SR y SR-SF, y del tipo Van der Waals entre SF-SF cuando el macrodiol es semicristalino (Figura 1.5). La cantidad y naturaleza de esta segregación determina las propiedades de los STPUs (Avar et al., 2012). La presencia de mezclado intersegmental dentro de las microfases afecta a la morfología y a las propiedades mecánicas de los materiales (Eceiza et al., 2008b). Por ejemplo, dominios rígidos en la microfase blanda pueden incrementar apreciablemente la T_g , pudiendo limitar la aplicabilidad del material (He et al., 2014).

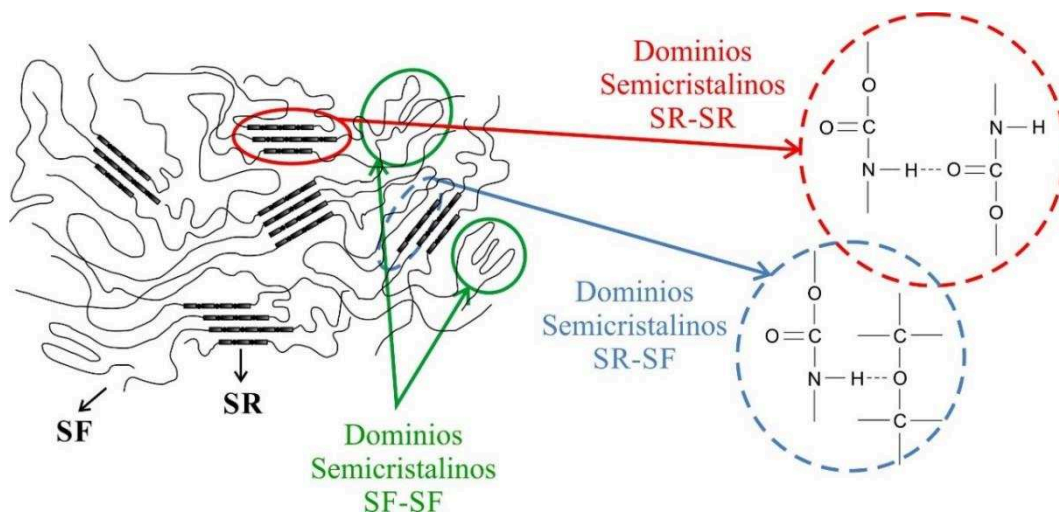


Figura 1.5. Representación de las interacciones entre segmentos y la separación en fases de un STPU.

Si bien generalmente se habla de la microestructura de los STPUs, la separación de fases entre los segmentos rígidos y flexibles puede generar nanodominios, con formas de agujas de 5 nm de espesor y 50-300 nm de largo, o esferas de 5-20 nm, estas últimas pueden llegar a ensamblarse en microestructuras del tipo esferulita (Prisacariu, 2011; Fernández d'Arlas et al., 2011). El comportamiento de separación en fases se ha estudiado mediante una variedad de técnicas, tales como: microscopía electrónica y de fuerza atómica, dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS), análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La estructura en microfases le confiere a los STPUs propiedades elastoméricas similares a aquellas presentadas por las gomas entrecruzadas. Los microdominios duros por entrecruzamiento físico que se encuentran inmersos en una matriz gomosa, actúan como relleno

de refuerzo para el segmento flexible, otorgándole una buena resistencia mecánica al material final (Eceiza et al., 2008b).

Para que el segmento rígido sea capaz de “cristalizar” y formar zonas de unión dentro de la matriz blanda amorfa, el porcentaje de segmentos rígidos debe encontrarse preferentemente en el rango del 30-50% en peso (Janik et al., 2014; Yilgor et al., 2006). Al incrementar esta relación hasta el 60-70%, el material resultante se vuelve duro y quebradizo, perdiendo sus propiedades elastoméricas y comportándose como un termoplástico de alto módulo (Janik et al., 2014). Es por ello que el segmento flexible debe ser el mayor constituyente en peso (Prisacariu, 2011). Los segmentos rígidos amorfos muestran una miscibilidad completa con poliéteres amorfos a cualquier composición, lo que determina malas propiedades mecánicas en el material resultante (Yilgor et al., 2006). Por otro lado, los segmentos rígidos alifáticos imparten flexibilidad a la estructura respecto a los aromáticos, que junto a la menor incompatibilidad termodinámica, conllevan a un menor grado de separación de fases (Li et al., 1993).

1.1.4 PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS

La síntesis de los STPUs se suele llevar a cabo en masa o en solución a través de dos métodos diferentes: método “one-shot” (o de una etapa) y método del prepolímero (o de dos etapas). El primero involucra la síntesis del STPU a partir del macrodiol, el diisocianato y el extensor de cadena (Janik et al., 2014; Król, 2007; He et al., 2013). Este método es sencillo, y menos costoso que el método del prepolímero. Sus desventajas se asocian al menor control en el procesamiento (Janik et al., 2014; Król, 2007; He et al., 2013), a la obtención de una estructura no bien definida y de mayor cristalinidad (Król, 2007; Prisacariu, 2011), y a productos finales con propiedades mecánicas inferiores al segundo método (He et al., 2013). En este método de síntesis, la diferencia de reactividad entre los grupos isocianato o la diferencia entre los grupos hidroxilo del macrodiol y del extensor de cadena, pueden afectar la distribución de secuencias de segmentos rígidos o incluso producir una mezcla de homopolímeros del tipo diisocianato-extensor de cadena y diisocianato-macrodiol (Prisacariu, 2011).

Por otro lado, el método del prepolímero (Figura 1.6) consta de dos etapas bien diferenciadas. En la primera etapa (que se denomina Prepolimerización), se hace reaccionar el macrodiol con el diisocianato en exceso, en presencia o no de solvente y/o catalizador. En algunos casos, esta etapa se lleva a cabo en masa, ya que la viscosidad del medio de reacción es relativamente baja (Yilgor et al., 2015). Al final de esta etapa, se obtiene un polímero de baja

masa molar (u oligómeros), compuesto de grupos terminales isocianato y diisocianato sin reaccionar. Esta primera etapa permite controlar la masa molar de los oligómeros y el largo de los segmentos flexibles y rígidos, mediante la relación estequiométrica de diisocianato/macrodíol/extensor de cadena (Król, 2007). Una relación molar mayor de hidroxilos del macrodíol/extensor de cadena implica un aumento en las masas molares de los oligómeros y una disminución del diisocianato no reaccionado al final de esta etapa. En la segunda etapa (que se denomina Finalización), se adiciona el extensor de cadena, el cual reacciona con: i) el diisocianato remanente, y ii) los oligómeros formados en la primera etapa de reacción. Esta segunda etapa generalmente se lleva a cabo en solución debido a la mayor viscosidad del sistema, causada por el creciente aumento de la masa molar y por las mayores fuerzas de unión del tipo puentes de hidrógeno (Yilgor et al., 2015). Los STPUs obtenidos a partir de este método tienen una estructura más regular que aquellos obtenidos mediante el método “one-shot”, los cuales presentan mayor alternancia de segmentos flexibles y rígidos. Además, se obtienen distribuciones de secuencias de segmentos rígidos más angostas, obteniendo materiales poliméricos con menores tensiones residuales y propiedades mecánicas mejoradas (Prisacariu, 2011).

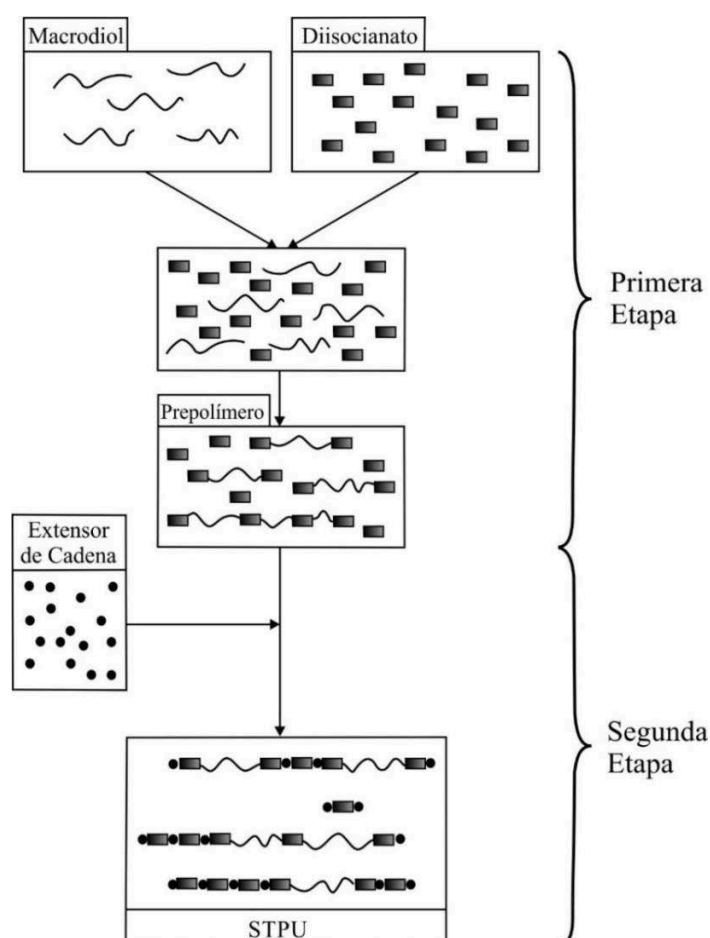


Figura 1.6. Método en dos etapas (Janik et al., 2014).

Spaans et al. (1998a,b) y Król y Pilch-Pitera (2001, 2003a,b) utilizaron otros procedimientos de síntesis para generar estructuras más controladas y obtuvieron polímeros con DMMs más angostas que el método del prepolímero. Spaans et al. (1998a,b) sintetizaron los STPUs a partir de la reacción entre PCL, BDI y BD. A tales efectos, primero prepararon un nuevo extensor de cadena a partir de BDI y BD en exceso, y luego extrajeron el BD sin reaccionar. En segundo lugar, sintetizaron un macrodiisocianato a partir de PCL y BDI en exceso, y extrajeron el BDI sin reaccionar. Finalmente, hicieron reaccionar el nuevo extensor de cadena con el macrodiisocianato para producir un STPU uniforme y segmentos rígidos más largos respecto a polímeros análogos sintetizados mediante el procedimiento clásico en dos etapas. Similarmente, Król y Pilch-Pitera (2001, 2003a,b) sintetizaron oligómeros multibloques de STPU con DMMs angostas y composición química controlada, mediante una polimerización secuencial de multi-etapas no estequiométricas entre 2,4-TDI, 2,6-TDI, y BD o macrodioles de diferente naturaleza y masas molares (poliéteres y poliésteres). En cada etapa, se generó un bloque rígido o uno blando mediante la reacción en masa entre el oligómero sintetizado en la etapa previa y un exceso de TDI o diol, con extracción al final de cada etapa del reactivo sin reaccionar. El proceso permitió obtener oligómeros lineales crecientes con grupos terminales $-NCO$ o $-OH$, y bajas dispersidades de masas molares (\bar{M}_w/\bar{M}_n entre 1,1 y 1,3). Estos oligómeros pueden ser empleados para producir STPUs con distribuciones angostas, o elastómeros o espumas entrecruzadas.

Por otro lado, Fernández d'Arlas et al. (2011) sintetizaron STPUs mediante dos métodos diferentes a partir de HDI, poli(caprolactona-*b*-hexametileno carbonato-*b*-caprolactona) (PCL-*b*-PHMC-*b*-PCL) y BD. Dichos autores emplearon el método convencional del prepolímero, y una polimerización invertida en dos etapas, en la cual se hace reaccionar en una primera etapa el diisocianato y el extensor de cadena, y en una segunda etapa se adiciona el macrodiol. Los STPUs obtenidos mediante polimerización invertida exhibieron mayor número de nanodominios pero menor de esferulitas (y de mayor tamaño) en relación a los STPUs obtenidos mediante el método convencional del prepolímero. Por este motivo, el grado de separación en microfases y la cristalinidad resultaron mayores, contribuyendo a mayores valores de rigidez y límite elástico para los STPUs con contenido de segmento rígido del 10 y 17 %p/p.

1.1.5 CONTROL DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

Los STPUs durante la síntesis presentan algunas dificultades asociadas a posibles heterogeneidades, altos requerimientos para alcanzar relaciones estequiométricas (especialmente cuando se utilizan macrodioles), diferencias en las reactividades de los grupos terminales, modificación en las velocidades de reacción al usar solventes y presencia de reacciones secundarias. Respecto a las heterogeneidades, Castro et al. (1981), Xu et al. (1983) y Chen et al. (1983) reportaron que algunos STPUs durante la polimerización generan separación de fases, siendo un parámetro importante la compatibilidad inicial entre los reactivos. En cuanto a las reactividades de los grupos terminales, dependen de la estructura molecular, simetría y simetría inducida por sustitución. Caraculacu y Coseri (2001), Grepinet et al. (2000, 2001), y Hailu et al. (2010) estimaron seis constantes cinéticas diferentes para la reacción entre diisocianatos asimétricos y alcoholes. Huang et al. (1990), Hanahata y Kamide (1995a,b), Sun y Sung (1996) y Eceiza et al. (2005) estimaron las reactividades de MDI con diferentes alcoholes.

En relación al seguimiento de la reacción de síntesis de los STPUs, ha sido monitoreada mediante diferentes técnicas analíticas, tales como: titulación indirecta (Grepinet et al., 2000, 2001; Kothandaraman y Nasar, 1994; Lesar et al., 1995), resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN) (Chokki et al., 1972; Chokki, 1974; Yeager y Becker, 1977) y de carbono (^{13}C -RMN) (Dubois et al., 1995; Lesar et al., 1995), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Sun y Sung, 1996), fluorescencia (Sun y Sung, 1996), y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (Eceiza et al., 2005; Lee et al., 1986; Majoros et al., 2010; Thompson et al., 1990, 1994; Aust y Gobec, 2001). Choki et al. (1972), Chokki (1974), y Yeager y Becker (1977) analizaron la composición y la masa molar media en número por ^1H -RMN. Thompson et al. (1990) utilizaron SEC para determinar el grado de polimerización medio en número de oligómeros obtenidos a partir de TDI y PPG; y Lee et al. (1986) combinaron una calibración universal con SEC de triple detección para determinar la DMM, la función de composición y la viscosidad del copolímero obtenido a partir de MDI, PTMO y BD. Finalmente, Aust y Gobec (2001) emplearon SEC de doble detección para determinar la DMM y el contenido de segmentos blandos y rígidos de oligómeros sintetizados a partir de 2,4-TDI y PTMO.

1.1.6 REACTIVIDAD DEL GRUPO ISOCIANATO

Las propiedades moleculares, estructurales y morfológicas de los STPUs se ven afectadas por aspectos relacionados con la cinética química, tipo de reacción, velocidades de reacción y grado de avance. La presencia de reacciones secundarias tiene un impacto considerable sobre el polímero final. Dependiendo de la estructura del diisocianato empleado (aromático o alifático), la temperatura de síntesis, el tipo y concentración de catalizador, y el solvente, estas reacciones secundarias pueden proceder a velocidades considerables y en consecuencia, influir de manera importante sobre la estructura, topología y propiedades de los STPUs obtenidos (Yilgor et al., 2015). En la Figura 1.7 se presentan las principales reacciones del grupo isocianato.

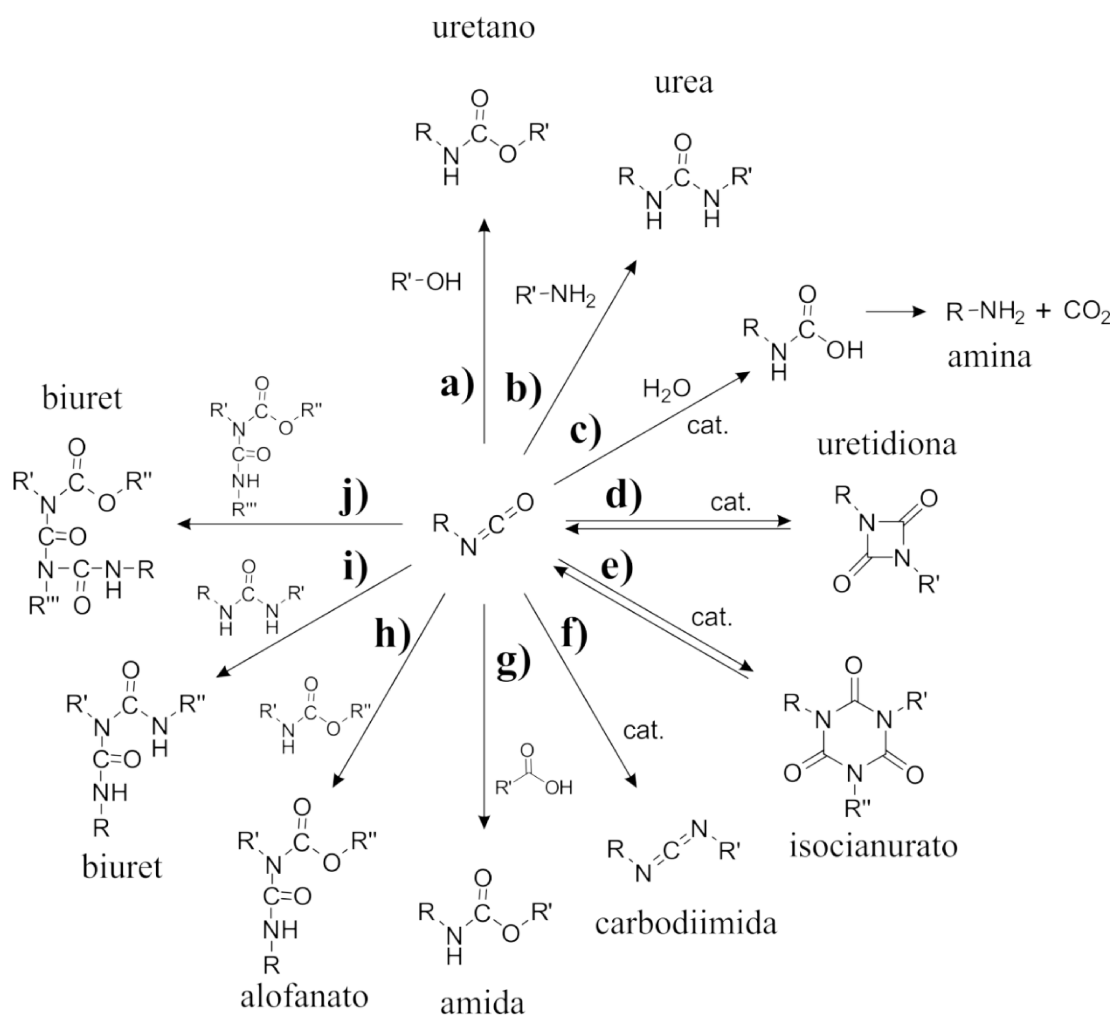


Figura 1.7. Reacciones comunes de los grupos isocianato.

La gran reactividad del grupo isocianato hacia especies nucleófilas (con H lábiles) se debe principalmente a que los átomos de O y N electronegativos imparten un carácter altamente electrófilo al átomo de C (Chattopadhyay y Raju, 2007).

La reacción del grupo isocianato con alcoholes y aminas conlleva a la formación de grupos uretano (Figura 1.7-a) y urea (Figura 1.7-b), respectivamente. La hidrólisis de isocianatos bajo condiciones ácidas o básicas genera derivados inestables de ácido carbámico, que inmediatamente se descomponen a aminas primarias (Figura 1.7-c) (Kreye et al., 2013), generando consecuentemente grupos urea. En presencia de catalizador pueden formarse compuestos ciclados: los grupos isocianato dimerizan a uretidiona (Figura 1.7-d) y trimerizan a isocianurato (Figura 1.7-e) (Delebecq et al., 2013; Kreye et al., 2013). Los isocianatos pueden incluso reaccionar a carbodiimidas (Figura 1.7-f) en presencia de catalizadores o a altas temperaturas (180-200 °C) durante períodos prolongados (Delebecq et al., 2013; Kreye et al., 2013). La dimerización del grupo isocianato a grupos uretidiona también puede ocurrir en condiciones de almacenamiento. Para el MDI, BASF Corporation ha reportado la formación de dímero (Figura 1.8), recomendando almacenar el MDI a temperaturas muy bajas o por encima de la temperatura de fusión (baja velocidad de formación del dímero).

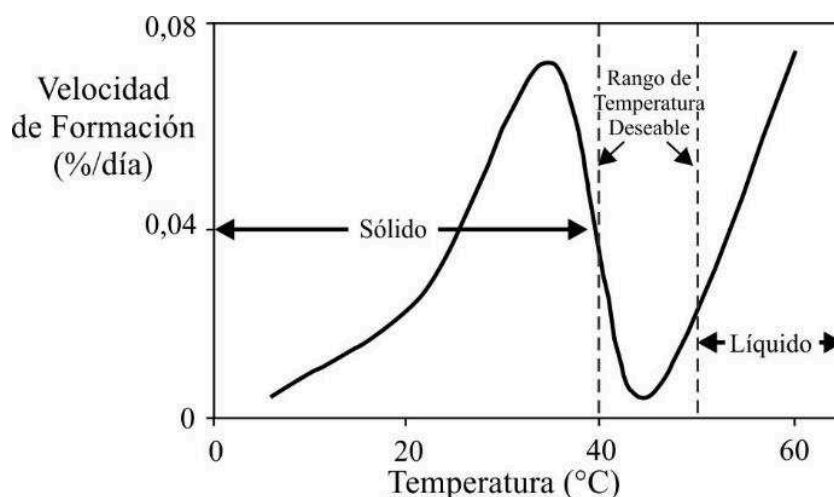


Figura 1.8. Velocidad de formación del dímero en función de la temperatura (BASF Corporation).

En presencia de ácidos carboxílicos, los grupos isocianato reaccionan formando anhídridos inestables, y consecuentemente grupos amida (Figura 1.7-g). A temperaturas superiores a los 110 °C o en presencia de catalizador, se favorece la reacción de los isocianatos con los grupos uretano y urea, generándose grupos alofanato (Figura 1.7-h) y biuret (Figura 1.7-i,j), respectivamente (Delebecq et al., 2013). A temperaturas menores de 60 °C, la formación de grupos biuret y alofanato es muy lenta (Delebecq et al., 2013). Spirkova y Dušek (1989) prepararon oligómeros por reacción entre MDI y PPG ($\bar{M}_n = 1230 \text{ g mol}^{-1}$) a 60 °C, y no encontraron evidencia de grupos alofanato o biuret luego de cinco días de reacción. La formación de estos grupos genera polímeros ramificados de altas masas molares (Janik et al., 2014), y más aún, al ocurrir la reacción entre grupos isocianato y alofanato, ocurre la gelación

del sistema, y la formación de una red entrecruzada (Yilgor et al., 2015). Heintz et al. (2003) prepararon oligómeros basados en PPG y MDI en exceso, y analizaron el efecto que causa la formación de grupos alofanato sobre las DMMs. Dichos autores observaron un aumento en la concentración de grupos alofanato con la temperatura, y que tanto las especies moleculares de baja masa molar como las de alta masa molar participan de la formación de los grupos alofanato.

La utilización de solvente puede generar reacciones secundarias del isocianato. Por ejemplo, Matsui et al. (1991) investigaron las reacciones secundarias entre diferentes isocianatos y *N,N*-dimetilacetamida (DMAc), e identificaron cinco productos derivados del isocianato de fenilo (PI) en DMAc, de los cuales tres de ellos generan entrecruzamientos. Kamide y Hanahata (1993) investigaron las reacciones de entrecruzamiento que ocurren durante la reacción en masa o en solución con DMAc entre el MDI en exceso y el PTMO; y observaron que la formación de grupos uretano y biuret se acelera en presencia de un compuesto secundario generado a partir de MDI y DMAc.

La Tabla 1.5 presenta las velocidades de reacción de los grupos isocianato hacia diferentes compuestos con hidrógenos activos, relativas a la reacción isocianato-alcohol primario (Ionescu, 2005; Delebecq et al., 2013). Se observa que: a) la velocidad de reacción del isocianato con aminas es superior a la reacción con hidroxilos primarios, y b) la velocidad de reacción del isocianato con agua es igual a la velocidad de reacción con hidroxilos primarios.

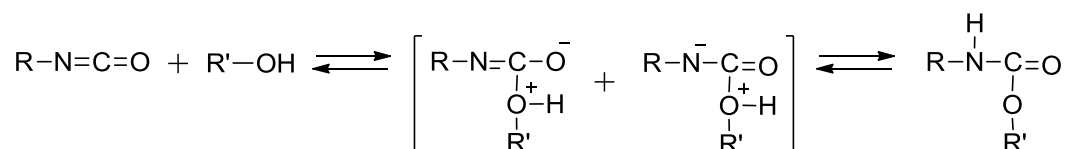
Tabla 1.5. Reactividades Relativas del Grupo Isocianato hacia Compuestos con Hidrógenos Activos (Delebecq et al., 2013).

Compuestos con Hidrógenos Activos	Fórmula	Velocidades de Reacción Relativas ^a
Amina alifática primaria	R-NH ₂	1000
Amina alifática secundaria	R ₂ -NH	200-500
Amina aromática primaria	Ar-NH ₂	2-3
Hidroxilo primario	R-CH ₂ -OH	1
Agua	H-OH	1
Ácido carboxílico	R-COOH	0,4
Hidroxilo secundario	R ₂ -CH-OH	0,3
Urea	R-NH-CO-NH-R	0,175
Hidroxilo terciario	R ₃ -C-OH	0,005
Hidroxilo fenólico	Ar-OH	0,001-0,005
Uretano	R-NH-COO-R	0,001

^a No-catalizadas, a 25 °C.

1.1.7 MECANISMOS Y CINÉTICA DE REACCIÓN

Se han reportado diferentes mecanismos y cinéticas de reacción entre grupos alcohol e isocianato para diversos sistemas de reacción. El mecanismo de reacción más empleado es el correspondiente al Esquema 1.2 que considera dos pasos: primero el centro nucleofílico del alcohol se adiciona al carbono electrófilo del grupo isocianato y luego el átomo de hidrógeno se transfiere al nitrógeno (Delebecq et al., 2013; Cysewski et al., 2007).



Esquema 1.2. Mecanismo general de formación del grupo uretano.

Se ha propuesto una cinética de segundo orden, donde tanto el grupo isocianato como el grupo hidroxilo contribuyen con orden 1 a la velocidad de reacción (Delebecq et al., 2013), de acuerdo a la Ec. (1.1):

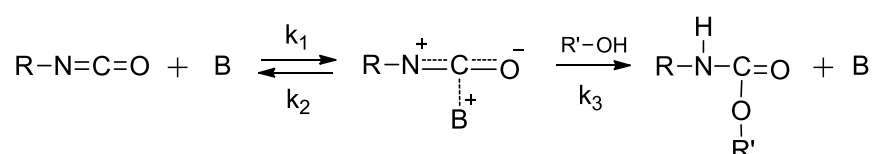
$$\hat{r} = \frac{d[-NHCOO-]}{dt} = -\frac{d[-NCO]}{dt} = -\frac{d[-OH]}{dt} = k \times [-NCO] \times [-OH] \quad (1.1)$$

donde $[-NCO]$, $[-OH]$ y $[-NHCOO-]$ son las concentraciones de los grupos isocianato, hidroxilo y uretano en mol L⁻¹, respectivamente; t es el tiempo en s; y k es la constante cinética de reacción en L mol⁻¹ s⁻¹. En general, se propone que la cinética de reacción no catalizada entre grupos isocianato e hidroxilo siga la cinética de la Ec. (1.1), especialmente para isocianatos aromáticos (Grepinet et al., 2001).

En algunos de los trabajos reportados, la cinética de segundo orden sólo se ha verificado para grados de avance bajos y medios (Delebecq et al., 2013). En este contexto, se ha observado que la cinética de segundo orden presenta desviaciones a grados de avance cercanos al 50%, para reacciones entre: PI y metanol en diferentes solventes (Ephraim et al., 1958); MDI o HDI y 1-butanol en DMAc (Anzuino et al., 1975a,b); MDI y PTMO en DMAc (Anzuino et al., 1975a); 2,4- y 2,6-TDI y PPG (Kothandaraman y Nasar, 1994); NDI y PCL en diferentes solventes (Lesar et al., 1995); MDI y PPG (Sun y Sung, 1995); 2,4- y 2,6-TDI y suberina en THF (Cordeiro et al., 1997); y TDI y polibutadieno líquido hidroxilado en tolueno (Coutinho, 1986). Estas desviaciones han sido explicadas por la existencia de reacciones secundarias (Anzuino et al., 1975a,b; Cordeiro et al., 1997), por los efectos catalíticos del grupo uretano (Cordeiro et al., 1997; Cateto et al., 2008), por la influencia del solvente (Ephraim et

al., 1958), y por la diferencia en la reactividad de los grupos isocianato en moléculas bifuncionales (Cunliffe et al., 1985; Coutinho, 1986; Kothandaraman y Nasar, 1994).

Otro de los mecanismos reportados considera catálisis básica para la reacción entre PI y alcoholes simples, con y sin catalizador (Baker et al., 1947, 1949a,b,c). Baker et al. (1947, 1949a,b,c) propusieron el mecanismo del Esquema 1.3, que considera que las bases de Lewis forman complejos con los grupos isocianato. Estos complejos reaccionan luego con los grupos hidroxilo para producir grupos uretano. La base de Lewis (B) puede ser el propio catalizador, el alcohol o el grupo uretano formado en la reacción.



Esquema 1.3. Mecanismo de reacción propuesto por Baker et al. (1947, 1949a,b,c).

Asumiendo condiciones de equilibrio para el complejo base-isocianato, y a partir del mecanismo del Esquema 1.3, se llega a la expresión de la Ec. (1.2).

$$\hat{r} = -\frac{d[-\text{NCO}]}{dt} = \frac{k_1 \times k_3 \times [-\text{NCO}] \times [-\text{OH}] \times [\text{B}]}{k_2 + k_3 \times [-\text{OH}]} \quad (1.2)$$

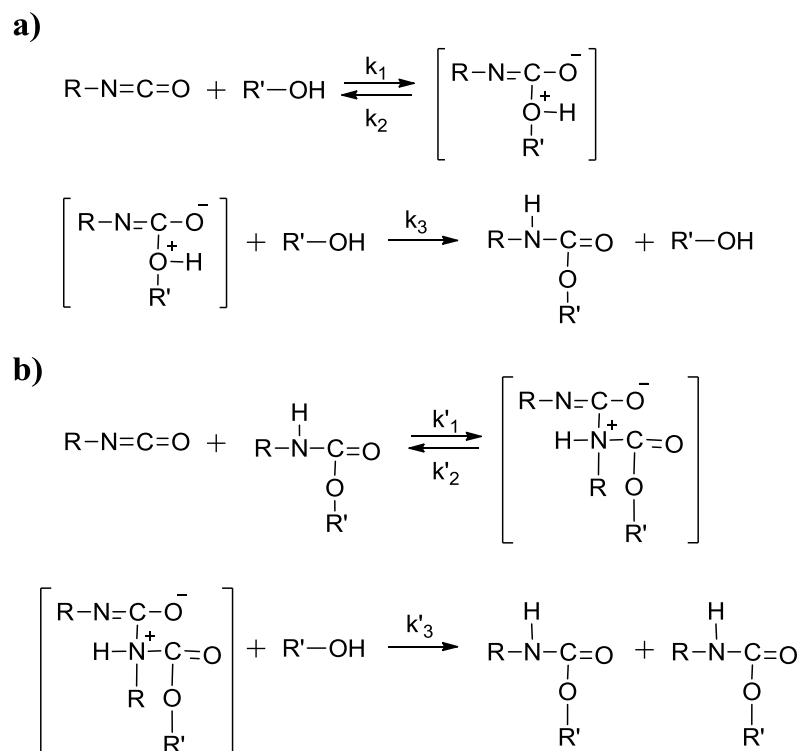
donde [B] es la concentración de catalizador básico en mol L⁻¹; y k₁, k₂ y k₃ son las constantes cinéticas del mecanismo presentado en el Esquema 1.3. En la mayor parte de su trabajo, Baker et al. (1947, 1949a,b,c) centraron su atención en las primeras etapas de la reacción, donde la autocatálisis corresponde al grupo uretano y puede despreciarse (Greenshields et al., 1964).

Investigaciones cinéticas llevadas a cabo por Cunliffe et al. (1985) y Chern (1990) indicaron que los grupos hidroxilo reaccionan con los grupos isocianato que se encuentran asociados a una base. En estos casos, se desprende del mecanismo del Esquema 1.3 que la formación de grupos uretano catalizada por grupos hidroxilo y grupos uretano está dada por los mecanismos del Esquema 1.4a y 1.4b, respectivamente.

En el caso de que la reacción esté catalizada únicamente por el grupo alcohol, la Ec. (1.2) resulta:

$$\hat{r} = -\frac{d[-\text{NCO}]}{dt} = \frac{k_1 \times k_3 \times [-\text{NCO}] \times [-\text{OH}] \times [-\text{OH}]}{k_2 + k_3 \times [-\text{OH}]} \quad (1.3)$$

y cuando k₂ es muy baja, esta expresión se reduce a un segundo orden, tal como la Ec. (1.1).



Esquema 1.4. Reacción de formación del grupo uretano, catalizada por grupos: a) alcohol y b) uretano.

Ante la ausencia de catalizador externo, se ha verificado la formación del complejo alcohol-isocianato mediante estudios cinéticos y espectroscópicos para la reacción entre PI y aminas terciarias o metil *N*-etil carbamato (Sato, 1962).

Para reacciones estequiométricas entre metanol e isocianatos alifáticos en ausencia de catalizador, Sato (1960, 1962) observó valores apreciables de autocatálisis y propuso una expresión de tercer orden basándose en los mecanismos del Esquema 1.4a,b, asumiendo que las velocidades de formación y descomposición de los complejos intermedios eran mayores a las velocidades de reacción de los complejos con los alcoholes para dar grupos uretano, de acuerdo a la Ec. (1.4).

$$\begin{aligned}
 \hat{r} = -\frac{d[-\text{NCO}]}{dt} &= \frac{k_1 \times k_3}{k_2} \times [-\text{NCO}] \times [-\text{OH}]^2 + \frac{k'_1 \times k'_3}{k'_2} \times [-\text{NCO}] \times [-\text{OH}] \times [-\text{NHCOO}-] \\
 &= K_1 \times [-\text{NCO}] \times [-\text{OH}]^2 + K_2 \times [-\text{NCO}] \times [-\text{OH}] \times [-\text{NHCOO}-]
 \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde $K_1 = k_1 \times k_3 / k_2$ y $K_2 = k'_1 \times k'_3 / k'_2$ son las constantes cinéticas de autocatálisis; y k_1 , k_2 , k_3 , k'_1 , k'_2 y k'_3 son las constantes cinéticas de los mecanismos del Esquema 1.4a,b. De acuerdo a observaciones de Sato (1960) y Greenshields et al. (1964), la autocatálisis decrece de acuerdo al tipo de isocianato: alquil > 1-alquénil > aril. Esto puede deberse a que la densidad electrónica de los isocianatos vinílicos y aromáticos es menor a la de los alifáticos por la conjugación del

grupo –NCO con los dobles enlaces y los anillos aromáticos. Estos sustituyentes aumentan la velocidad de reacción, al mismo tiempo que disminuyen la capacidad del grupo –NCO de formar complejos.

Además, Sato (1960) observó que en las reacciones entre metanol e isocianatos alifáticos con catalizador externo, las desviaciones de la cinética de segundo orden eran pequeñas, predominando la reacción catalizada de acuerdo al mecanismo del Esquema 1.3 (con B como catalizador) y a la Ec. (1.5):

$$\hat{r} = -\frac{d[-NCO]}{dt} \approx \frac{k_1 \times k_3}{k_2} \times [cat.] \times [-NCO] \times [-OH] \quad (1.5)$$

$$= K_3 \times [-NCO] \times [-OH]$$

donde [cat.] es la concentración de catalizador en mol L⁻¹; K₃ = k₁×k₃×[cat.]/k₂; y k₁, k₂ y k₃ son las constantes cinéticas del mecanismo del Esquema 1.3.

La expresión de autocatálisis de Sato (1960) [Ec. (1.4)] se ha aplicado satisfactoriamente a sistemas en condiciones estequiométricas y en ausencia de catalizador, para reacciones en masa entre MDI y PEG (Yilgor et al., 1978), isocianato de *p*-tolil y polihexametilén-pentametilén carbonato diol (PHMPMCD) de diferentes masas molares (Eceiza et al., 1999), isocianato de *p*-tolil y polihexametilén carbonato diol (PHMCD) de diferentes masas molares (Eceiza et al., 2001), y MDI y PHMCD o PHMPMCD de diferentes masas molares (Eceiza et al., 2005).

Para reacciones entre IPDI con monoalcoholes en condiciones no estequiométricas, y basándose en la expresión de autocatálisis de Sato (1960), Cunliffe et al. (1985) propusieron una ecuación empírica de segundo orden para relaciones molares variables de grupos isocianato/hidroxilo, que tiene en cuenta un término de autocatálisis [Ec. (1.6)].

$$\frac{d[-NHCOO-]}{dt} = k_1 \times [-NCO] \times [-OH] + k_2 \times [-NCO] \times [-OH] \times [-NHCOO-] \quad (1.6)$$

donde k₁ y k₂ son las constantes cinéticas en mol L⁻¹ y mol² L⁻¹, respectivamente.

Con respecto a la estimación de constantes cinéticas, un gran número de valores ha sido reportado para reacciones entre isocianatos y alcoholes que involucran: a) la síntesis de polímeros en condiciones estequiométricas de diisocianatos y dioles de baja masa molar o macrodioles (Eceiza et al., 2005; Sun y Sung, 1996; Kothandaraman y Nasar, 1994; Dubois et

al., 1995; Król y Wojturska, 2003; Król, 2007); o b) la síntesis de oligómeros por reacción entre macrodioles y diisocianato en exceso (Grepinet et al., 2001; Majoros et al., 2010).

1.1.8 MODELADO MATEMÁTICO DE LOS PROCESOS DE SÍNTESIS

Con respecto al modelado matemático de procesos de poliadición, desde inicios del siglo XX se han desarrollado diversos modelos estocásticos, cuya variable independiente es el grado de avance de la reacción. Flory (1936, 1953) reportó una serie de expresiones analíticas para predecir la distribución del número de unidades estructurales y sus valores medios, para copolimerizaciones entre especies con grupos terminales A y B del tipo AA + BB. Para el desarrollo del modelo se asumió que las reactividades de los grupos funcionales son independientes del largo de cadena, y que las reacciones intramoleculares y secundarias son despreciables. Estas expresiones dependen del grado de avance de la reacción y de la relación molar inicial de reactivos.

Con respecto a la síntesis de PUs lineales, se han desarrollado modelos matemáticos estocásticos que permiten determinar: i) DLCs (Case; 1958; Johnson y O'Driscoll, 1984); ii) masas molares medias (Case, 1958; Peebles, 1974, 1976; Gandhi y Babu, 1979, 1980; Lopez-Serrano et al., 1980; Speckhard et al., 1986, 1987; Miller et al., 1986, 1987; Shiau, 2001; Amin, 2016); iii) DMMs (Case, 1958; Speckhard et al., 1986, 1987; Miller et al., 1986, 1987); iv) distribución de secuencias de segmentos rígidos (Peebles, 1976; Miller et al., 1987); y v) concentraciones de especies reactivas (Grepinet et al., 2001).

En relación a modelos puramente determinísticos basados en cinéticas de reacción conocidas y en los correspondientes balances de masa para el conjunto de todas las especies, se ha reportado un menor número de modelos teóricos, todos para la síntesis de oligómeros de baja masa molar (Król y Gadzwik, 1995; Król, 1996; Król, 1998; Król et al., 1999). Esto puede deberse a que la solución a los balances de masa para polímeros de alta masa molar implica la resolución de un número elevado de ecuaciones diferenciales, lo que conlleva a sistemas computacionales complejos.

Asimismo, algunos de los modelos reportados tienen en cuenta: i) diferentes reactividades de los grupos isocianato en diisocianatos asimétricos o con asimetría inducida (Peebles, 1974, 1976; Gandhi y Babu, 1979, 1980; Johnson y O'Driscoll, 1984; Speckhard et al., 1986; Król, 1998; Król et al., 1999; Grepinet et al., 2001); ii) diferentes reactividades de los grupos hidroxilo del macrodiol y del extensor de cadena (Lopez-Serrano et al., 1980;

Johnson y O'Driscoll, 1984; Miller et al., 1987; Speckhard et al., 1987); y iii) la constante cinética en función del largo de cadena (Król, 1996).

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis es investigar teórica- y experimentalmente la síntesis y caracterización de STPUs lineales a partir de diferentes reactivos comerciales: MDI, dos PTMO de diferentes masas molares y BD como extensor de cadena. El enfoque está dado en potenciar las técnicas de caracterización tradicionales tales como ^1H -RMN y SEC para investigar los procesos de síntesis y la cinética de reacción. Se hará hincapié en el estudio detallado de las dos etapas de polimerización, con el fin de ajustar constantes cinéticas “efectivas” para cada una de ellas. Además, se estudiará teóricamente este tipo de sistemas a fin de desarrollar nuevos modelos matemáticos que permitan predecir la estructura molecular a lo largo de ambas etapas de polimerización. Resulta también importante dilucidar aspectos de las complejas estructuras involucradas en estos sistemas. En este sentido, la utilización de modelos teóricos permite analizar el efecto de las relaciones molares iniciales de reactivos sobre la estructura molecular de los STPUs. El fin último de la utilización de los modelos matemáticos es obtener STPUs con propiedades pre-especificadas o hechas a medida. Finalmente, se caracterizarán los materiales finales, y se analizará la interrelación estructura-propiedades.

Los objetivos específicos se listan a continuación:

- 1) Seguimiento de la síntesis y caracterización fisicoquímica de STPUs basados en MDI, dos PTMO de masas molares diferentes y BD, de diferentes relaciones molares de MDI/PTMO/BD.
- 2) Ajuste de las constantes cinéticas “efectivas” de ambas etapas de polimerización.
- 3) Desarrollo de modelos matemáticos para la síntesis en dos etapas de STPUs lineales que permitan predecir propiedades globales y la estructura molecular, basados en cinéticas simples pero detalladas, sistemas homogéneos y sin limitaciones difusivas.
- 4) Relajación de las hipótesis de los modelos desarrollados en el Objetivo 3), a fin de considerar heterogeneidades durante la reacción, mediante polimerizaciones en dos fases.
- 5) Caracterización molecular, morfológica, térmico-dinamomecánica y mecánica de los STPUs obtenidos a partir de MDI, PTMO y BD.

Se propone un trabajo teórico-experimental. El trabajo experimental consiste en la síntesis de polímeros y obtención de materiales, y su posterior caracterización físico-química, morfológica, y térmico-mecánica. El trabajo teórico se relaciona con el desarrollo de modelos matemáticos de síntesis de STPU.

CAPÍTULO 2:

SÍNTESIS DE POLIURETANOS LINEALES, CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y ESTUDIO CINÉTICO

2.1 INTRODUCCIÓN

La síntesis de STPUs se ha investigado durante varias décadas (Król, 2008). Sin embargo, muchos aspectos de estos procesos no han sido totalmente elucidados, ya que algunas de las dificultades se originan por: a) posibles heterogeneidades en la reacción; b) altos requerimientos para alcanzar relaciones estequiométricas, especialmente cuando se utilizan macrodioles; c) diferentes reactividades de grupos reactivos; y d) presencia de reacciones secundarias, por ejemplo cuando se utilizan ciertos solventes.

En la reacción entre MDI, BD y poli(óxido de propileno) terminado en poli(óxido de etileno) diol (PPO-PEO), Castro et al. (1981) observaron separaciones de fase prematuras mediante mediciones de transmisión de luz y viscosidad, sugiriendo que una parte significativa de la reacción ocurre en un medio heterogéneo. Luego, Chen et al. (1983) reportaron los efectos de la incompatibilidad de los reactivos sobre la morfología de los STPUs finales. De acuerdo a Yilgör et al. (2015), el análisis de los parámetros de solubilidad de los reactivos permite predecir la separación en microfases en la síntesis de STPUs.

La reactividad de los dioles y diisocianatos depende de su estructura molecular, simetría y de la presencia de efectos de sustitución (asimetría inducida). En el caso de diisocianatos asimétricos, Speckhard et al. (1986) sugirieron teóricamente que se generan distribuciones de segmentos rígidos más angostas cuanto mayor es la diferencia entre las reactividades del primer y el segundo grupo isocianato. Para reacciones entre 2,4-TDI y 1-butanol, Caraculacu y Coseri (2001) propusieron un mecanismo que involucra cuatro constantes de reacción diferentes. Similarmente, Grepinet et al. (2000, 2001) estimaron seis constantes cinéticas diferentes para reacciones entre 2,4-TDI, 2,6-TDI y 2-hidroxietil acrilato o PPG; y Hailu et al. (2010) determinaron cuatro constantes cinéticas para la reacción entre IPDI y polibutadieno hidroxiterminado (HTPB). Con respecto a la reactividad del MDI, Sun y Sung

(1996) estudiaron las reactividades del MDI con 1-butanol en ciclohexano; Eceiza et al. (2005) entre MDI y 1-hexanol en masa; Huang et al. (1990) entre MDI y PTMO en masa; y Hanahata y Kamide (1995a,b) entre MDI y PTMO en DMAc. Estos investigadores concordaron que los grupos isocianato del MDI presentan valores de reactividad similares.

La presencia de solventes afecta fuertemente a la velocidad de reacción entre grupos alcohol e isocianato. Los solventes del tipo amida, tales como dimetilformamida (DMF) y DMAc incrementan la velocidad de reacción (Chang y Chen, 1987), posiblemente actuando como catalizador y aumentando las reacciones secundarias (Yilgör, 2015). En contraste, los solventes apróticos tales como el THF generan complejos alcohol-solvente con fuertes interacciones del tipo puentes de hidrógeno, que reducen la disponibilidad de los grupos hidroxilo, disminuyendo la velocidad de reacción con respecto al proceso en masa (Chang y Chen, 1987; Majoros et al., 2010).

Una gran variedad de constantes cinéticas ha sido reportada para reacciones entre isocianatos y alcoholes (Eceiza et al., 2005; Grepinet et al., 2000, 2001; Sun y Sung, 1996; Majoros et al., 2010; Kothandaraman y Nasar, 1994; Dubois et al., 1995; Król y Wojturska, 2003; Król, 1995). La Tabla 2.1 resume algunos valores de constantes cinéticas y sus condiciones de reacción reportados en la literatura. La variedad de constantes cinéticas es consecuencia de la combinación de efectos de los errores de medición, del gran número de reactivos, de las condiciones de reacción y de las diferencias en los mecanismos de reacción adoptados. Con respecto a las reacciones de la Tabla 2.1, las mismas involucraron:

- a) La síntesis de polímeros por reacción entre diisocianatos y dioles de baja masa molar o macrodioles, en condiciones estequiométricas (Eceiza et al., 2005; Sun y Sung, 1996; Kothandaraman y Nasar, 1994; Dubois et al., 1995; Król y Wojturska, 2003).
- b) La síntesis de oligómeros por reacción entre macrodioles y diisocianato en exceso (Grepinet et al., 2001; Majoros et al., 2010).

Tabla 2.1. Constantes Cinéticas Globales para Reacciones entre Diferentes Diisocianatos y Macrodióles.

Solvente	Diisocianato	Macrodiol		Relación Molar Inicial [–NCO]/[–OH]	Temp. (°C)	Mediciones	Parámetros Cinéticos			Referencia
		Tipo	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)				k ₁	k ₂	Unidades	
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	2/1	60	Titulación Indirecta	8,1×10 ^{-5 a}	—	kg mol ⁻¹ s ⁻¹	Grepinet et al., 2001
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	2/1	70	Titulación Indirecta	1,3×10 ^{-4 a}	—	kg mol ⁻¹ s ⁻¹	Grepinet et al., 2001
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	2/1	80	Titulación Indirecta	1,8×10 ^{-4 a}	—	kg mol ⁻¹ s ⁻¹	Grepinet et al., 2001
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	2/1	90	Titulación Indirecta	3,1×10 ^{-4 a}	—	kg mol ⁻¹ s ⁻¹	Grepinet et al., 2001
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	200	1/1	30	Titulación Indirecta	1,68×10 ^{-4 b}	0,556×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	200	1/1	40	Titulación Indirecta	2,78×10 ^{-4 b}	1,11×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	200	1/1	50	Titulación Indirecta	5,28×10 ^{-4 b}	1,67×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	500	1/1	30	Titulación Indirecta	1,00×10 ^{-4 b}	0,33×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	500	1/1	40	Titulación Indirecta	2,00×10 ^{-4 b}	0,78×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	500	1/1	50	Titulación Indirecta	3,00×10 ^{-4 b}	1,22×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	1/1	30	Titulación Indirecta	0,527×10 ^{-4 b}	0,25×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	1/1	40	Titulación Indirecta	0,750×10 ^{-4 b}	0,36×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994
En masa	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	1/1	50	Titulación Indirecta	1,00×10 ^{-4 b}	0,556×10 ^{-4 b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Kothndaramen y Nasar, 1994

Tabla 2.1. Constantes Cinéticas Globales para Reacciones entre Diferentes Diisocianatos y Macrodiolos. (Continuación)

Solvente	Diisocianato	Macrodiol		Relación Molar Inicial [-NCO]/[-OH]	Temp. (°C)	Mediciones	Parámetros Cinéticos			Referencia
		Tipo	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)				k ₁	k ₂	Unidades	
En masa	2,4-TDI	HTPB	2800	1/1	30	¹³ C-RMN	2,33×10 ^{-5c}	2,06×10 ^{-3c}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Dubois et al., 1995
En masa	2,4-TDI	HTPB	2800	1/1	50	¹³ C-RMN	5,83×10 ^{-5c}	2,37×10 ^{-3c}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Dubois et al., 1995
En masa	2,4-TDI	HTPB	2800	1/1	70	¹³ C-RMN	1,70×10 ^{-4c}	3,68×10 ^{-3c}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Dubois et al., 1995
En masa	MDI	PPG	2000	1/1	60	Fluorescencia; FTIR	2,67×10 ^{-4b}	6,17×10 ^{-5b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Sun y Sung, 1995
En masa	MDI	PPG	2000	1/1	80	Fluorescencia; FTIR	5,33×10 ^{-4b}	2,17×10 ^{-4b}	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Sun y Sung, 1995
En masa	MDI	PHMCD	775	1/1	45	SEC	0,00194 ^d	0,00214 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	775	1/1	50	SEC	0,00249 ^d	0,00259 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	775	1/1	58	SEC	0,00320 ^d	0,00393 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	775	1/1	60	SEC	0,00353 ^d	0,00440 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1015	1/1	45	SEC	0,00179 ^d	0,00196 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1015	1/1	50	SEC	0,00232 ^d	0,00252 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1015	1/1	55	SEC	0,00272 ^d	0,00316 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1015	1/1	60	SEC	0,00325 ^d	0,00397 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1990	1/1	50	SEC	0,00233 ^d	0,00320 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1990	1/1	55	SEC	0,00278 ^d	0,00415 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1990	1/1	60	SEC	0,00360 ^d	0,00535 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMCD	1990	1/1	65	SEC	0,00438 ^d	0,00671 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMPMCD	1850	1/1	45	SEC	0,00182 ^d	0,00194 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMPMCD	1850	1/1	50	SEC	0,00223 ^d	0,00232 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMPMCD	1850	1/1	55	SEC	0,00267 ^d	0,00286 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PHMPMCD	1850	1/1	60	SEC	0,00322 ^d	0,00342 ^d	—	Eceiza et al., 2005
En masa	MDI	PPG	2000	1/1	50	Fluorescencia; FTIR	0,00333 ^a	—	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Sun y Sung, 1995

Tabla 2.1. Constantes Cinéticas Globales para Reacciones entre Diferentes Diisocianatos y Macrodiolos. (Continuación)

Solvente	Diisocianato	Macrodiol		Relación Molar Inicial [-NCO]/[-OH]	Temp. (°C)	Mediciones	Parámetros Cinéticos			Referencia
		Tipo	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)				k ₁	k ₂	Unidades	
DMAc	MDI	PPG	2000	1/1	70	Fluorescencia; FTIR	0,00733 ^a	—	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Sun y Sung, 1995
THF	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	400	2.2/1	60	SEC	4,51×10 ⁻⁵ ^a	—	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Majoros et al., 2010
THF	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	1000	2.2/1	60	SEC	6,55×10 ⁻⁵ ^a	—	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Majoros et al., 2010
THF	2,4-TDI; 2,6-TDI	PPG	2000	2.2/1	60	SEC	9,45×10 ⁻⁵ ^a	—	L mol ⁻¹ s ⁻¹	Majoros et al., 2010

HTPB: polibutadieno con extremos hidroxilo.

PHMCD: carbonato de polihexametileno diol.

PHMPMCD: carbonato de polihexametileno-pentametileno diol.

^a Constante cinética k₁ estimada a través de: $d[\bullet]/dt = k_1 [-NCO][-\text{OH}]$.

^b Constantes cinéticas iniciales y finales a lo largo del grado de avance k₁ y k₂ estimadas a través de $d[\bullet]/dt = k_1 [-NCO][-\text{OH}]$ y $d[\bullet]/dt = k_2 [-NCO][-\text{OH}]$.

^c Constantes cinéticas k₁ y k₂ estimadas a través de: $d[\bullet]/dt = k_1 [-NCO]_{orto} [-\text{OH}] + k_2 [-NCO]_{para} [-\text{OH}]$, donde $[-NCO]_{orto}$ y $[-NCO]_{para}$ son los grupos terminales -NCO correspondientes a las posiciones *orto* y *para* del 2,4-TDI.

^d Constantes cinéticas k₁ y k₂ estimadas a través de: $d[\bullet]/dt = k_1 [-NCO][-\text{OH}]^2 + k_2 [-NCO][-\text{OH}][-\text{NHCOO}-]$.

Król y Wojturska (2003) reportaron constantes cinéticas de segundo orden para reacciones llevadas a cabo en diferentes solventes entre: i) PI y dioles de baja masa molar y ii) TDI y varios alcoholes monofuncionales. Para reacciones entre PPG y TDI, Grepinet et al. (2001) y Majoros et al. (2010) adoptaron cinéticas de segundo orden. Para las reacciones entre PPG y MDI o TDI, Sun y Sung (1996) y Kothandaraman y Nasar (1994) también adoptaron cinéticas de segundo orden, y estimaron dos valores de constantes cinéticas de acuerdo al grado de avance de la reacción. Para reacciones entre 2,4-TDI y HTPB, Dubois et al. (1995) propusieron cinéticas de segundo orden, que tienen en cuenta las diferentes reactividades del grupo –NCO en las posiciones *para* y *orto* del 2,4-TDI. Para el MDI, Eceiza et al. (2005) propusieron una cinética de tercer orden basada en la expresión de Sato (1960) que incluye los efectos catalíticos de los grupos alcohol y uretano. Para reacciones estequiométricas entre MDI y PPG, Sun y Sung (1996) reportaron diferencia de hasta dos órdenes de magnitud en las constantes cinéticas para reacciones llevadas a cabo en masa (menores valores) o en DMAc (mayores valores). Por el contrario, para reacciones entre TDI y PPG llevadas a cabo en THF, Majoros et al. (2010) reportaron menores constantes cinéticas que las reportadas por Kothandaraman y Nasar (1994) para la misma reacción, pero llevadas a cabo en masa.

Este Capítulo presenta un estudio cinético de la síntesis en dos pasos de poliuretanos lineales. A tales efectos, se realizaron las siguientes tareas:

- a) Síntesis de los STPUs en un proceso en dos etapas usando el método del prepolímero (Figura 2.1). En la Prepolimerización, el PTMO reacciona con un exceso de MDI para producir un oligómero de baja masa molar conteniendo sólo grupos terminales isocianato. En la etapa de Finalización, se diluye el sistema con THF, se adiciona el BD, y los grupos terminales hidroxilo del BD reaccionan con los grupos isocianato en el polímero y en el MDI no reaccionado proveniente de la etapa previa.
- b) Seguimiento de las reacciones de Prepolimerización y de Finalización por FTIR, $^1\text{H-RMN}$ y SEC.
- c) Ajuste de las constantes cinéticas k_1 y k_2 (Figura 2.1), a partir de las mediciones por $^1\text{H-RMN}$.
- d) Estimación de la evolución (con el grado de avance) del número de unidades estructurales medio en número a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización. Estas evoluciones se compararon con las predicciones teóricas obtenidas a partir de las expresiones clásicas desarrolladas originalmente para reacciones entre comonomeros del tipo AA y BB (Flory, 1936, 1953).

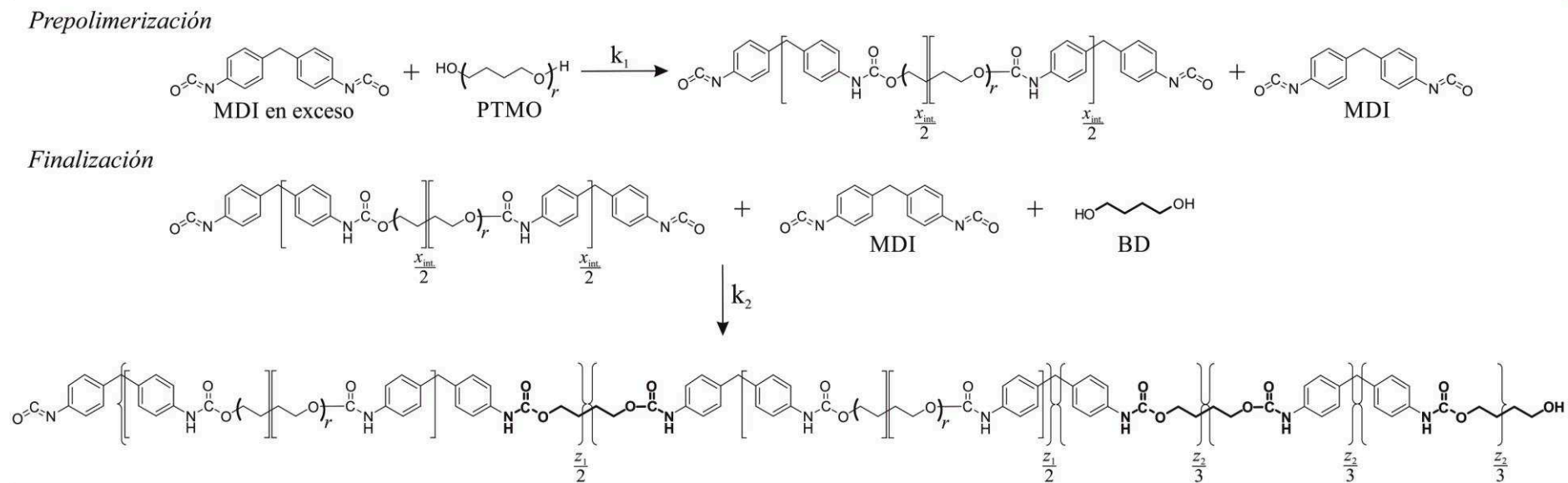
Los resultados de SEC serán empleados en los Capítulos 3 y 4 para verificar novedosos modelos matemáticos de ambas etapas de polimerización.

Los resultados de este Capítulo dieron lugar a una publicación en *Journal of Applied Polymer Science* (2017), 143, 45747, doi: 10.1002/app.45747.

2.2 TRABAJO EXPERIMENTAL: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS STPUS

En la Figura 2.1 se presenta el mecanismo de síntesis global de los STPUs, donde se considera la siguiente nomenclatura con el fin de adaptar el concepto de unidades estructurales propuesto por Flory (1936, 1953). Entre paréntesis se presentan las unidades repetitivas r del PTMO. A lo largo de la Prepolimerización, se muestran las unidades estructurales del polímero entre corchetes, siendo el número total de unidades estructurales por molécula $x = x_{\text{int.}} + 1$. Los reactivos de la Prepolimerización (MDI y PTMO) contienen una única unidad estructural. A lo largo de la etapa de Finalización, se muestran las unidades estructurales entre llaves, siendo el número total de unidades estructurales por molécula de polímero generadas en la etapa de Finalización: $z = z_1 + z_2 + 1$, donde z_1 es el número total de unidades estructurales “flexibles”, y z_2 es el número total de unidades estructurales “rígidas”. Los reactivos de la etapa de Finalización (polímero, MDI y BD), contienen una única unidad estructural de Finalización. Nótese que: a) en la Prepolimerización, cada unidad estructural contiene la mitad de un largo de cadena de PTMO y un único grupo uretano y b) las unidades estructurales z generadas en la etapa de Finalización contienen un único grupo uretano nuevo. Estos se muestran en **negrita** para diferenciarlos de los grupos uretano generados en la Prepolimerización (en fuente normal).

Figura 2.1. Mecanismo de Polimerización.



2.2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Los reactivos que se usaron en la síntesis de los STPUs, MDI, BD y los 2 diferentes macrodioles de PTMO, fueron provistos por Sigma Aldrich (Saint Luis, Estados Unidos). Como se puede observar, la Tabla 2.2 presenta tres estimaciones diferentes de la masa molar media en número (\bar{M}_n) de los macrodioles utilizados. Una de dichas estimaciones fue proporcionada por el fabricante (Sigma Aldrich), mientras que las otras dos se determinaron en esta Tesis mediante: a) el mismo procedimiento ASTM que el fabricante, y b) SEC, como se explicará más adelante.

Tabla 2.2. Estimaciones de las Masas Molares Medias en Número de los Macrodioles.

Método	\bar{M}_n (g mol ⁻¹)	
	PTMO ₁	PTMO ₂
ASTM D 4274-99 ^a	997	2024
ASTM D 4274-99 ^b	1100	2100
SEC ^b	880	2180

^a De acuerdo al fabricante.

^b Determinado en esta Tesis.

Con respecto a los solventes usados para la síntesis de los STPUs, THF y metanol (Cicarelli, Argentina) se secaron por destilación bajo nitrógeno antes de ser utilizados. El THF se destiló a partir de sodio/benzofenona, y el metanol a partir de sulfato de magnesio anhidro. El sodio (99%) fue provisto por Tetrahedron (Argentina), la benzofenona ($\geq 99\%$) por Merck (Höhenbrunn, Alemania), y el sulfato de magnesio anhidro por Cicarelli (Argentina). Para el seguimiento de la reacción por ¹H-RMN, se utilizó dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-*d*₆) de Sigma Aldrich, y como estándar interno estireno (St) de Petrobras (Argentina), el cual fue previamente destilado.

Las reacciones se llevaron a cabo en balones de tres bocas de 100 mL con agitación magnética. Las temperaturas de reacción se controlaron a 60 °C mediante un baño de aceite calefaccionado y un condensador de reflujo.

Para la determinación del número de grupos terminales hidroxilo de los macrodioles, se siguió la norma ASTM D 4274-99, Método C.

2.2.2 EQUIPAMIENTO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS STPUS

Para las mediciones de FTIR, se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One con Transformada de Fourier, longitudes de onda en el rango 400-4000 cm^{-1} resolución 4 cm^{-1} , y celdas de ClNa. Las mediciones de ^1H -RMN se realizaron con un equipo Brüker Avance de 300 MHz con transformada de Fourier. Para las mediciones de SEC se utilizó un cromatógrafo de exclusión por tamaño Waters modelo 1525, provisto de un inyector automático (Waters 717), dos columnas de fraccionamiento (Waters Styragel HR1 y HR4) y un refractómetro diferencial (Waters 2414). El solvente utilizado fue THF, con un caudal de 1 mL min.^{-1} , y el sistema fue operado a temperatura ambiente.

2.2.3 POLIMERIZACIONES

Se llevaron a cabo cinco experimentos a 60 °C, cuyas recetas se detallan en la parte superior de la Tabla 2.3. Nótese que: a) las masas de PTMO fueron estimadas a partir de los valores de \bar{M}_n reportados por el fabricante (Tabla 2.2); b) los experimentos con relaciones molares globales idénticas involucraron diferentes macrodioles; y c) los Exps. 1 y 3 emplearon mayores masas relativas de MDI y BD en comparación con los Exps. 2 y 4. Por lo tanto es esperable que los Exps. 1 y 3 produzcan mayores concentraciones de segmentos rígidos. Los resultados globales finales se detallan en la mitad inferior de la Tabla 2.3.

Las reacciones se llevaron a cabo en un proceso de dos etapas (Figura 2.1) usando el método del prepolímero. Antes de las reacciones, los macrodioles se secaron bajo vacío a 100 °C durante 1 h. Para las Prepolimerizaciones, el PTMO se mezcló con exceso de MDI y se llevó a cabo la reacción a 60 °C durante 2 hs bajo gas inerte (N_2). Posteriormente, se adicionó el THF anhidro y el BD, y se llevó a cabo la segunda etapa (etapa de Finalización) a 60 °C durante 43 hs, hasta conversión total de los grupos isocianato, tal como se verificó por FTIR. Se tomaron muestras durante el proceso de polimerización y se caracterizaron por FTIR, ^1H -RMN y SEC. Debido a las bajas cantidades de reactivos utilizados, se llevaron a cabo dos Prepolimerizaciones en paralelo de cada experimento. A lo largo de una de las reacciones de Prepolimerización se tomaron muestras de aproximadamente 0,5 mL. La etapa de Finalización se continuó sólo en el segundo reactor, y se tomaron muestras de mayor tamaño (aproximadamente 1 mL) debido a la dilución con THF. Para el Exp. 1, los volúmenes de reacción fueron $V_{\text{Prep.}} = 3,49 \text{ mL}$ al inicio de la Prepolimerización y $V_{\text{Fin.}} = 23,1 \text{ mL}$ al inicio de la etapa de Finalización.

Tabla 2.3. Experimentos: Recetas y Mediciones Globales.

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Receta						
[MDI]/[PTMO]/[BD]		1,0/0,3/0,7	1,0/0,7/0,3	1,0/0,3/0,7	1,0/0,7/0,3	1,0/0,5/0,5
Prepolimerización						
MDI	(g)	1,677	1,001	1,677	0,743	1,677
	(mol)	0,00670	0,00400	0,00670	0,00297	0,00670
PTMO ₁ ^a	(g)	2,004	2,792	—	—	3,341
	(mol)	0,00201	0,00280	—	—	0,00335
PTMO ₂ ^b	(g)	—	—	4,069	4,207	—
	(mol)	—	—	0,00201	0,00208	—
Finalización						
BD	(g)	0,423	0,108	0,423	0,080	0,302
	(mol)	0,00469	0,00120	0,00469	0,00089	0,00335
THF	(mL)	20	20	20	20	20
Mediciones al Final de la Prepolimerización ($t_{\text{Prep.}} = 2$ h)						
$n_{\text{-NCO}}$	(mol)	0,00752 ^{c,d}	—	—	—	—
		0,00811 ^{c,e}	—	—	—	—
$n_{\text{-NHCOO-}}$	(mol)	0,00274 ^{c,f}	—	—	—	—
$\bar{M}_{\text{n,P}}$	(g mol ⁻¹)	1700 ^g	5580 ^g	3040 ^g	6950 ^g	2830 ^g
$\bar{M}_{\text{w,P}}$	(g mol ⁻¹)	3690 ^g	13400 ^g	8740 ^g	16500 ^g	6680 ^g
$\bar{M}_{\text{n,G}}$	(g mol ⁻¹)	890 ^g	5580 ^g	1520 ^g	6600 ^g	2050 ^g
		980 ^{c,h}	—	—	—	—
		910 ^{c,i}	—	—	—	—
$\bar{M}_{\text{w,G}}$	(g mol ⁻¹)	3150 ^g	13400	7980	16470	6440
$\omega_{\text{MDI,Prep.}}$	(—)	0,158 ^g	~ 0 ^g	0,090 ^g	0,002 ^g	0,037 ^g
Mediciones al Final de la Etapa de Finalización ($t_{\text{Fin.}} = 43$ h)						
$n_{\text{-NCO}}$	(mol)	~ 0 ^c	—	—	—	—
$n_{\text{-NHCOO-}}$	(mol)	0,0108 ^{c,f}	—	—	—	—
$\bar{M}_{\text{n,P}}$	(g mol ⁻¹)	6840 ^g	12300 ^g	11000 ^g	8150 ^g	9160 ^g
$\bar{M}_{\text{w,P}}$	(g mol ⁻¹)	41500 ^g	52600 ^g	51300 ^g	52500 ^g	46900 ^g

^a Basado en $\bar{M}_{\text{n,PTMO}_1} = 997$ g mol⁻¹ (dato del fabricante).

^b Basado en $\bar{M}_{\text{n,PTMO}_2} = 2024$ g mol⁻¹ (dato del fabricante).

^c Mediante ¹H-NMR.

^d Moles de grupos terminales –NCO estimados mediante el pico *a* y las Ecs. (2.1a) y (2.2).

^e Moles de grupos terminales –NCO estimados mediante el pico *b* y las Ecs. (2.1b) y (2.2).

^f Moles de grupos internos –NHCOO– estimados mediante el pico *f* y las Ecs. (2.3) y (2.4).

^g Mediante SEC.

^h A través del pico *a* y la Ec. (2.7).

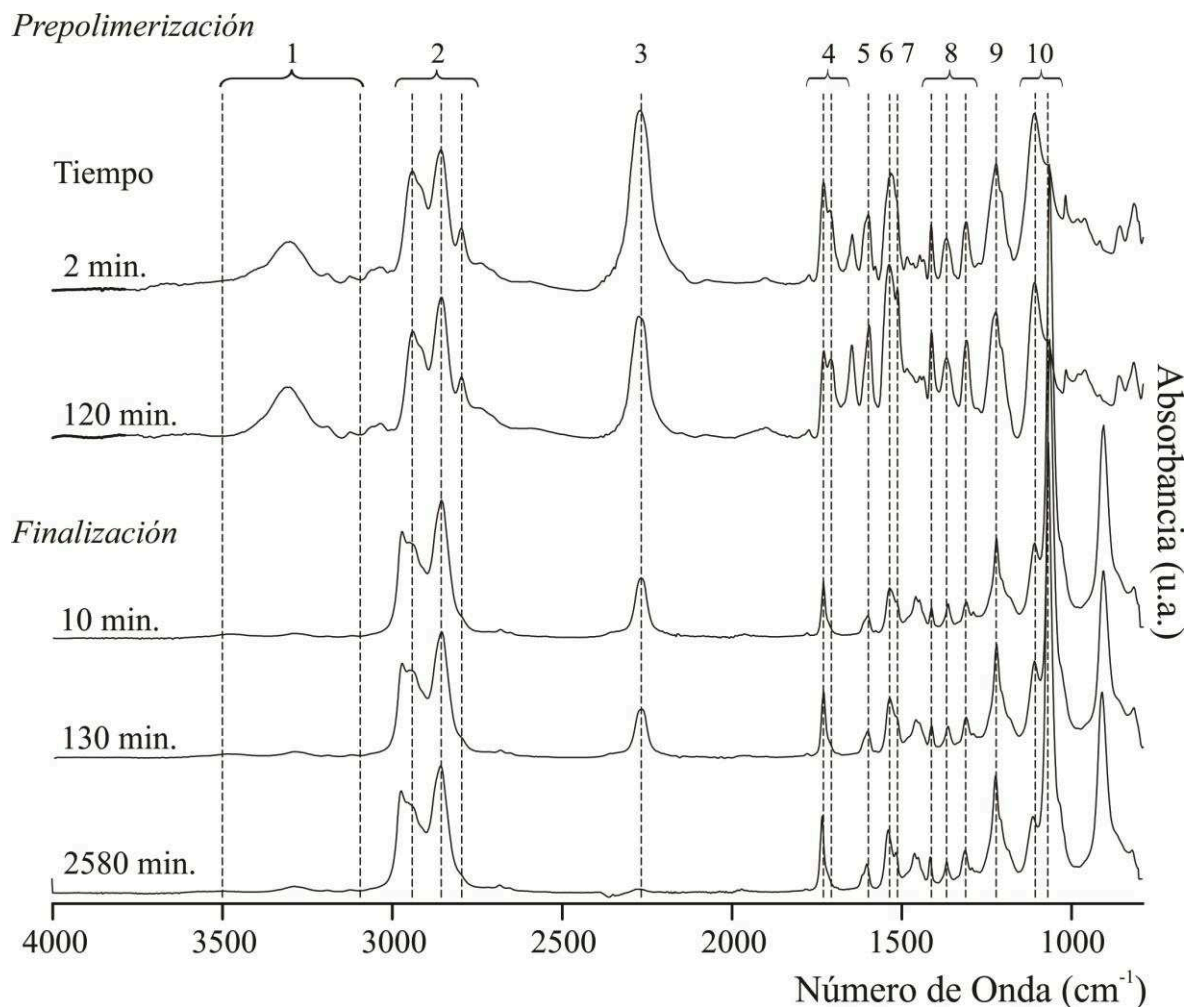
ⁱ A través del pico *b* y la Ec. (2.7).

Para verificar los grupos isocianato sin reaccionar, las muestras para FTIR se congelaron. Las muestras para $^1\text{H-RMN}$ y SEC se derivatizaron con metanol y secaron antes de su utilización. Las derivatizaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, e involucraron la transformación de los grupos isocianato no reaccionados a grupos uretano terminados en metilo ($-\text{NHCOOCH}_3$) (las estructuras moleculares se detallan en la parte superior e inferior de la Figura 2.3). Luego de la derivatización, los solventes (el metanol sin reaccionar y el THF contenido en las muestras de Finalización) se eliminaron bajo vacío a temperatura ambiente.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 MEDICIONES DE FTIR

La Figura 2.2 presenta los espectros de FTIR del Exp. 1 a cinco tiempos de reacción diferentes. La banda de absorción a 2273 cm^{-1} corresponde a los grupos isocianato, y como era de esperar, a medida que transcurre el tiempo de reacción decrece en intensidad hasta la desaparición total al final de la polimerización. Además, se observa la reducción de las bandas a $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ asociadas a los estiramientos de los grupos N-H y $-\text{OH}$.



Pico	[cm^{-1}]	Asignación	Tipo de Vibración
1	3500-3100	-N-H, -O-H	Estiramiento sin y con puentes de H
2	2938, 2853, 2795	-CH ₂ -	Estiramiento asimétrico y simétrico
3	2273	-N=C=O	Estiramiento
4	1727, 1698	-C=O	Estiramiento sin y con puentes de H
5	1596	-C=C-	Vibración de aromáticos
6	1529	-C-N-	Estiramiento (Amida II)
7	1479	-N-H	Flexión
8	1413, 1365, 1307	-CH ₂ -	Flexión
9	1218	-C-N-	Estiramiento (Amida III)
10	1103, 1074	-C-O-C-	Estiramiento

Figura 2.2. Espectros de FTIR del Exp. 1 a cinco tiempos de reacción. Se observa la desaparición de los grupos terminales isocianato al final de la polimerización.

2.3.2 MEDICIONES DE ^1H -RMN

Para el análisis de ^1H -RMN del Exp. 1, se disolvieron aproximadamente 40 mg de las muestras de reacción derivatizadas y secas en 0,6 mL de DMSO deuterado, y se adicionaron aproximadamente 12 mg de estireno como estándar interno. La Figura 2.3 presenta los espectros de ^1H -RMN del Exp. 1 a seis tiempos de reacción, con la correspondiente identificación de las señales. Los picos *a* y *b* permiten estimar de manera independiente el número de grupos terminales metilo generados por la derivatización, mientras que los picos *f* permiten determinar el número de grupos internos uretano.

La cuantificación involucró la determinación de las áreas bajo los picos *a*, *b* y *f*, y bajo los dupletes *s* a 5,80-5,86 ppm correspondientes al estándar interno (Figura 2.3). Los picos *b* y *f* se deconvolucionaron mediante el software provisto por el equipo, y los resultados finales se muestran en la Tabla 2.4. Los procedimientos de cálculo aplicados se detallan en las secciones siguientes.

Tabla 2.4. Mediciones de ^1H -RMN del Exp. 1.

	$g_{\text{Muestra Deriv.}}$ (g)	g_{St} (g)	A_a^a (—)	A_b^b (—)	A_f^c (—)	A_s^d (—)
Tiempo de Prepolimerización (min.)						
0	0,0354	0,0126	3,14	1,00	0,00	1,20
2	0,0443	0,0116	2,83	0,90	0,10	0,77
7	0,0432	0,0102	2,49	0,78	0,21	0,77
15	0,0414	0,0108	2,24	0,72	0,28	0,85
30	0,0478	0,0142	2,19	0,70	0,30	0,99
60	0,0245	0,0149	2,32	0,72	0,28	2,12
120	0,0425	0,0145	2,08	0,75	0,25	1,11
Tiempo de Finalización (min.)						
10	0,0537	0,0141	2,33	0,70	0,29	0,91
130	0,0303	0,0068	1,34	0,47	0,53	0,94
1120	0,0530	0,0119	0,22	0,04	0,96	1,97
1630	0,0393	0,0154	0,02	0,00	1,00	1,67
2580	0,0287	0,0078	0,01	0,00	1,00	0,99

^{a-d} Áreas debajo de los picos *a*, *b* y *f*, y duplete *s*, respectivamente.

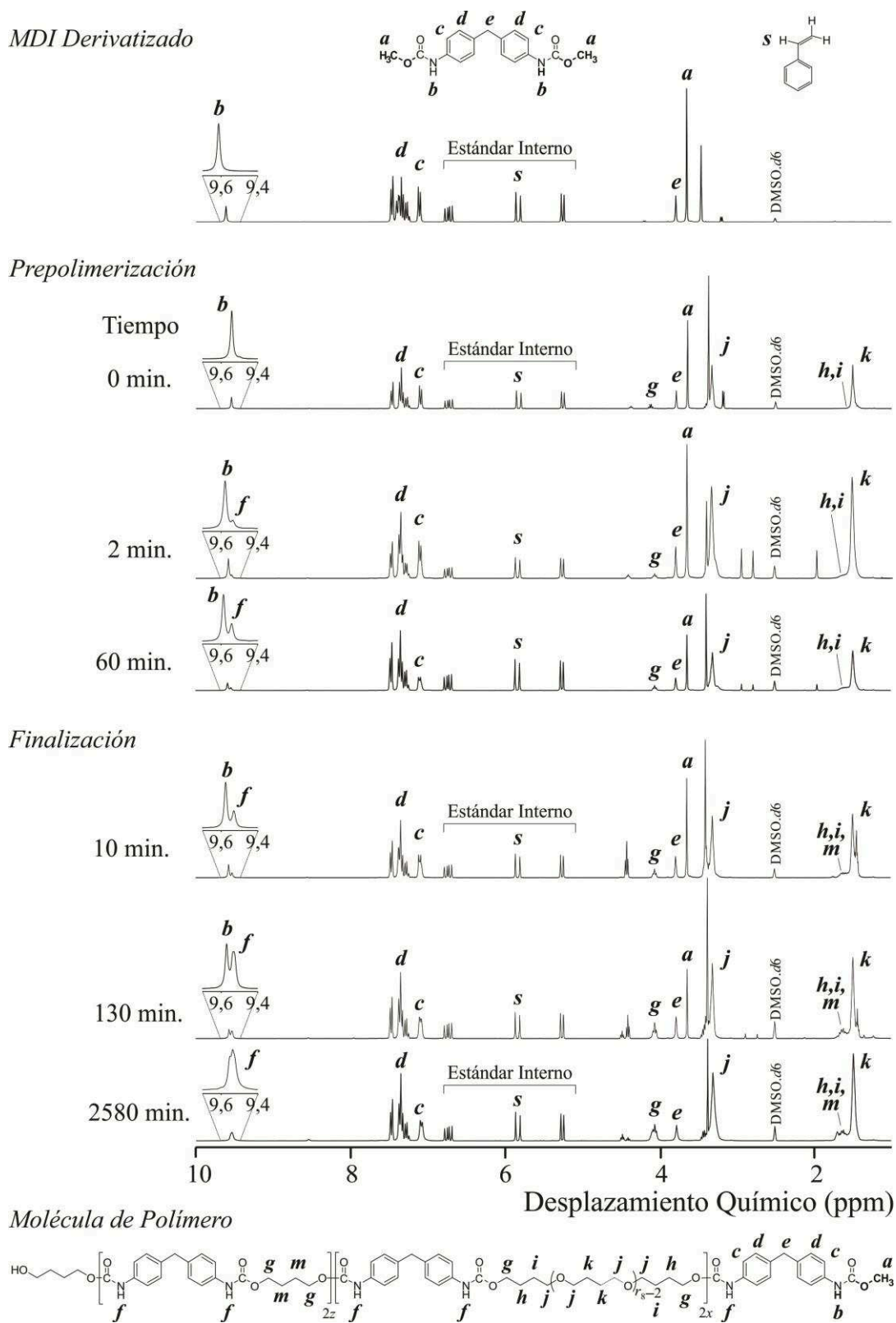


Figura 2.3. Exp. 1: espectros de ^1H -RMN del MDI inicial derivatizado y de las muestras de polímero derivatizadas a varios tiempos de reacción (ver las estructuras moleculares correspondientes con sus protones identificados). La cuantificación involucró a los protones contenidos en: i) grupos terminales metilo (picos *a* y *b*); ii) grupos internos uretano (picos *f*); y iii) duplete *s* a 5,86 y 5,80 ppm del estándar interno (estireno). Los resultados de ^1H -RMN se detallan en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5.

2.3.2.1 CONCENTRACIÓN GLOBAL DE GRUPOS FUNCIONALES

A lo largo de la reacción, los moles totales de grupos terminales metilo en las muestras de $^1\text{H-RMN}$ ($n_{-\text{CH}_3}|_{^1\text{H-RMN}}$) se estimaron independientemente a partir de los picos a y b , mediante:

$$n_{-\text{CH}_3}|_{^1\text{H-RMN}} = n_{\text{St}}|_{^1\text{H-RMN}} \times \frac{(\text{Área bajo el pico } a)/3}{\text{Área bajo el duplete St}} \quad (2.1a)$$

$$n_{-\text{CH}_3}|_{^1\text{H-RMN}} = n_{\text{St}}|_{^1\text{H-RMN}} \times \frac{\text{Área bajo el pico } b}{\text{Área bajo el duplete St}} \quad (2.1b)$$

donde $n_{\text{St}}|_{^1\text{H-RMN}}$ ($\cong 0,012 \text{ mg}/104,15 \text{ g/mol}$) son los moles del estándar interno usados en las muestras de $^1\text{H-RMN}$ (Tabla 2.4). Luego, los moles totales de grupos terminales $-\text{NCO}$ en la mezcla de reacción original ($n_{-\text{NCO}}$) se estimaron a partir de los moles de grupos $-\text{CH}_3$ en las muestras de $^1\text{H-RMN}$ ($n_{-\text{CH}_3}|_{^1\text{H-RMN}}$), a través de:

$$n_{-\text{NCO}} = n_{-\text{CH}_3}|_{^1\text{H-RMN}} \times \frac{g_{\text{Mezcla de Reacción}}}{g_{\text{Muestra Deriv.}}} \quad (2.2)$$

donde $g_{\text{Muestra Deriv.}}$ es la masa de las muestras de $^1\text{H-RMN}$ derivatizadas, y $g_{\text{Mezcla de Reacción}}$ es la masa de reactivos y productos (es decir, sin incluir el solvente agregado en la etapa de Finalización).

Los moles de grupos internos uretano en las muestras de $^1\text{H-RMN}$ ($n_{-\text{NHCOO-}}|_{^1\text{H-RMN}}$) se obtuvieron de:

$$n_{-\text{NHCOO-}}|_{^1\text{H-RMN}} = n_{\text{St}}|_{^1\text{H-RMN}} \times \frac{\text{Área bajo el pico } f}{\text{Área bajo el duplete St}} \quad (2.3)$$

y los moles totales de uretano en la mezcla de reacción ($n_{-\text{NHCOO-}}$) se obtuvieron mediante:

$$n_{-\text{NHCOO-}} = n_{-\text{NHCOO-}}|_{^1\text{H-RMN}} \times \frac{g_{\text{Mezcla de Reacción}}}{g_{\text{Muestra Deriv.}}} \quad (2.4)$$

A lo largo de la Prepolimerización, el número de grupos terminales $-\text{OH}$ ($n_{-\text{OH,Prep.}}$) se estimó a partir de:

$$n_{-\text{OH,Prep.}} = 2 n_{\text{PTMO}}^0 - n_{-\text{NHCOO-},\text{Prep.}} \quad (2.5)$$

donde n_{PTMO}^0 son los moles iniciales de PTMO. La etapa de Finalización se llevó a cabo en

condiciones estequiométricas, y los moles de grupos terminales -OH ($n_{\text{-OH,Fin.}}$) coinciden con los moles de grupos terminales -NCO , es decir:

$$n_{\text{-OH,Fin.}} \cong n_{\text{-NCO,Fin.}} \quad (2.6)$$

La Tabla 2.5 y las Figuras 2.4a y b presentan las estimaciones de $^1\text{H-RMN}$ obtenidas mediante las Ecs. (2.1)-(2.6). Se puede apreciar que los picos a y b proveen estimaciones similares para la disminución de grupos terminales -NCO a lo largo de la reacción, y que dicha reducción corresponde a un aumento equivalente en los grupos internos uretano (Figuras 2.4a y b). Además, se observa que al inicio de cada etapa, las estimaciones de $^1\text{H-RMN}$ de los grupos terminales -NCO se encuentran por debajo de los valores nominales de la receta (Tabla 2.5).

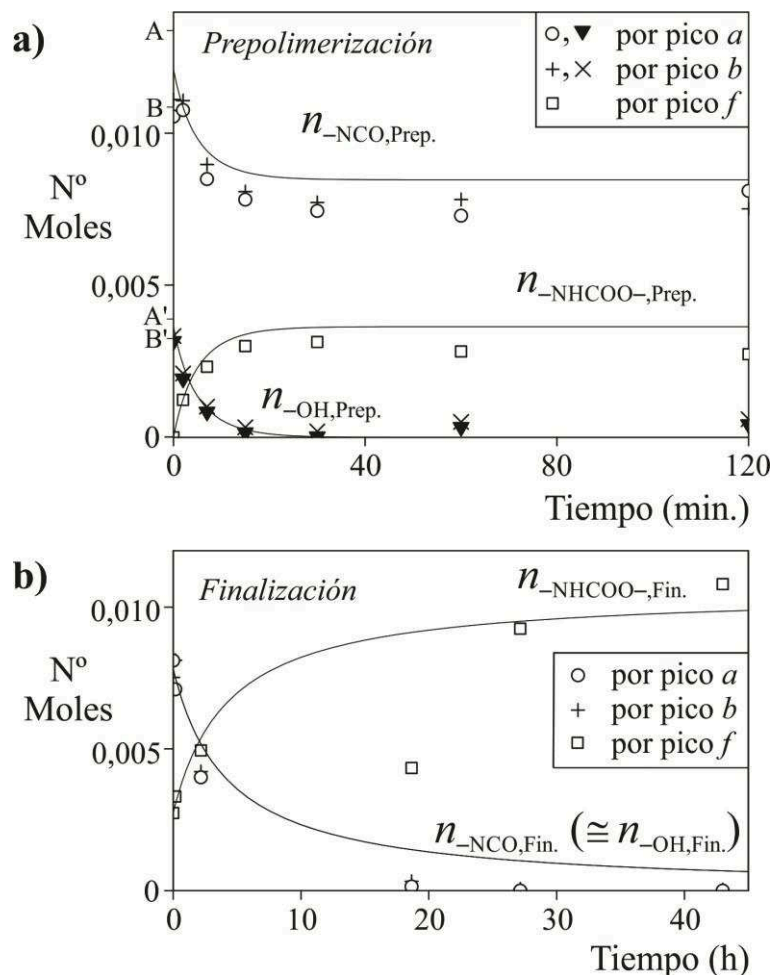


Figura 2.4. Exp. 1: determinaciones del número de moles mediante $^1\text{H-RMN}$ a lo largo de: a) la Prepolimerización; y b) la etapa de Finalización. Las predicciones del modelo se muestran en trazo continuo, y se obtuvieron mediante las Ecs. (2.12) con $k_1 = 0,307 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 0,00839 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es decir, los valores correspondientes de k_1 y k_2 de la Tabla 2.7. Para ajustar la constante cinética de Prepolimerización, se adoptaron 2 pares diferentes de concentraciones iniciales $n_{\text{-NCO}}^0$ y $n_{\text{-OH}}^0$, indicadas en las Figura 2.4a como (A, A') y (B, B').

Tabla 2.5. Exp. 1: Resultados de $^1\text{H-RMN}$ y SEC.

$^1\text{H-RMN}$								SEC				
<i>Prepolimerización</i>												
	Pico <i>f</i>		Pico <i>a</i>		Pico <i>b</i>							
$t_{\text{Prep.}}$ (min.)	$n_{\text{-NHCOO-Prep.}}^{\text{a}}$ (mol)	$n_{\text{-NCO,Prep.}}^{\text{b}}$ (mol)	$p_{\text{Prep.}}^{\text{c}}$ (—)	$\bar{x}_{\text{n,Prep.}}^{\text{d}}$ (—)	$n_{\text{-NCO,Prep.}}^{\text{b}}$ (mol)	$p_{\text{Prep.}}^{\text{c}}$ (—)	$\bar{x}_{\text{n,Prep.}}^{\text{d}}$ (—)	$\bar{M}_{\text{n,P Prep.}}$ (g mol $^{-1}$)	$\bar{M}_{\text{w,P Prep.}}$ (g mol $^{-1}$)	$\omega_{\text{MDI,Prep.}}$ (—)	$\bar{M}_{\text{n,G Prep.}}$ (g mol $^{-1}$)	$\bar{M}_{\text{w,G Prep.}}$ (g mol $^{-1}$)
0	0,00	0,0111	0,00	1,00	0,0106	0,00	1,00	880	1700	0,455	410	1040
2	0,00123	0,0111	0,37	1,19	0,0108	0,39	1,19	1310	2360	0,358	520	1600
7	0,00232	0,00899	0,70	1,46	0,00850	0,73	1,50	1650	3110	0,234	710	2440
15	0,00301	0,00809	0,90	1,71	0,00783	0,95	1,75	1830	3480	0,194	820	2850
30	0,00314	0,00773	0,94	1,79	0,00745	0,99	1,84	1690	3540	0,186	820	2930
60	0,00283	0,00783	0,85	1,68	0,00730	0,89	1,74	1580	3380	0,205	760	2740
120	0,00274	0,00752	0,82	1,67	0,00811	0,86	1,64	1700	3690	0,158	890	3150
<i>Finalización</i>												
	Pico <i>f</i>		Pico <i>a</i>		Pico <i>b</i>							
$t_{\text{Fin.}}$ (min.)	$n_{\text{-NHCOO-}}^{\text{a}}$ (mol)	$n_{\text{-NCO,Fin.}}^{\text{b}}$ (mol)	$p_{\text{Fin.}}^{\text{c}}$ (—)	$\bar{z}_{\text{n,Fin.}}^{\text{f}}$ (—)	$n_{\text{-NCO,Fin.}}^{\text{b}}$ (mol)	$p_{\text{Fin.}}^{\text{c}}$ (—)	$\bar{z}_{\text{n,Fin.}}^{\text{f}}$ (—)	$\bar{M}_{\text{n,P Fin.}}$ (g mol $^{-1}$)	$\bar{M}_{\text{w,P Fin.}}$ (g mol $^{-1}$)	$\omega_{\text{MDI,Fin.}}$ (—)	$\bar{M}_{\text{n,G Fin.}}$ (g mol $^{-1}$)	$\bar{M}_{\text{w,G Fin.}}$ (g mol $^{-1}$)
10	0,00332	0,00813	—	—	0,00710	0,13	1,08	1050	2820	g	g	g
130	0,00494	0,00420	0,44	1,53	0,00400	0,51	1,55	1920	4980	g	g	g
1120	0,00433	0,00329	0,96	5,83	0,000144	0,98	12,04	6870	39100	g	g	g
1630	0,00924	0,00616	0,99	106	0,00	—	—	6580	39000	g	g	g
2580	0,0108	0,00360	1,00	225	0,00	—	—	6840	41500	g	g	g

^a N° de moles de grupos internos uretano estimados a través de la Ec. (2.4). ^b N° de moles de grupos terminales isocianato estimados a través de la Ec. (2.2).

^c Grado de avance estimado a través de las Ecs. (2.5) y (2.8a). ^d Número de unidades estructurales medio en número estimado a través de las Ecs. (2.2), (2.4), (2.5) y (2.9a). ^e Grado de avance estimado a través de las Ecs. (2.2) y (2.8b). ^f Número de unidades estructurales medio en número estimado a través de las Ecs. (2.2), (2.4), (2.6) y (2.9b). ^g Los cromatogramas no proveen información acerca del MDI o BD no reaccionado.

2.3.2.2 MASA MOLAR GLOBAL MEDIA EN NÚMERO AL FINAL DE LA PREPOLIMERIZACIÓN

Al final de la Prepolimerización ($t_{\text{Prep.}} = 120 \text{ min.}$) todo el PTMO ha reaccionado y las moléculas sólo contienen grupos terminales isocianato. Por lo tanto, los moles totales de la reacción son $n_{\text{-NCO,Prep.}}$ y el \bar{M}_n de la mezcla de reacción global es:

$$\bar{M}_{n,G}(t_{\text{Prep.}} = 120 \text{ min.}) = \frac{\text{Masa Total en la Prepolimerización}}{\text{Moles Totales en la Prepolimerización}} = \frac{g_{\text{Prepol.}}}{n_{\text{-NCO,Prep.}}/2} \quad (2.7)$$

donde $g_{\text{Prepol.}}$ es la masa de reactivos y productos en la Prepolimerización. Las estimaciones de $n_{\text{-NCO,Prep.}}$ de los picos a y b se reemplazaron en la Ec. (2.7), y se obtuvieron los siguientes valores globales de \bar{M}_n al final de la Prepolimerización: 980 g mol^{-1} mediante el pico a y 910 g mol^{-1} mediante el pico b (Tabla 2.3).

2.3.2.3 NÚMERO DE UNIDADES ESTRUCTURALES MEDIO EN NÚMERO VS GRADO DE AVANCE

Llámesese $p_{\text{Prep.}}$ y $p_{\text{Fin.}}$ a los grados de avance a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización, respectivamente. Dichas variables se basan en el consumo de los grupos terminales en defecto. Por lo tanto, a lo largo de la Prepolimerización, se tiene:

$$p_{\text{Prep.}} = \frac{n_{\text{-OH,Prep.}}^0 - n_{\text{-OH,Prep.}}}{n_{\text{-OH,Prep.}}^0} \quad (2.8a)$$

donde $n_{\text{-OH,Prep.}}^0$ y $n_{\text{-OH,Prep.}}$ son los moles de grupos hidroxilo iniciales y residuales. A lo largo de la etapa de Finalización, se utilizó la siguiente ecuación:

$$p_{\text{Fin.}} = \frac{n_{\text{-NCO,Fin.}}^0 - n_{\text{-NCO,Fin.}}}{n_{\text{-NCO,Fin.}}^0} \quad (2.8b)$$

donde $n_{\text{-NCO,Fin.}}^0$ y $n_{\text{-NCO,Fin.}}$ son los moles de grupos isocianato iniciales y residuales a lo largo de la etapa de Finalización, respectivamente. Al inicio de la etapa de Finalización, se asumió que los moles de grupos isocianato coinciden con los moles de grupos isocianato al final de la etapa de Prepolimerización; es decir, $[n_{\text{-NCO,Prep.}}(t_{\text{Prep.}} = 120 \text{ min.}) = n_{\text{-NCO,Fin.}}^0]$.

De la Figura 2.1, se estimó el número global de unidades estructurales medio en número generado a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización ($\bar{x}_{n,\text{Prep.}}$ y $\bar{z}_{n,\text{Fin.}}$, respectivamente) a partir de la relación entre el número total de unidades estructurales y el número total de moles. En una molécula de polímero cualquiera, las unidades terminales

contribuyen con una única unidad estructural; y por lo tanto, el número total de unidades estructurales coincide con el número total de moles ($n_{\text{-OH}}/2 + n_{\text{-NCO}}/2$). A lo largo de la Prepolimerización, el número total de unidades estructurales internas está dada por $n_{\text{-NHCOO-},\text{Prep.}}$, y entonces se puede escribir:

$$\bar{x}_{n,\text{Prep.}} = \frac{n_{\text{-NHCOO-},\text{Prep.}} + (n_{\text{-OH},\text{Prep.}}/2) + (n_{\text{-NCO},\text{Prep.}}/2)}{(n_{\text{-OH},\text{Prep.}}/2) + (n_{\text{-NCO},\text{Prep.}}/2)} \quad (2.9a)$$

A lo largo de la etapa de Finalización, los moles de grupos uretano recién generados son los que generan z unidades estructurales internas (Figura 2.1). Por lo tanto, el número total de unidades estructurales internas z está dado por la diferencia entre el número total de grupos uretano ($n_{\text{-NHCOO-}}$) y los grupos uretano generados en la Prepolimerización, es decir, $n_{\text{-NHCOO-}}(t_{\text{Prep.}} = 120 \text{ min.})$. Entonces, se puede escribir:

$$\bar{z}_{n,\text{Fin.}} = \frac{[n_{\text{-NHCOO-}} - n_{\text{-NHCOO-},\text{Prep.}}(t_{\text{Prep.}} = 120 \text{ min.})] + (n_{\text{-OH},\text{Fin.}}/2) + (n_{\text{-NCO},\text{Fin.}}/2)}{(n_{\text{-OH},\text{Fin.}}/2) + (n_{\text{-NCO},\text{Fin.}}/2)} \quad (2.9b)$$

Para el Exp. 1, las Ecs. (2.8a, 2.9a) y (2.8b, 2.9b) permitieron calcular los pares $(p_{\text{Prep.}}, \bar{x}_{n,\text{Prep.}})$ y $(p_{\text{Fin.}}, \bar{z}_{n,\text{Fin.}})$, respectivamente; y los resultados se presentan en la Tabla 2.5 y en la Figura 2.5. Nótese que $\bar{x}_{n,\text{Prep.}} \cong 1,65$ al final de la Prepolimerización, mientras que $\bar{z}_{n,\text{Fin.}} \cong 225$ al final de la etapa de Finalización.

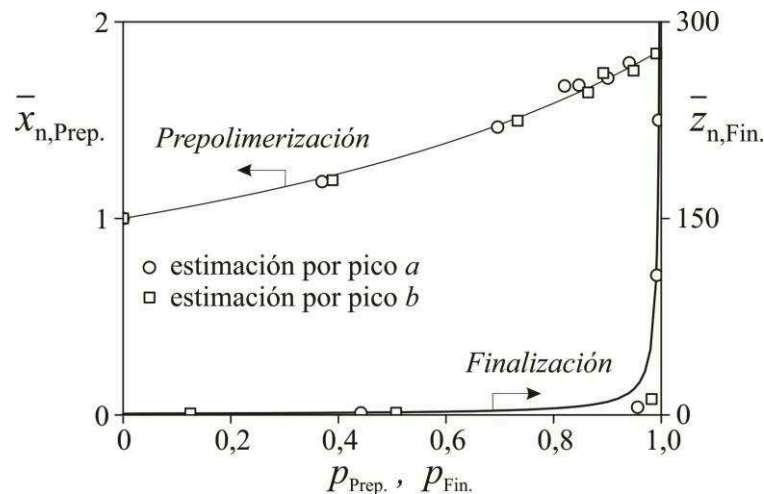


Figura 2.5. Evolución del número de unidades estructurales medio en número con el grado de avance a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización [$\bar{x}_{n,\text{Prep.}}(p_{\text{Prep.}})$ y $\bar{z}_{n,\text{Fin.}}(p_{\text{Fin.}})$, respectivamente]. Para los puntos experimentales fue necesario estimar los grados de avance mediante las Ecs. (2.8a) y (2.8b). Las predicciones del modelo se muestran en trazo continuo, y se obtuvieron directamente a través de la Ec. (2.15a) con $r = 0,3$ para la Prepolimerización, y a través de la Ec. (2.15b) para la etapa de Finalización.

2.3.3 MEDICIONES DE SEC

Las muestras de SEC se prepararon por disolución en THF de las muestras de reacción derivatizadas y secas (0,4 % p/v). Se utilizaron volúmenes de inyección de 50 μ L. Las ganancias del detector de índice de refracción (DR) respecto al MDI y al PTMO se determinaron representando las áreas bajo los cromatogramas correspondientes *vs* las masas inyectadas (Figura 2.6a). De la Figura 2.6a, las ganancias del refractómetro respecto al MDI y al PTMO resultaron $C_{DR,MDI} = 0,00202$ (u. a.) y $C_{DR,PTMO} = 0,00130$ (u. a.), respectivamente. Las masas molares se estimaron a partir de la curva de calibración de la Figura 2.6b. La calibración se obtuvo a partir del ajuste de un polinomio de tercer orden a los cromatogramas de 17 estándares de PPS Polymer Standards Service GmbH; que consistieron en 12 estándares de baja masa molar de polietilenglicol (PEG) y 5 estándares de alta masa molar de polióxido de etileno (PEO). La Figura 2.6c representa los cromatogramas corregidos por línea de base del MDI, PTMO₁ y PTMO₂. Los cromatogramas del MDI exhiben un pequeño pico al tiempo de elución de 18 mL que se debe a la contaminación con su dímero. En la Figura 2.6c, también se presentan las masas molares medias del PTMO₁ y PTMO₂, determinadas por SEC. En la Tabla 2.2 estos valores se comparan con mediciones de titulación indirecta llevadas a cabo por el fabricante y en nuestro laboratorio. Los errores de titulación son producidos por la dilución relativamente alta de los grupos terminales. Los errores en el valor de \bar{M}_n de SEC son causados por: a) falta de estándares de calibración apropiados, y b) contaminación en las masas molares bajas debido a picos del solvente y a otros compuestos de baja masa molar. Las masas de macrodiol inicial (filas superiores de la Tabla 2.3) se basaron en las estimaciones de \bar{M}_n provistas por el fabricante, y los errores en dichas estimaciones afectan directamente la estequiometría de la reacción y las masas molares finales alcanzables.

Para el Exp. 1, la Figura 2.7 presenta los cromatogramas normalizados y corregidos por línea de base a varios tiempos de reacción. Al inicio de la Prepolimerización ($t_{Prep.} = 0$ min.), el cromatograma total fue estimado a partir de la suma de los cromatogramas del MDI y PTMO₁ de la Figura 2.6c, pesados apropiadamente con sus concentraciones másicas y sus correspondientes ganancias del detector, determinadas en la Figura 2.6a. A lo largo de la Prepolimerización, los cromatogramas del polímero (sin el MDI en exceso) se obtuvieron mediante sustracción de los picos del MDI (sombreados en gris) de los cromatogramas totales (Figura 2.7).

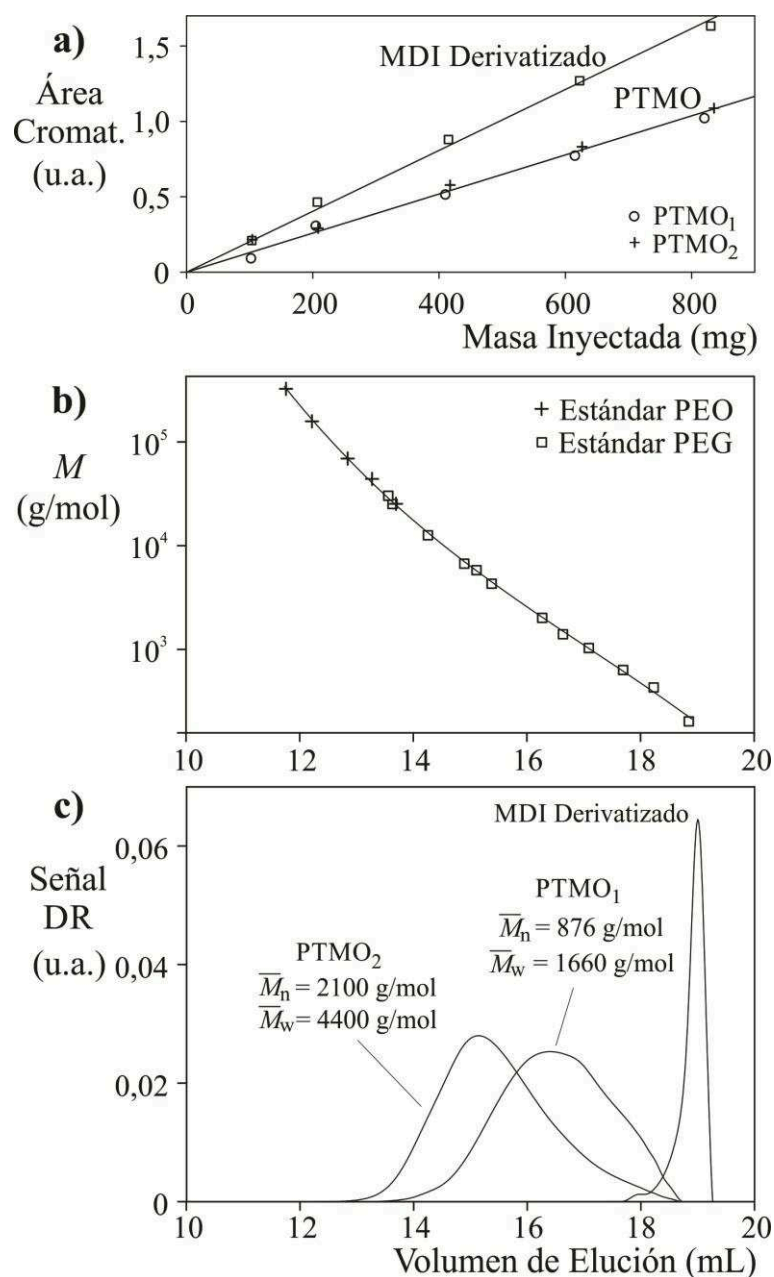


Figura 2.6. Mediciones de SEC de los reactivos iniciales. a) Estimación de las ganancias del refractómetro diferencial (DR) respecto al MDI y PTMO. b) Calibración de masas molares obtenidas a partir de estándares de PEG y PEO a 25 °C en THF. c) Cromatogramas corregidos por línea de base del MDI y prepolímeros iniciales. El cromatograma del MDI sugiere la presencia de un dímero contaminante.

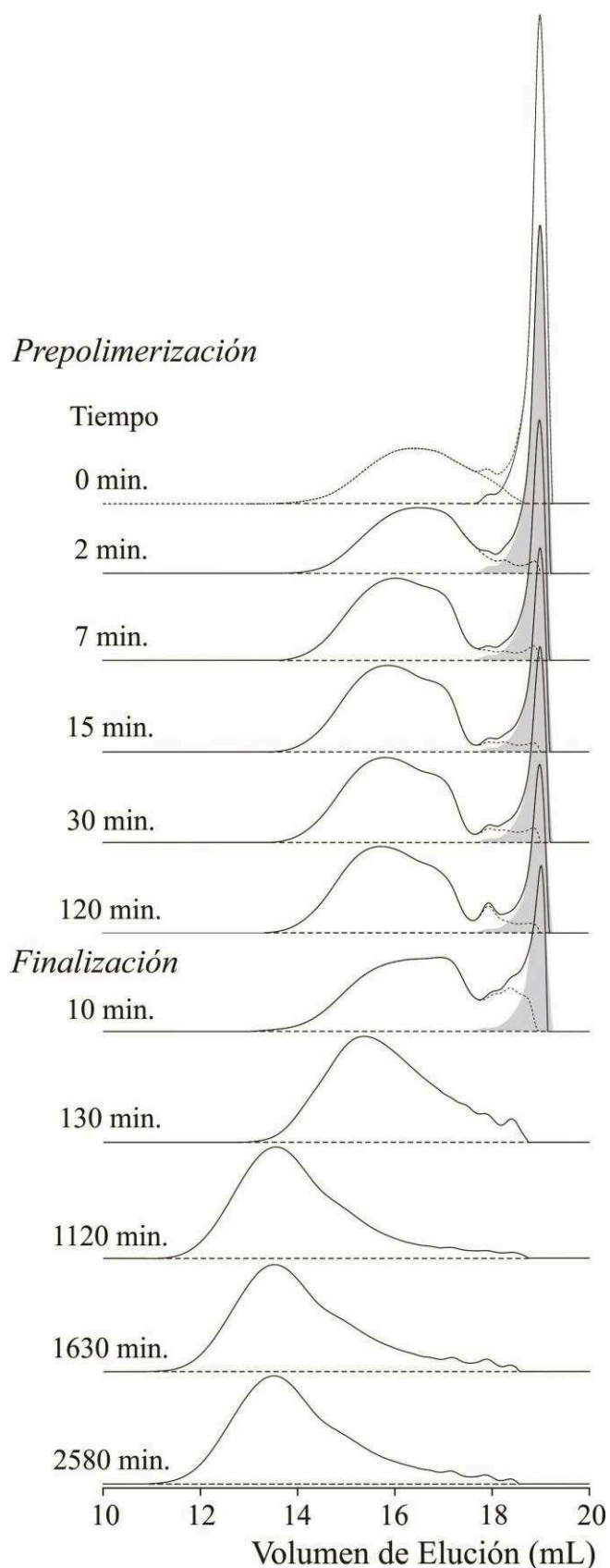


Figura 2.7. Cromatogramas DR normalizados y corregidos por línea de base de las muestras derivatizadas a lo largo de la reacción. El cromatograma total al inicio de la Prepolimerización ($t_{\text{Prep.}} = 0 \text{ min.}$) se estimó mediante la suma de los cromatogramas individuales del PTMO₁ y del MDI, de acuerdo a sus fracciones másicas y a sus ganancias DR (Figura 2.6a).

Los principales resultados de SEC se muestran en la Figura 2.8 y en las Tablas 2.5, 2.6 y 2.7. La Figura 2.8 presenta las DMMs de los polímeros (sin el MDI o BD) al final de cada etapa de reacción. Las Tablas 2.5 y 2.6 presentan: a) las masas molares medias del polímero ($\bar{M}_{n,P}$ y $\bar{M}_{w,P}$) a lo largo de toda la reacción; y b) las siguientes variables a lo largo de la Prepolimerización: la fracción másica del MDI sin reaccionar ($\omega_{MDI,Prep.}$), y los valores globales de masa molar media en número ($\bar{M}_{n,G\ Prep.}$) y en peso ($\bar{M}_{w,G\ Prep.}$). Los valores de $\omega_{MDI,Fin.}$, $\bar{M}_{n,G\ Fin.}$ y $\bar{M}_{w,G\ Fin.}$ no pueden ser estimados a lo largo de la etapa de Finalización porque las muestras de SEC no contienen BD sin reaccionar. A lo largo de la Prepolimerización, los valores de $\omega_{MDI,Prep.}$, $\bar{M}_{n,G\ Prep.}$ y $\bar{M}_{w,G\ Prep.}$ se estimaron mediante:

$$\omega_{MDI,Prep.} = \frac{C_{DR,MDI} \times (\text{Área bajo el pico de MDI})}{C_{DR,MDI} \times (\text{Área bajo el pico de MDI}) + C_{DR,PTMO} \times (\text{Área bajo el pico de polímero})} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{\bar{M}_{n,G\ Prep.}} = \frac{\omega_{MDI,Prep.}}{M_{MDI}} + \frac{(1 - \omega_{MDI,Prep.})}{\bar{M}_{n,P\ Prep.}} \quad (2.11)$$

$$\bar{M}_{w,G\ Prep.} = \omega_{MDI,Prep.} \times M_{MDI} + (1 - \omega_{MDI,Prep.}) \times \bar{M}_{w,P\ Prep.} \quad (2.12)$$

donde $C_{DR,MDI}$ y $C_{DR,PTMO}$ son las ganancias del refractómetro; y $M_{MDI} = 250,25 \text{ g mol}^{-1}$ es la masa molar del MDI.

Considere las masas molares medias al final de las Prepolimerizaciones (Tablas 2.4, 2.6 y 2.7). En el Exp. 1 la masa molar global media en número ($\bar{M}_{n,G}$) se estimó por $^1\text{H-RMN}$ y SEC, y la técnica de $^1\text{H-RMN}$ arrojó un valor mayor que SEC. Las razones posibles para esta diferencia son: a) subestimación de los grupos terminales isocianato mediante $^1\text{H-RMN}$, debido a derivatización incompleta, y/o b) presencia de picos negativos a altos volúmenes de retención en los cromatogramas de SEC, que redujeron el área del pico del MDI.

Se espera que las siguientes condiciones aumenten las masas molares medias del polímero ($\bar{M}_{n,P}$ y $\bar{M}_{w,P}$): a) la utilización de PTMO_2 en vez de PTMO_1 , ya que $\bar{M}_{n,PTMO_2} > \bar{M}_{n,PTMO_1}$, y b) un menor exceso de MDI. Los Exps. 1 y 3 presentaron idénticas recetas y condiciones de reacción excepto por el macrodiol empleado, de manera similar a los Exps. 2 y 4. Esto explica las mayores masas molares del Exp. 3 con respecto al Exp. 1, y del Exp. 4 con respecto al Exp. 2. Además, para el Exp. 2 se empleó un exceso menor de MDI que para el Exp. 1, y similarmente para los Exps. 3 y 4. Esto explica las mayores masas molares del

Exp. 2 con respecto al Exp. 1, y del Exp. 4 con respecto al Exp. 3 (Tablas 2.3, 2.5 y 2.6). Para el Exp. 5 se empleó un exceso menor de MDI que para el Exp. 1 pero mayor que para el Exp. 2, lo que explica las masas molares intermedias del Exp. 5 respecto de los Exps. 1 y 2. Finalmente, nótese que el menor exceso de MDI en los Exps. 2, 4 y 5 también involucró mayores tiempos de reacción que los Exps. 1 y 3 para alcanzar los valores de estado estacionario.

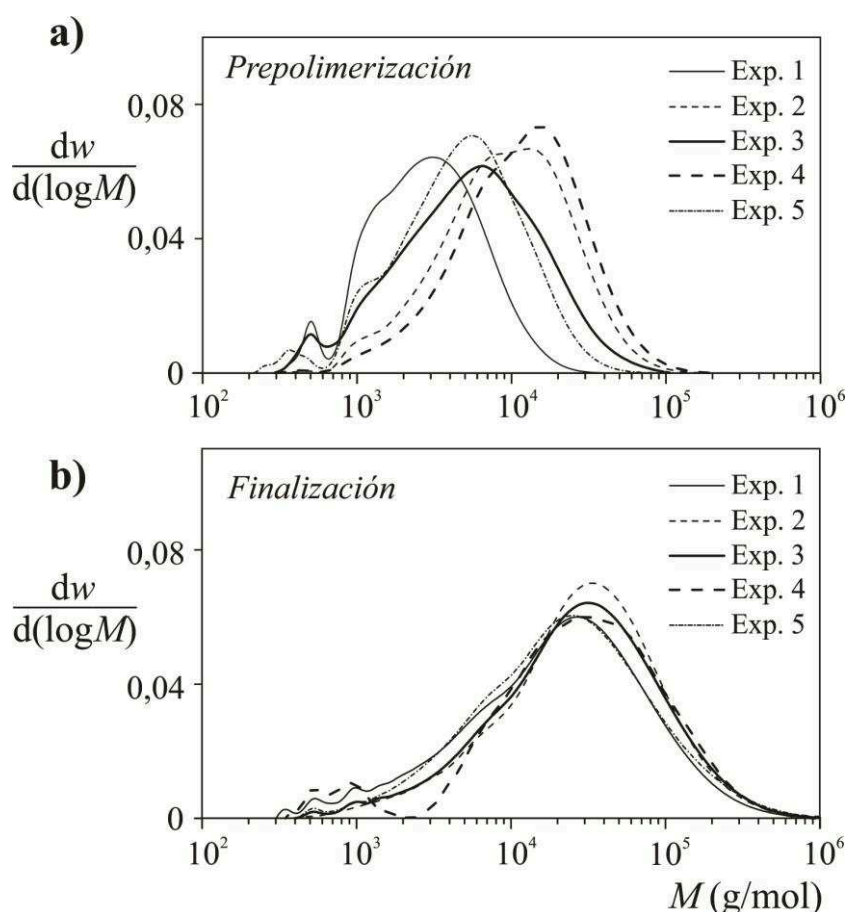


Figura 2.8. DMMs de los Exps. 1-5 al final de la Prepolimerización (Figura 2.8a) y al final de la reacción (Figura 2.8b).

Tabla 2.6. Estimaciones de SEC para los Exps. 2-5. (Para el Exp. 1, los Resultados se Muestran en la Tabla 2.5).

Exp. N°	Tiempo (min.)	$\bar{M}_{n,P}$ (g mol ⁻¹)	$\bar{M}_{w,P}$ (g mol ⁻¹)	ω_{MDI} (—)	$\bar{M}_{n,G}$ (g mol ⁻¹)	$\bar{M}_{w,G}$ (g mol ⁻¹)	
2	Prepolimerización	0	880	1700	0,264	530	1320
		7	2090	4110	0,016	1870	4050
		15	3620	8130	0,001	3570	8120
		30	4470	11100	~ 0	4470	11100
		60	5140	12700	~ 0	5140	12700
		120	5580	13400	~ 0	5580	13400
	Finalización	2580	12300	52600	a	a	a
3	Prepolimerización	0	2100	4400	0,292	660	3190
		7	3160	8060	0,312	680	5620
		15	3860	9800	0,200	1130	7890
		60	3310	10900	0,094	1540	9900
		120	3390	11800	0,090	1590	10700
		Finalización	2580	11000	51300	a	a
4	Prepolimerización	0	2100	4400	0,150	990	3780
		7	2310	6040	0,135	1100	5260
		15	3110	6550	0,119	1320	5800
		30	3220	7430	0,060	1880	7000
		120	6950	16500	0,002	6600	16470
		Finalización	2580	8150	52500	a	a
5	Prepolimerización	0	880	1700	0,334	480	1220
		15	1910	3710	0,100	1150	3360
		30	2620	5340	0,061	1660	5030
		60	2660	6520	0,043	1880	6250
		120	2830	6680	0,037	2050	6440
		Finalización	2580	9160	46900	a	a

^a Los cromatogramas no proveen información de MDI o BD sin reaccionar.

2.3.4 ESTIMACIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS

Se estimaron las constantes cinéticas “efectivas” de las etapas de Prepolimerización y Finalización en base a las mediciones de $^1\text{H-RMN}$ del Exp. 1. Para cada etapa de reacción e independientemente de la estequiometría, se puede escribir el siguiente balance de masa:

$$\frac{dn_{-\text{NCO,Teor.}}(t)}{dt} = -k'_i [n_{-\text{NCO,Teor.}}(t) \times n_{-\text{OH,Teor.}}(t)] \quad \text{con } n_{-\text{NCO,Prep.}}^0 \quad \text{y } n_{-\text{NCO,Fin.}}^0 \quad (2.13a)$$

$$\frac{dn_{-\text{OH,Teor.}}(t)}{dt} = -k'_i [n_{-\text{NCO,Teor.}}(t) \times n_{-\text{OH,Teor.}}(t)] \quad \text{con } n_{-\text{OH,Prep.}}^0 \quad \text{y } n_{-\text{OH,Fin.}}^0 \quad (2.13b)$$

$$\frac{dn_{-\text{NHCOO-,Teor.}}(t)}{dt} = k'_i [n_{-\text{NCO,Teor.}}(t) \times n_{-\text{OH,Teor.}}(t)] \quad \text{con } n_{-\text{NHCOO-,Prep.}}^0 \quad \text{y } n_{-\text{NHCOO-,Fin.}}^0 \quad (2.13c)$$

$$k'_i = \frac{k_i}{V_i} \quad \text{con } V_{\text{Prep.}} \quad \text{y } V_{\text{Fin.}} \quad (2.13d)$$

donde $n_{-\text{NCO,Teor.}}$, $n_{-\text{OH,Teor.}}$, y $n_{-\text{NHCOO-,Teor.}}$ son las predicciones teóricas; V_i es el volumen de reacción, con $V_{\text{Prep.}} = 3,49 \text{ mL}$ o $V_{\text{Fin.}} = 23,1 \text{ mL}$; k'_i es una constante cinética base molar (en $\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), que representa tanto a k'_1 como a k'_2 ; k_i es una constante cinética base concentración molar (en $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que representa a la constante cinética de Prepolimerización (k_1) o a la constante cinética de Finalización (k_2). Las constantes cinéticas se estimaron por comparación entre las predicciones del modelo ($n_{-\text{NCO,Teor.}}$ y $n_{-\text{NHCOO-,Teor.}}$) y sus correspondientes mediciones (Figura 2.4). Más específicamente, k'_1 y k'_2 se ajustaron independientemente mediante el siguiente algoritmo de minimización:

$$\begin{aligned} \min_{(k'_i)} E = & w_1 \frac{1}{N} \sum_1^N \left| \frac{n_{-\text{NCO,pico } a} - n_{-\text{NCO,Teor.}}}{n_{-\text{NCO,pico } a}} \right| + w_2 \frac{1}{N} \sum_1^N \left| \frac{n_{-\text{NCO,pico } b} - n_{-\text{NCO,Teor.}}}{n_{-\text{NCO,pico } b}} \right| + \\ & + w_3 \frac{1}{N} \sum_1^N \left| \frac{n_{-\text{NHCOO-,pico } f} - n_{-\text{NHCOO-,Teor.}}}{n_{-\text{NHCOO-,pico } f}} \right| \\ & \text{con } (w_1 = w_2 = 0,5; w_3 = 1); (N = 5) \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde E es un funcional del error; $n_{-\text{NCO,pico } a}$ y $n_{-\text{NCO,pico } b}$ son los moles de grupos isocianato estimados por $^1\text{H-RMN}$ mediante los picos a y b , respectivamente; $n_{-\text{NHCOO-,pico } f}$ son los moles de grupos uretano estimados mediante el pico f ; $N (=5)$ es el número de mediciones empleadas en cada etapa de reacción; y w_i ($i = 1, 2, 3$) son los factores de peso adoptados.

Las Ecs. (2.13a-c) se integraron mediante un algoritmo explícito de Runge-Kutta. Se emplearon las siguientes condiciones iniciales: a) para la Prepolimerización se utilizaron dos conjuntos de condiciones iniciales: una basada en valores nominales de la receta del Exp. 1, es decir, $n_{-\text{NCO,Prep.}}^0 = 0,0134 \text{ mol}$, $n_{-\text{OH,Prep.}}^0 = 0,00402 \text{ mol}$, y $n_{-\text{NHCOO-,Prep.}}^0 = 0 \text{ mol}$ [ver puntos (A, A') en la Figura 2.4]; y otro basado en las estimaciones de $^1\text{H-RMN}$ del pico *a* [ver valores en la Tabla 2.5 y los puntos (B, B') en la Figura 2.4]; y b) para la etapa de Finalización, sólo se utilizaron las condiciones iniciales basadas en las estimaciones de $^1\text{H-RMN}$ del pico *a* (Tabla 2.5).

Las constantes cinéticas resultantes se presentan en la columna izquierda de la Tabla 2.7, y las predicciones del modelo correspondientes se representan en trazo continuo en las Figuras 2.4a,b. Dependiendo de las condiciones iniciales empleadas se obtuvieron dos estimaciones levemente diferentes para k_1 ; su valor medio se presenta en la Tabla 2.7. Como era de esperar, debido al efecto retardante del THF a lo largo de la etapa de Finalización (Chang y Chen, 1987), la constante cinética de Prepolimerización ($k_1 = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) resultó mayor que la constante cinética de Finalización ($k_2 = 0,000194 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La Tabla 2.7 compara las nuevas constantes cinéticas con los valores reportados en la literatura.

Tabla 2.7. Constantes Cinéticas Ajustadas en esta Tesis a $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y Constantes Cinéticas Reportadas en la Literatura para Reacciones Similares.

		En esta Tesis	Valores de Literatura
<i>Prepolimerización</i>	$k_1 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-4} \text{ }^a$ y $6,17 \times 10^{-5} \text{ }^b$ (Sun y Sung, 1995)
<i>Finalización</i>	$k_2 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1,94 \times 10^{-4}$	$6,55 \times 10^{-5}$ (Majoros et al., 2010)

^a Para conversiones < 50%.

^b Para conversiones > 50%.

La constante cinética de Prepolimerización se compara con los valores reportados por Sun y Sung (1995) para una polimerización en masa similar, llevada a cabo a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ entre MDI y PPG (en lugar de PTMO). Dichos autores asumieron cinética de segundo orden para la reacción, y reportaron dos valores de constantes cinéticas de acuerdo a la conversión. A diferencia de la presente Tesis, Sun y Sung (1995) llevaron a cabo las reacciones sin agitación y en condiciones estequiométricas (en lugar de con exceso de diisocianato).

La constante cinética de Finalización se compara con el valor reportado por Majoros et al. (2010) para una polimerización similar en solución. Dichos autores también llevaron a cabo las reacciones a 60 °C con THF como solvente, pero a partir de diferentes reactivos: PPG en lugar de PTMO, y 2,4- y 2,6-TDI en lugar de MDI. A diferencia de esta Tesis, en Majoros et al. (2010) las reacciones se llevaron a cabo con exceso de TDI, en lugar de en condiciones estequiométricas.

2.3.5 VERIFICACIÓN DE DOS EXPRESIONES CLÁSICAS PROBABILÍSTICAS

Para polímeros lineales obtenidos a partir de comonómeros del tipo AA y BB, Flory (1936, 1953) predijo teóricamente la evolución (con el grado de avance) de la distribución de longitudes de cadena y largos de cadena medios. Los modelos se basaron en las siguientes suposiciones: a) la velocidad de reacción es independiente del largo de cadena, y b) las reacciones intramoleculares y secundarias son despreciables. En esta Tesis se empleó un macrodiol con distribución de masas molares en lugar de un diol de baja masa molar, y debido al tipo de síntesis, se producen dos tipos diferentes de unidades repetitivas a lo largo de la etapa de Finalización (ver Figura 2.1, Sección 2.2).

La Prepolimerización se llevó a cabo en exceso de MDI, y la etapa de Finalización se realizó en condiciones de estequiometría. Por lo tanto, es posible estimar la evolución (con el grado de avance) del número global de unidades estructurales medio en número a lo largo de las etapas de Prepolimerización ($\bar{x}_{n,Prep.}$) y Finalización ($\bar{z}_{n,Fin.}$), a partir de las siguientes expresiones (Flory, 1936, 1953):

$$\bar{x}_{n,Prep.}(p_{Prep.}) = \frac{1+r}{1+r-2r p_{Prep.}} \quad (2.15a)$$

$$\bar{z}_{n,Fin.}(p_{Fin.}) = \frac{1}{1-p_{Fin.}} \quad (2.15b)$$

donde r es la relación entre el número inicial de grupos terminales en defecto y el número inicial de grupos terminales en exceso al inicio de la Prepolimerización.

Para el Exp. 1, $r = 0,3$ (Tabla 2.3), y las Ecs. (2.15) están representadas en trazo continuo en la Figura 2.5. A lo largo de la Prepolimerización, se observa una excelente concordancia; mientras que se observan importantes errores a lo largo de la etapa de Finalización (Figura 2.5). Esto parece razonable, teniendo en cuenta que las estimaciones experimentales se basaron en el análisis de los grupos terminales, y dichas concentraciones decaen drásticamente cuando el grado de avance se acerca a la unidad. Además, la estimación

de $\bar{z}_{n,Fin.}$ está más sujeta a errores que $\bar{x}_{n,Prep.}$, debido a que se basa en la diferencia entre moles de grupos uretano [comparar Ecs. (2.9)]. Finalmente, $\bar{x}_{n,Prep.}$ o $\bar{z}_{n,Fin.}$ no pueden ser utilizados para estimar las correspondientes masas molares globales medias en peso. Esto se debe a que $\bar{x}_{n,Prep.}$ incluye la DMM del PTMO inicial, y $\bar{z}_{n,Fin.}$ no contiene información de las concentraciones de los dos tipos diferentes de unidades estructurales (segmentos blandos y duros). Por otro lado, estos resultados no pueden ser interpretados en términos de la constante cinética, ya que la variable independiente es el grado de avance en lugar del tiempo de reacción.

2.4 CONCLUSIONES

Este Capítulo resalta las dificultades en la cuantificación de la síntesis de poliuretanos lineales. Las dificultades se presentaron a partir de las incertidumbres en la calidad de los reactivos, en las recetas de reacción, en los mecanismos de reacción adoptados, y en las mediciones. A su vez, todos estos errores afectan las constantes cinéticas estimadas.

Con respecto a la calidad de los reactivos: 1) no todas las moléculas de macrodiol son necesariamente lineales y/o contienen grupos reactivos hidroxilo en sus extremos de cadena; y 2) el MDI consistió de una mezcla de diferentes isómeros y dímeros. Con respecto a los problemas en la receta, las masas de macrodiol se estimaron a partir de los valores de \bar{M}_n provistos por el fabricante, mientras que en esta Tesis se estimaron diferentes valores (Tabla 2.2, Sección 2). Con respecto al mecanismo de polimerización, se despreciaron las reacciones intramoleculares, secundarias, y autocatalíticas. En realidad: a) las reacciones intramoleculares son conocidas por disminuir el valor de \bar{M}_n del polímero final y por aumentar la dispersidad de masa molar (Flory, 1956); b) las reacciones secundarias pueden reducir la concentración total de grupos isocianato; y c) las reacciones autocatalíticas pueden aumentar la velocidad de reacción global. Con respecto a los errores de medición, se observó lo siguiente: 1) mediante SEC se introducen grandes errores en las estimaciones de \bar{M}_n , debido a la presencia de contaminantes de baja masa molar y/o a comonómeros no reaccionados; y 2) mediante $^1\text{H-RMN}$, los sesgos en la determinación de la concentración (de grupos terminales e internos) afectaron directamente a las constantes cinéticas y a las estimaciones del grado de avance y del número de unidades estructurales medio en número. Desafortunadamente, los grupos hidroxilo no reaccionados no se pudieron medir, y se estimaron indirectamente a partir de las Ecs. (2.5) y (2.6). A altas conversiones de la etapa de Finalización, se esperaron grandes errores debidos a: a) la alta dilución de los grupos terminales isocianato; y b) la ausencia de condiciones verdaderamente estequiométricas, tal como las requeridas por la Ec. (2.6).

Finalmente, el número de unidades estructurales medio en número ($\bar{z}_{n,Fin.}$) se estimó de una diferencia entre el número total de grupos uretano y los grupos uretano al final de la Prepolimerización [Ec. (2.9b)]. Estos últimos errores explicaron las diferencias relativamente grandes que se observaron en la Figura 2.5 a altos grados de avance de la etapa de Finalización con respecto a las predicciones teóricas de las Ecs. (2.15).

Las constantes cinéticas estimadas en este Capítulo (Tabla 2.7, Sección 2.3) se calcularon a partir de las mediciones de $^1\text{H-RMN}$ del Exp. 1, y por lo tanto se vieron afectadas por varias de las fuentes de error mencionadas anteriormente. Dichas estimaciones también se vieron afectadas por errores en las concentraciones iniciales de grupos reactivos, donde se observó una diferencia de aproximadamente 17% entre los valores nominales de la receta y las mediciones de $^1\text{H-RMN}$ (Tabla 2.3, Sección 2.3). Todas las razones mencionadas anteriormente explicaron las dificultades en la cuantificación del efecto de las diferentes fuentes de error sobre las constantes cinéticas estimadas. Además, explicaron las diferencias relativamente grandes entre las nuevas constantes cinéticas estimadas y los valores de la literatura para sistemas de reacción similares (Tabla 2.7).

La información de DMMs y sus medias en peso obtenidas por SEC no se puede utilizar para ajustar constantes cinéticas utilizando modelos simples, tales como los de las Ecs. (2.13). En los Capítulos 3 y 4 se presentan tres nuevos modelos de polimerización que predicen la evolución temporal de las DMMs y sus valores medios a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización.

CAPÍTULO 3:

MODELADO MATEMÁTICO DE LA ETAPA DE PREPOLIMERIZACIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

La síntesis de los STPUs es aún un tema de controversia debido a la complejidad introducida por: i) la presencia de reacciones intramoleculares o secundarias (Dusek et al., 1990; Król et al., 1992; Heintz et al., 2003; Ketata et al., 2004); ii) el uso de macrodioles (Polo et al., 2017); iii) el empleo de diisocianatos asimétricos (Kothandaraman y Nasar, 1994; Rochery et al., 2000; Grepinet et al., 2000, 2001); iv) el efecto del largo de cadena en la velocidad de reacción (Król, 1995); v) la influencia del solvente en la velocidad de reacción (Chang y Chen, 1987; Yang et al., 2012; Monaghan y Pethrick; 2012); y vi) la presencia de heterogeneidades en el sistema (Castro et al., 1981; Hager et al., 1981; Camargo et al., 1985; Xu et al., 1983; Chen et al., 1983). Las reacciones intramoleculares (que producen ciclos moleculares) y las reacciones secundarias (que producen entrecruzamientos alofanatos o biuret) tienden a ensanchar la DMM con respecto al mecanismo básico de reacciones por pasos, y su presencia depende de la temperatura y naturaleza de los reactivos (Król et al., 1992; Heintz et al., 2003). La utilización de macrodioles polidispersos en vez de dioles de baja masa molar trae complicaciones para lograr relaciones estequiométricas de grupos reactivos (Polo et al., 2017). Los diisocianatos asimétricos pueden exhibir efectos de sustitución y/o diferentes reactividades en sus grupos funcionales. Así, para reacciones entre 2,4- y 2,6-TDI y PPG, Grepinet et al. (2001) propusieron un mecanismo cinético con seis constantes cinéticas diferentes; y concluyeron que el 2,4-TDI es 3 veces más reactivo que el 2,6-TDI, mientras que los grupos isocianato en la posición *para* del 2,4-TDI son 6 veces más reactivos que los grupos *orto*. Por el contrario, para reacciones entre MDI y 1-butanol (o 1-hexanol) llevadas a cabo en ciclohexano y en masa, Sun y Sung (1990) y Eceiza et al. (2005) reportaron idénticas reactividades para los dos grupos isocianato del MDI. Respecto al efecto del largo de cadena, Król (1995) asumió una variación de la velocidad de reacción con la masa molar, basada en una

teoría de colisión y en reacciones modelos entre isocianatos aromáticos/alifáticos y alcoholes o hidroxietéres. Respecto a los efectos del solvente, Chang y Chen (1987) propusieron un mecanismo de par iónico, donde primero el grupo hidroxilo forma un complejo de puentes de hidrógeno con el isocianato, y luego un solvente aprótico solvata los hidrógenos activos en el complejo y genera un par iónico que facilita la formación del grupo uretano. La capacidad de donar electrones del solvente puede aumentar o disminuir la velocidad de reacción (Chang y Chen, 1987). Con respecto a las heterogeneidades de reacción, varios artículos han reportado separaciones de fases prematuras en la síntesis de PUs (Castro et al., 1981; Hager et al., 1981; Camargo et al., 1985; Xu et al., 1983; Chen et al., 1983). Para reacciones en masa y en una etapa entre MDI, PPO-PEO diol y BD, y a partir de mediciones de viscosidad y turbidez, Castro et al. (1981) concluyeron que las separaciones de fases ocurren cuando las secuencias de segmentos rígidos generadas a partir de MDI y BD alcanzan un largo de cadena medio igual o mayor a 1,3. Mediciones subsecuentes por Hager et al. (1981) (empleando DSC) y por Camargo et al. (1985) (empleando FTIR) confirmaron separaciones de fases prematuras en los mismos sistemas de reacción, posiblemente causadas por la segregación de los segmentos rígidos de mayor longitud. La segregación ocurre porque los segmentos rígidos se vuelven cada vez más incompatibles con los segmentos flexibles, o debido a que los segmentos rígidos tienden a cristalizar (Castro et al., 1981; Hager et al., 1981; Camargo et al., 1985). Similarmente, Xu et al. (1983) y Chen et al. (1983) hicieron un gran aporte de las separaciones de fases macroscópicas en reacciones en masa y en dos etapas entre 2,4- o 2,6- TDI, HTPB y BD. Cuando el BD se agregó en la etapa de Finalización, se observó que inmediatamente se produjo una nueva fase. Debido a que este comportamiento ocurrió con segmentos rígidos cristalizables y no cristalizables, dichos autores concluyeron que la causa de las separaciones de fases era por la incompatibilidad de reactivos más que por la cristalización (Xu et al., 1983; Chen et al., 1983). Además, los polímeros finales exhibieron distribuciones bimodales en sus secuencias de segmentos rígidos y DMMs anchas. Esto sugiere una mezcla de materiales ricos en segmentos rígidos y ricos en segmentos flexibles; con la fase rica en segmentos rígidos producida por la difusión del diisocianato en las gotas de BD (Xu et al., 1983; Chen et al., 1983). Para la reacción en masa de MDI, PEO-PEG y BD en una etapa, Xu et al. (1983) y Chen et al. (1983) observaron también que las separaciones de fases macroscópicas no ocurrían inmediatamente después de la adición de BD, sino a un tiempo posterior [en concordancia con Castro et al. (1981), Hager et al. (1981) y Camargo et al. (1985)].

El modelado matemático de las polimerizaciones por pasos ha sido un área de investigación durante varias décadas (Flory, 1936, 1953; Nanda y Jain, 1968; Miller y Macosko, 1978, 1980; Gupta et al., 1979; Gupta y Kumar, 1987; Sarmoria et al., 1990; Kuchanov et al., 2004; Odian, 2004; Rui et al., 2005; Seavey y Liu, 2008; Choi y McAuley, 2008; Zhu y Hamielec, 2012; Elizalde et al., 2013).

Los modelos desarrollados se pueden subdividir en: i) estocásticos (Flory, 1936, 1953; Nanda y Jain, 1968; Miller y Macosko, 1978, 1980; Gupta et al., 1979; Gupta y Kumar, 1987; Sarmoria et al., 1990; Kuchanov et al., 2004; Odian, 2004; Rui et al., 2005; Seavey y Liu, 2008; Choi y McAuley, 2008; Zhu y Hamielec, 2012; Elizalde et al., 2013) y ii) determinísticos (Gupta y Kumar, 1987; Odian, 2004; Costa y Bachmann, 2005; Seavey y Liu, 2008; Choi y McAuley, 2008; Zhu y Hamielec, 2012; Elizalde et al., 2013). Los modelos estocásticos se representan típicamente por ecuaciones algebraicas, y predicen la evolución de la DMM a lo largo del grado de avance. Los modelos determinísticos requieren como dato la constante cinética y se representan típicamente por un conjunto de ecuaciones diferenciales, siendo la variable independiente el tiempo. Debido a la falta de facilidades computacionales, los primeros modelos matemáticos fueron todos estocásticos (Flory, 1936, 1953), y adoptaron las siguientes hipótesis “clásicas” (de reactividades equivalentes) (Flory, 1936, 1953; Gupta y Kumar, 1979; Kuchanov et al., 2004; Odian, 2004; Rui et al., 2005; Choi y McAuley, 2008; Zhu y Hamielec, 2012; Elizalde et al., 2013): i) las reacciones intramoleculares o secundarias son despreciables; ii) la velocidad de reacción es independiente del largo de cadena; y iii) la polimerización es homogénea. Cuando dichas hipótesis se aplican a polimerizaciones estándares del tipo AA + BB llevadas a cabo a altas conversiones, se observa lo siguiente: a) bajo condiciones estequiométricas la DMM tiende a la distribución “más probable” (o de Schulz-Flory) y la dispersidad de masas molares (\bar{M}_w/\bar{M}_n) tiende a 2 (Flory, 1936); y b) bajo condiciones no estequiométricas, se obtienen menores masas molares y dispersidades. En publicaciones posteriores se han extendido estas hipótesis. Por ejemplo, Nanda y Jain (1968) adoptaron una dependencia lineal entre la constante cinética y el largo de cadena, y mostraron que la dispersidad de masas molares es menor a 2 cuando la reactividad disminuye con el largo de cadena, o mayor a 2 cuando aumenta.

La Tabla 3.1 compara los modelos matemáticos publicados para la síntesis de STPUs cuyos objetivos fueron predecir DMMs y/o sus medias. Los modelos se clasifican en 2 grupos principales, de acuerdo a su enfoque sobre la síntesis de oligómeros (Gandhi y Babu, 1979, 1980; Król y Gawdzik, 1995; Król, 1996, 1998; Król et al., 1999; Grepinet et al., 2001) o de altos polímeros (Case, 1958; Peebles, 1974, 1976; Lopez-Serrano, 1980; Johnson y O’Driscoll,

1984; Speckhard et al., 1986, 1987; Miller et al., 1986, 1987; Shiau, 2001). La razón para dicha clasificación es el gran aumento en el número de especies moleculares diferentes en los altos polímeros. El proceso típico en dos etapas, es decir, una Prepolimerización no estequiométrica seguida de una etapa de Finalización estequiométrica, se representan en la Tabla 3.1 [recetas ii) y iii), respectivamente].

Las hipótesis “clásicas” se modificaron, ya sea: i) imponiendo diferentes reactividades para los dos grupos –NCO del diisocianato (Peebles, 1974, 1976; Gandhi y Babu, 1979, 1980; Johnson y O’Driscoll, 1984; Speckhard et al., 1986; Król, 1998; Król et al., 1999; Grepinet et al., 2001); ii) imponiendo diferentes reactividades para los grupos –OH del macrodiol con respecto a los grupos –OH del extensor de cadena (Lopez-Serrano et al., 1980; Johnson y O’Driscoll, 1984; Miller et al., 1987; Speckhard et al., 1987); iii) simulando una heterogeneidad del sistema (Miller et al., 1986, 1987; Speckhard et al., 1987); y iv) imponiendo una velocidad de reacción dependiente de la longitud de cadena (Król, 1996). Excepto por este último punto, las otras extensiones de las hipótesis clásicas tienden a ensanchar la DMM; y se han propuesto varias soluciones para simular dichos ensanchamientos (Gandhi y Babu, 1979, 1980; Lopez-Serrano et al., 1980; Miller et al., 1986, 1987; Speckhard et al., 1987). Por ejemplo, Gandhi y Babu (1979) modelaron la reacción de un diisocianato simétrico, asumiendo diferentes reactividades para los grupos –NCO del monómero con respecto a los grupos –NCO de los oligómeros crecientes. Similarmente, para polimerizaciones entre un monómero asimétrico y sus productos inducidos, Gandhi y Babu (1980) adoptaron un mecanismo de reacción con cuatro constantes cinéticas diferentes. Luego, Lopez-Serrano et al. (1984) asumieron diferentes constantes cinéticas para los grupos –OH del macrodiol con respecto a los grupos –OH en el extensor de cadena. Finalmente, para la síntesis en una etapa de altos polímeros, Miller et al. (1986, 1987) y Speckhard et al. (1987) simularon la reacción heterogénea mediante una polimerización equivalente en dos fases (una rica en macrodiol y otra rica en diisocianato), donde se asume que cada fase tiene una concentración inicial diferente de macrodiol, diisocianato y extensor de cadena, y que la mezcla total se obtiene por adición de ambas fases (Miller et al., 1986, 1987; Speckhard et al., 1987).

Tabla 3.1. Principales Características de los Modelos Matemáticos Publicados para la Síntesis de Poliuretanos Lineales.

		Gandhi y Babu (1979)	Gandhi y Babu (1980)	Król y Gawzdzik (1995)	Król (1996)	Król (1998)	Król et al. (1999)	Grepinet et al. (2001)	Case (1958)	Peebles (1974)	Peebles (1976)	Lopez-Serrano et al. (1980)	Johnson y O'Driscoll (1984)	Speckhard et al. (1986)	Miller et al. (1986)	Miller et al. (1987)	Speckhard et al. (1987)	Shiau (2001)	Capítulo 2**	Capítulo 3**	Capítulo 4**	
Síntesis de:	i) Oligómeros (Reacción en Una Etapa Estequiométrica a Bajas Conversiones)	X ^a	X ^a	X ^b	X ^b	X ^b	X ^b															
	ii) Oligómeros (Prepolimerización No Estequiométrica a Altas Conversiones)	X ^a	X ^a					X ^c												X ^g	X ^g	
	iii) Altos Polímeros (Etapa de Finalización Estequiométrica a Altas Conversiones)									X ^e	X ^e			X ^e						X ^h	X ^h	
	iv) Altos Polímeros (Reacción en Una Etapa Estequiométrica a Altas Conversiones)								X ^d			X ^d	X ^d	X ^d	X ^d	X ^d	X ^f	X ^d				
Tipo de Modelo	Estocástico	X	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				
	Determinístico			X	X	X	X												X	X	X	
Hipótesis del Modelo	“Clásicas” de Reactividades Equivalentes			X					X	X			X	X	X			X	X	X	X	
	Diferentes Reactividades para los Grupos –NCO en el Diisocianato	X	X				X	X	X	X	X		X	X								
	Diferentes Reactividades para los Grupos –OH en el Macrodiol y en el Extensor de Cadena											X	X			X	X					
	Velocidad de Reacción Dependiente de la Masa Molar				X																	
Fases de Reacción	Una Fase Homogénea	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					X	X	X	X	
	Dos Fases (con Cada Fase Homogénea)														X	X	X				X	
Predicciones del Modelo	Concentración de Grupos Terminales e Internos							X											X*	X*	X*	
	Número de Unidades Estructurales Medio en Número									X	X	X	X						X*	X*	X*	
	Distribución de Longitudes de Cadena								X				X							X	X	
	Masa Molar Media en Número	X	X	X*	X*	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X*	X		X*	X*	
	Distribución de Masas Molares y/o Masa Molar Media en Peso	X	X	X*	X*	X*	X*	X*						X	X	X	X*	X		X*	X*	
	Distribución de Composición Química													X	X	X					X	X
	Distribución de Secuencias de Segmentos Rígidos										X					X						

^a Diisocianato genérico + diol de baja masa molar. ^b 2,4-TDI y BD. ^c 2,4-TDI, 2,6-TDI y PPG. ^d Diisocianato genérico + macrodiol + extensor de cadena. ^e Adición de un extensor de cadena genérico al producto de una Prepolimerización no estequiométrica entre un diisocianato y un macrodiol. ^f 2,4-TDI o 2,6-TDI, HTPB y BD. ^g MDI y PTMO. ^h Adición de BD al producto de una Prepolimerización no estequiométrica entre MDI y PTMO. * Verificado con datos experimentales. ** Las contribuciones de esta Tesis se listan en las últimas tres columnas.

Los modelos determinísticos desarrollados en este Capítulo simulan las DMMs de oligómeros de masa molar relativamente baja obtenidos en Prepolimerizaciones no estequiométricas, y se comparan a los modelos matemáticos reportados por Gandhi y Babu (1979, 1980), Król y Gawdzik (1995), Król (1996, 1998), Król et al. (1999) y Grepinet et al. (2001) (Tabla 3.1). Gandhi y Babu (1979) investigaron la cinética de una polimerización por pasos de un comonomero con grupos funcionales de diferente reactividad, y calcularon la dispersidad de masas molares a lo largo de la conversión y en función de la estequiometría inicial. Luego, Gandhi y Babu (1980) investigaron la cinética de una polimerización por pasos entre un comonomero simétrico y un comonomero difuncional con reactividades diferentes causadas por asimetrías directas y/o inducidas. Empleando los modelos de Gandhi y Babu (1979, 1980), Grepinet et al. (2001) simulaban una polimerización en masa no estequiométrica entre PPG y una mezcla de 2,4-TDI asimétrico y 2,6-TDI, y estimaron la concentración másica de los oligómeros con 1 y 2 secuencias de PPG por cadena, pero sin estimar la DMM. Finalmente, los modelos de Król y colaboradores (1995, 1996, 1998, 1999) estimaron las DMMs de los oligómeros obtenidos a bajas conversiones en reacciones estequiométricas entre 2,4-TDI y BD, pero sin incluir macrodioles.

En el Capítulo 2 se llevaron a cabo cinco polimerizaciones a 60 °C entre MDI, dos macrodioles (PTMO) diferentes y BD. Las Prepolimerizaciones fueron en masa y las etapas de Finalización fueron en solución de THF. Al final de las Prepolimerizaciones, las mezclas de reacción sólo contenían MDI sin reaccionar y una distribución de oligómeros con 2 grupos isocianato terminales. Las etapas de Finalización se iniciaron luego de la adición del extensor de cadena en relaciones globales estequiométricas. Para el Exp. 1, las mediciones de ¹H-RMN se utilizaron para estimar el número de moles de grupos isocianato sin reaccionar y de grupos uretano generados a lo largo de las etapas de Prepolimerización y Finalización; y permitieron ajustar las constantes cinéticas de cada etapa. Sin embargo, dichos ajustes no incluyeron las mediciones de DMMs determinadas por SEC.

El objetivo del presente Capítulo es desarrollar nuevos modelos matemáticos que simulan la etapa de Prepolimerización, en particular, la evolución de las DMMs considerando todas las especies moleculares presentes en la mezcla de reacción. Más específicamente, se llevaron a cabo las siguientes tareas:

- a) Predicción de variables globales a partir de un modelo básico.
- b) Desarrollo del modelo de una fase (u homogéneo) y predicción de variables globales y DMMs.

c) Desarrollo del modelo de dos fases (o heterogéneo) y predicción de variables globales y DMMs.

d) Ajuste de la constante cinética de Prepolimerización k_1 , en base a las mediciones de $^1\text{H-RMN}$ y SEC.

Los resultados de este Capítulo fueron enviados a *Journal of Applied Polymer Science*, ref.: app.20180495.

3.2 CONSIDERACIONES GENERALES

3.2.1 ESQUEMA DE REACCIÓN, NOMENCLATURA Y VARIABLES GLOBALES

La Tabla 3.2 presenta el esquema de Prepolimerización y la nomenclatura empleada. A lo largo de la reacción, las especies poliméricas exhiben las tres combinaciones de grupos terminales, pero al final de la reacción, la mezcla sólo contiene oligómeros con dos grupos terminales isocianato y MDI sin reaccionar. Los símbolos a continuación describen cualquier tipo de especie polimérica contenida en la mezcla de reacción:

$$P_{x,R}^{AA}, P_{x,R}^{BA} \text{ y } P_{x,R}^{BB}, \text{ con } (x, R = 1, 2, \dots)$$

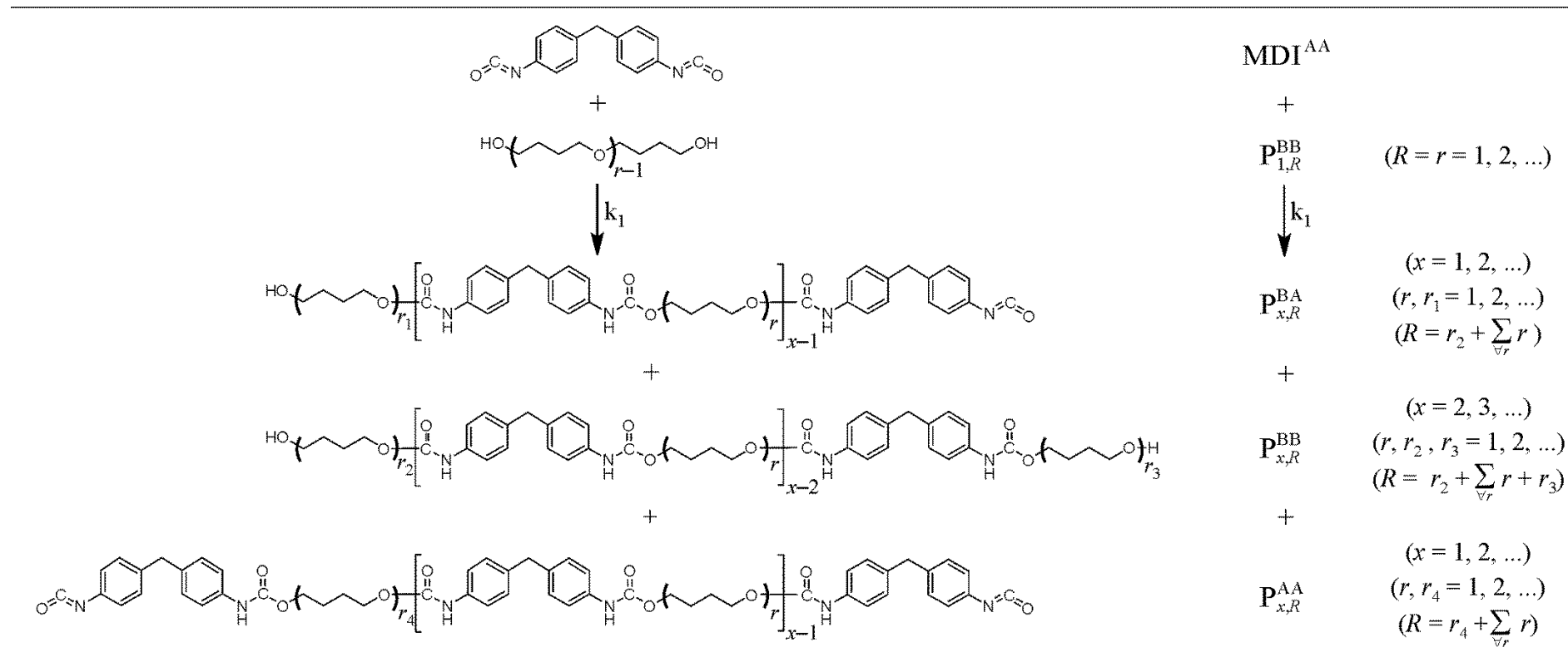
donde los superíndices A y B representan la naturaleza química de los grupos terminales ($-\text{NCO}$ y $-\text{OH}$, respectivamente); el subíndice x representa el número de secuencias de PTMO; y el subíndice R el número total de unidades repetitivas de PTMO. Nótese que: i) $P_{1,R}^{BB}$ (con $R = 1, 2, \dots$) representa el macrodiol (PTMO) sin reaccionar; y ii) el diisocianato (MDI) sin reaccionar no se considera una especie polimérica y se representa con MDI^{AA} , de manera de resaltar la naturaleza química de sus grupos terminales.

Las especies poliméricas se especifican por medio de cuatro parámetros (A, B, x, R), y las topologías poliméricas se especifican por sólo tres parámetros (A, B, x), de la siguiente manera:

$$P_x^{AA}, P_x^{BA} \text{ y } P_x^{BB}, \text{ con } (x = 1, 2, \dots)$$

Así, mientras que cualquier especie molecular exhibe una única masa molar, una topología polimérica exhibe una distribución completa de masas molares a intervalos de la unidad repetitiva del PTMO.

Tabla 3.2. Esquema Global de la Prepolimerización y Nomenclatura Empleada.



Los sub-conjuntos de especies poliméricas conteniendo grupos terminales AA, BA y BB, para todas las combinaciones posibles de (x, R) se denominan P^{AA} , P^{BA} y P^{BB} , respectivamente, y el conjunto completo de especies poliméricas se denomina P. Finalmente, las concentraciones molares y másicas de z , se representan como $[z]$ (en mol L⁻¹) y c_z (en g L⁻¹), respectivamente. Así, se puede escribir:

$$[P_x^{BA}] = \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{BA}] \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

$$[P^{BA}] = \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{BA}] \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.2)$$

$$[P] = \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{AA}] + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{BA}] + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{BB}] \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.3)$$

$$c_{P_x^{BA}} = \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{BA}} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.4)$$

$$c_{P^{BA}} = \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{BA}} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.5)$$

$$c_P = \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{AA}} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{BA}} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{BB}} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.6)$$

Las masas molares de $P_{x,R}^{AA}$, $P_{x,R}^{BA}$ y $P_{x,R}^{BB}$ se representan por $M_{P_{x,R}^{AA}}$, $M_{P_{x,R}^{BA}}$ y $M_{P_{x,R}^{BB}}$, respectivamente; y sus expresiones están dadas por las Ecs (A.1)-(A.3) del Apéndice A. La concentración másica de cualquier especie genérica se obtiene a partir de su concentración molar. Así, para $P_{x,R}^{BA}$:

$$c_{P_{x,R}^{BA}} = [P_{x,R}^{BA}] \times M_{P_{x,R}^{BA}} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (3.7)$$

Las DMMs en número y en peso se representan por las funciones discretas $[P_i](M_i)$ y $c_{P_i}(M_i)$, respectivamente; donde P_i con $(i = 1, 2, \dots)$ son especies poliméricas hipotéticas de masas molares M_i definidas a múltiplos de la unidad repetitiva del PTMO ($\Delta M = 72 \text{ g mol}^{-1}$). Las concentraciones (molares y másicas) de P_i se calcularon sumando las concentraciones de todas las especies poliméricas en los rangos $[(M_i - \Delta M/2), (M_i + \Delta M/2)]$. Así, se puede escribir:

$$[P_i](M_i) = \sum_{M_i-\Delta M/2}^{M_i+\Delta M/2} [P_{x,R}^{AA}](M_{P_{x,R}^{AA}}) + \sum_{M_i-\Delta M/2}^{M_i+\Delta M/2} [P_{x,R}^{BA}](M_{P_{x,R}^{BA}}) + \sum_{M_i-\Delta M/2}^{M_i+\Delta M/2} [P_{x,R}^{BB}](M_{P_{x,R}^{BB}}) \quad (x, R, i = 1, 2, \dots) \quad (3.8)$$

$$c_{P_i}(M_i) = \sum_{M_i-\Delta M/2}^{M_i+\Delta M/2} c_{P_{x,R}^{AA}}(M_{P_{x,R}^{AA}}) + \sum_{M_i-\Delta M/2}^{M_i+\Delta M/2} c_{P_{x,R}^{BA}}(M_{P_{x,R}^{BA}}) + \sum_{M_i-\Delta M/2}^{M_i+\Delta M/2} c_{P_{x,R}^{BB}}(M_{P_{x,R}^{BB}}) \quad (x, R, i = 1, 2, \dots) \quad (3.9)$$

Las masas molares medias del polímero total ($\bar{M}_{n,P}$ y $\bar{M}_{w,P}$) y de la mezcla de reacción global que incluye al MDI sin reaccionar ($\bar{M}_{n,G}$ y $\bar{M}_{w,G}$) se calcularon directamente a través de las Ecs (A.4)-(A.7) del Apéndice A. Finalmente, las Ecs (A.8)-(A.13) calculan el número de moles y las concentraciones molares de los grupos terminales sin reaccionar y de los grupos uretano generados, y se representan por: (n_{-NCO} , n_{-OH} y $n_{-NHCCO-}$) y ($[-NCO]$, $[-OH]$, $[-NHCOO-]$), respectivamente.

3.2.2 MEDICIONES DEL CAPÍTULO 2 Y UN MODELO GLOBAL BÁSICO

En la Tabla 3.3 (secciones superiores) se muestran las recetas y las mediciones a tiempos de reacción final (t_{final}) tales como: masas molares medias del polímero total ($\bar{M}_{n,P}$, $\bar{M}_{w,P}$); fracciones máscas del MDI sin reaccionar (ω_{MDI}); y masas molares medias de la mezcla de reacción global ($\bar{M}_{n,G}$, $\bar{M}_{w,G}$), para la etapa de Prepolimerización de los Exps. 1-5 (Capítulo 2). Se consideran tiempos de reacción final (t_{final}) a aquellos cuyos grados de avance son cercanos a la unidad y cuyas variables medidas alcanzan valores de estado estacionario.

Tabla 3.3. Experimentos 1-5. Secciones Superiores: Recetas y Masas Molares Medias Finales, del Capítulo 2. Secciones Inferiores: Resultados de Simulación por: a) Modelo de Una Fase con $k_{1,I} = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; y b) Modelo de Dos Fases con $\Delta r_1 / r = 0,567$, $\Delta r_2 / r = -0,643$, y $k_{1,II} = 0,00265 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
<i>Recetas y Tiempos de Reacción Finales</i>						
$r = n_{\text{PTMO}}^0 / n_{\text{MDI}}^0$	(—)	0,3	0,7	0,3	0,7	0,5
$n_{\text{PTMO}_1}^0$ o $n_{\text{PTMO}_2}^0$	(mol)	0,00182 ^{a, c}	0,00280 ^a	0,00201 ^b	0,00208 ^b	0,00335 ^a
n_{MDI}^0	(mol)	0,00605 ^c	0,00400	0,0067	0,00297	0,0067
Masa de MDI	(g)	1,517	1,001	1,677	0,743	1,677
ω_{MDI}^0	(—)	0,488	0,264	0,292	0,150	0,334
t_{final}	(min.)	30	30	60	30	30
<i>Mediciones a t_{final}</i>						
$\bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	1690	4470	3310	3220	2620
$\bar{M}_{w,P}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	3540	11100	10900	7430	5340
$\bar{M}_{w,P} / \bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$	(—)	2,09	2,48	3,29	2,31	2,04
$\omega_{\text{MDI}}(t_{\text{final}})$	(—)	0,186	0,105	0,094	0,060	0,061
$\bar{M}_{n,G}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	820	2380	1540	1880	1660
$\bar{M}_{w,G}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	2930	9960	9900	7000	5030
$\bar{M}_{w,G} / \bar{M}_{n,G}(t_{\text{final}})$	(—)	3,57	4,18	6,43	3,72	3,03
<i>a) Predicciones del Modelo de Una Fase</i>						
$p(t_{\text{final}})$	(—)	0,997	0,914	0,999	0,777	0,975
$\bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	1850	2840	3600	4110	2360
$\bar{M}_{w,P}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	2800	4910	6500	7870	3830
$\bar{M}_{w,P} / \bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$	(—)	1,51	1,73	1,81	1,91	1,63
$\omega_{\text{MDI}}(t_{\text{final}})$	(—)	0,239	0,038	0,139	0,030	0,099
$\bar{M}_{n,G}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	733	2040	1260	2790	1310
$\bar{M}_{w,G}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	2190	4740	5630	7630	3490
$\bar{M}_{w,G} / \bar{M}_{n,G}(t_{\text{final}})$	(—)	3,00	2,58	4,47	2,73	2,66
<i>b) Predicciones del Modelo de Dos Fases</i>						
r_1, r_2	(—)	0,130; 0,494	0,436; 1,00	0,130; 0,493	0,436; 1,00	0,216; 0,822
X_1^0, X_2^0	(—)	0,462; 0,538	0,449; 0,551	0,462; 0,538	0,449; 0,551	0,431; 0,569
ω_1^0, ω_2^0	(—)	0,377; 0,623	0,389; 0,611	0,316; 0,684	0,360; 0,640	0,340; 0,660
$p(t_{\text{final}})$	(—)	0,996	0,891	0,998	0,786	0,946
$p_1(t_{\text{final}}), p_2(t_{\text{final}})$	(—)	0,999; 0,995	0,983; 0,845	1,00; 0,998	0,894; 0,733	0,998; 0,931
$\bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	2150	3050	4220	4520	2980
$\bar{M}_{n,P,1}(t_{\text{final}}), \bar{M}_{n,P,2}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	1550; 2450	2180; 3920	2950; 4860	3780; 5030	1690; 4030
$\bar{M}_{w,P}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	3540	5970	8110	8900	6090
$\bar{M}_{w,P,1}(t_{\text{final}}), \bar{M}_{w,P,2}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	2200; 3970	3460; 7370	5200; 9000	6990; 9900	2470; 7320
$\bar{M}_{w,P} / \bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$	(—)	1,65	1,96	1,92	1,97	2,04
$\omega_{\text{MDI}}(t_{\text{final}})$	(—)	0,255	0,054	0,149	0,034	0,128
$\bar{M}_{n,G}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	733	1910	1260	2870	1240
$\bar{M}_{w,G}(t_{\text{final}})$	(g mol ⁻¹)	2700	5660	6940	8610	5340
$\bar{M}_{w,G} / \bar{M}_{n,G}(t_{\text{final}})$	(—)	3,69	2,97	5,52	3,00	4,30

^a PTMO₁. ^b PTMO₂. ^c Valores reajustados en el Capítulo 2.

La Figura 3.1 presenta las estimaciones de SEC de los prepolímeros empleados: PTMO₁ y PTMO₂ (Capítulo 2). Las distribuciones de PTMO₁ y PTMO₂ contienen 221 y 604 puntos, respectivamente; con puntos a múltiplos de 72 g mol⁻¹. Los modelos matemáticos requieren como dato las DMM discretas en número de la Figura 3.1.

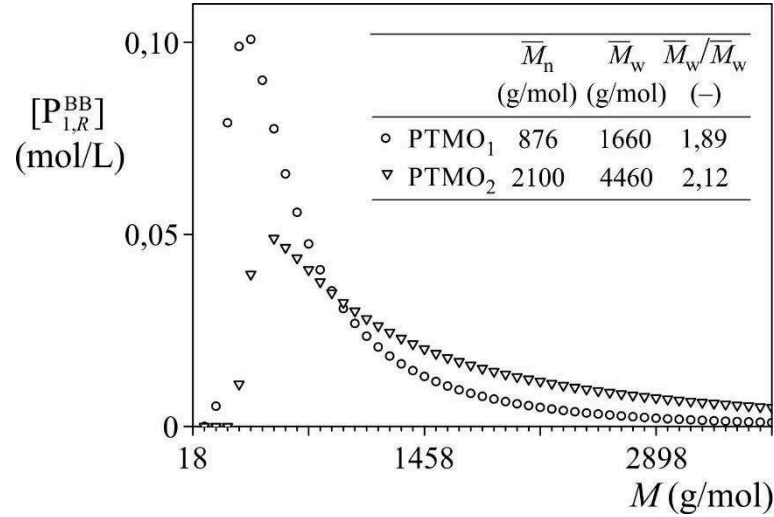


Figura 3.1. DMMs en número discretas y normalizadas de los dos macrodioles empleados (PTMO₁ y PTMO₂), con sus correspondientes medias. Los puntos discretos se definen a múltiplos de 72 g mol⁻¹ (la masa molar de la unidad repetitiva del PTMO).

A partir de las mediciones a $t = t_{\text{final}}$ (Tabla 3.3) se puede apreciar que: a) las dispersidades de masas molares de los polímeros totales ($\bar{M}_{w,P}/\bar{M}_{n,P}$) son todas mayores a 2; y b) las dispersidades de masas molares de las mezclas de reacción global ($\bar{M}_{w,G}/\bar{M}_{n,G}$) son todas mayores a 3.

En la Figura 3.2, se representan las mediciones a diferentes tiempos de reacción para el Exp. 1. La Figura 3.2a presenta las mediciones de los números de moles de grupos isocianato y uretano, y dos estimaciones del número de moles de grupos hidroxilo (obtenidas de las mediciones de grupos isocianato y uretano). Las Figuras 3.2b y 3.2c presentan las mediciones de las masas molares medias del polímero total y de la mezcla de reacción global. Las masas molares medias de la mezcla de reacción global ($\bar{M}_{n,G}$, $\bar{M}_{w,G}$) se calcularon a partir de ($\bar{M}_{n,P}$, $\bar{M}_{w,P}$) y de las fracciones másicas de MDI sin reaccionar (ω_{MDI}), a través de:

$$\frac{1}{\bar{M}_{n,G}(t)} = \frac{\omega_{\text{MDI}}(t)}{M_{\text{MDI}}} + \frac{[1 - \omega_{\text{MDI}}(t)]}{\bar{M}_{n,P}(t)} \quad (3.10a)$$

$$\bar{M}_{w,G}(t) = \omega_{\text{MDI}}(t) \times M_{\text{MDI}} + [1 - \omega_{\text{MDI}}(t)] \times \bar{M}_{w,P}(t) \quad (3.10b)$$

donde M_{MDI} ($= 250,25 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar media del diisocianato.

La Figura 3.2d presenta los valores experimentales del grado de avance (p) a diferentes tiempos de reacción, calculados a partir de:

$$p(t) = \frac{n_{-OH}^0 - n_{-OH}(t)}{n_{-OH}^0} \quad (3.11)$$

donde n_{-OH}^0 son los moles iniciales de grupos $-OH$ ($= 0,00365$ en el Exp. 1); y n_{-OH} son los moles de grupos $-OH$ medidos (Figura 3.2a).

En el Capítulo 2, a partir de las mediciones de la Figura 3.2a, se ajustó una constante cinética de Prepolimerización basada en el número de moles, resultando $k'_{1,I} = 0.307 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A tales efectos, se empleó el siguiente balance de masa:

$$\frac{dn_{-OH}(t)}{dt} = -k'_{1,I}[n_{-NCO}(t) \times n_{-OH}(t)] \quad (3.12a)$$

$$\frac{dn_{-NCO}(t)}{dt} = -k'_{1,I}[n_{-NCO}(t) \times n_{-OH}(t)] \quad (3.12b)$$

$$\frac{dn_{-NHCOO-}(t)}{dt} = k'_{1,I}[n_{-NCO}(t) \times n_{-OH}(t)] \quad (3.12c)$$

donde n_{-OH}^0 ($= 0,00365$), n_{-NCO}^0 ($= 0,0121$) y $n_{-NHCOO-}^0$ ($= 0$) son los moles iniciales de grupos $-OH$, $-NCO$ y $-NHCOO-$. La constante cinética basada en las concentraciones molares (en vez del número de moles) resultó: $k'_{1,I} = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La Figura 3.2a representa las soluciones de las Ecs (3.12) con $k'_{1,I}$ (trazo continuo). En la Figura 3.2d, se presenta la función temporal del grado de avance, obtenida a partir de las Ecs. (3.11)-(3.12). Las soluciones de las Ecs (3.11)-(3.12) en las Figuras 3.2a,d coinciden con los resultados del modelo de una fase empleando la misma constante cinética. Las Figuras 3.2e-g reproducen las mediciones y las predicciones del modelo de las Figuras 3.2a-c, pero en función del grado de avance, a partir de la función continua $p(t)$ de la Figura 3.2d. Las predicciones teóricas de la Figura 3.2e muestran relaciones lineales entre el número de moles y el grado de avance, como era de esperar por la definición de la Ec. (3.11).

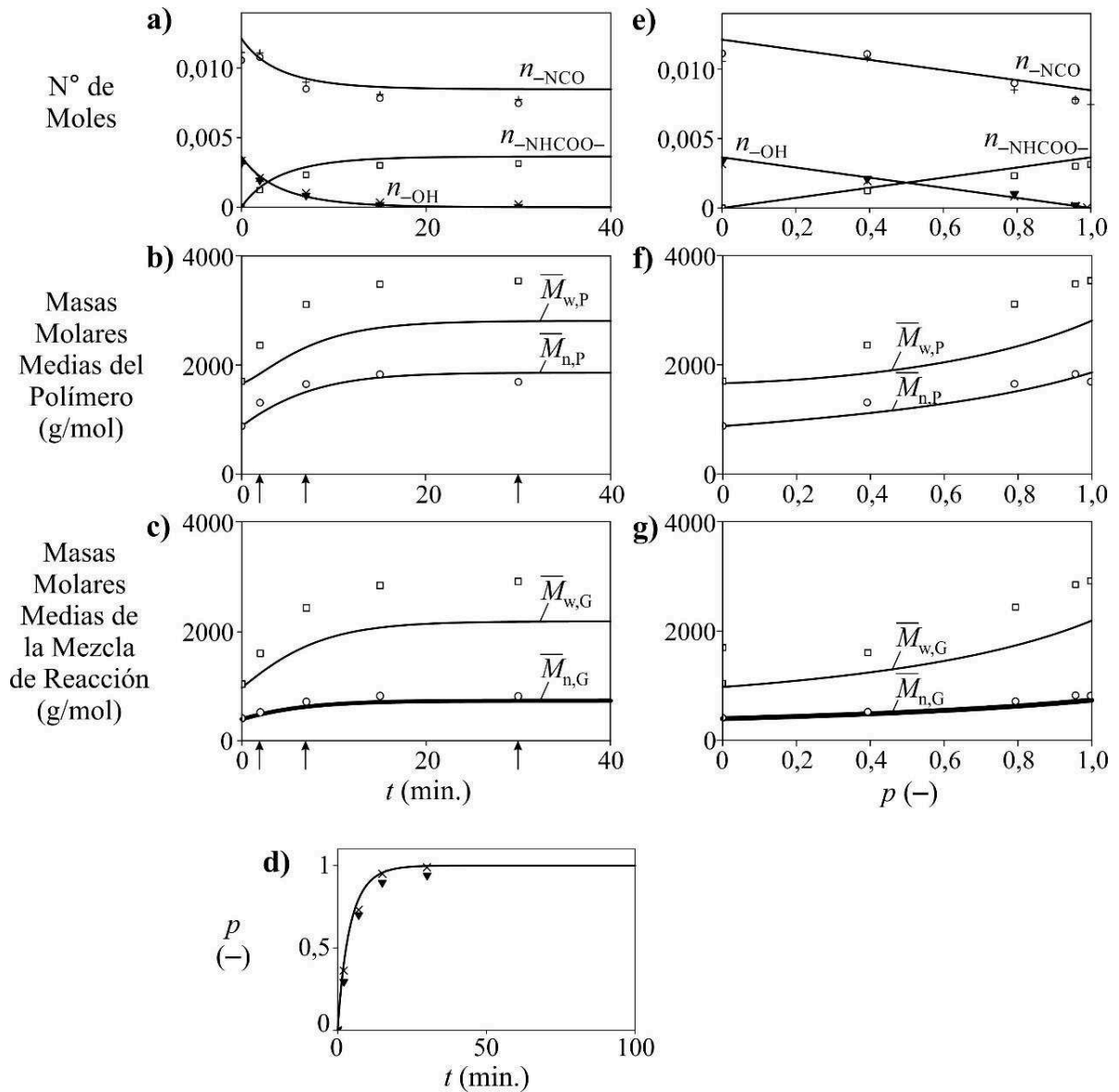


Figura 3.2. Exp. 1: mediciones (tomadas del Capítulo 2) y predicciones del modelo de una fase con $k_{1,I} = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las Figuras 3.2a-d muestran las evoluciones temporales de: a) número de moles de grupos terminales sin reaccionar (n_{NCO} y n_{OH}) y grupos internos generados ($n_{\text{NHCOO-}}$); b) masas molares medias de polímero total; c) masas molares medias de la mezcla de reacción global; y d) grado de avance (p) estimado a través de las Ecs. (3.11). Las Figuras 3.2e-g representan las mismas variables de las Figuras 3.2a-c, pero en función del grado de avance. Las DMMs medidas y predichas a $t = 2, 7$ y 30 min. (ver flechas) se muestran en las Figuras 3.3g-i.

Finalmente, para calcular la función continua $\bar{M}_{n,G}(p)$ de la Figura 3.2g se empleó la siguiente expresión clásica (Flory, 1936):

$$\bar{M}_{n,G}(p) = \bar{M}_{n,G}^0 \times \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (3.13a)$$

con

$$r = \frac{n_{-OH}^0}{n_{-NCO}^0} \leq 1 \quad (3.13b)$$

$$\bar{M}_{n,G}^0 = \frac{n_{-NCO}^0 \times M_{MDI} + n_{-OH}^0 \times \bar{M}_{n,PTMO}}{n_{-NCO}^0 + n_{-OH}^0} \quad (3.13c)$$

donde $r (= 0,3)$ es la relación entre el número inicial de grupos terminales en defecto y el número inicial de grupos terminales en exceso (o desbalance molar de la receta); p es una variable independiente comprendida entre 0 y 1; $\bar{M}_{n,G}^0 (= 395 \text{ g mol}^{-1})$ es la masa molar media en número de la mezcla de reacción inicial; $\bar{M}_{n,PTMO} (= 876 \text{ g mol}^{-1})$ es la masa molar media en número del PTMO inicial; y $M_{MDI} (= 250,25 \text{ g mol}^{-1})$ es la masa molar del MDI. La función $\bar{M}_{n,G}(p)$ [Ecs (3.13)] también es coincidente con la predicción del modelo de una fase.

3.3 MODELO DE UNA FASE (U HOMOGÉNEO)

El mecanismo de reacción de la Tabla 3.4 considera (a nivel de especies moleculares) todas las reacciones posibles entre los grupos terminales A y B contenidos en diferentes moléculas. El balance de masa correspondiente está dado por las Ecs (B.1)-(B.4) del Apéndice B. El modelo de una fase (u homogéneo) adopta las hipótesis clásicas de Flory (1936) de reacciones intermoleculares irreversibles, reactividades equivalentes y homogeneidad del sistema, y la constante cinética de Prepolimerización del Capítulo 2. Este modelo se constituye de las Ecs (3.1)-(3.11), (A.1)-(A.13) y (B.1)-(B.4). Su solución numérica proporciona la evolución temporal de las especies poliméricas generadas y de los reactivos sin reaccionar. En la Tabla 3.5 se presenta el diagrama de flujo computacional. El programa computacional se escribió en MatLab[®] para una computadora estándar con procesador Intel[®] Core[™] i3-3220 a 3,30 GHz, con 4,0 GB de memoria RAM y sistema operativo de 64-bits. Las ecuaciones diferenciales (B.1)-(B.4) se resolvieron a través de un procedimiento de discretización Forward-Euler, empleando un paso de tiempo constante de 1 s. La simulación de un experimento de Prepolimerización típico requirió alrededor de 2 hs. Al final de la

Prepolimerización, se calcularon alrededor de 40000 especies moleculares diferentes, representando el 11% de ellas alrededor del 99% de la masa de reacción total.

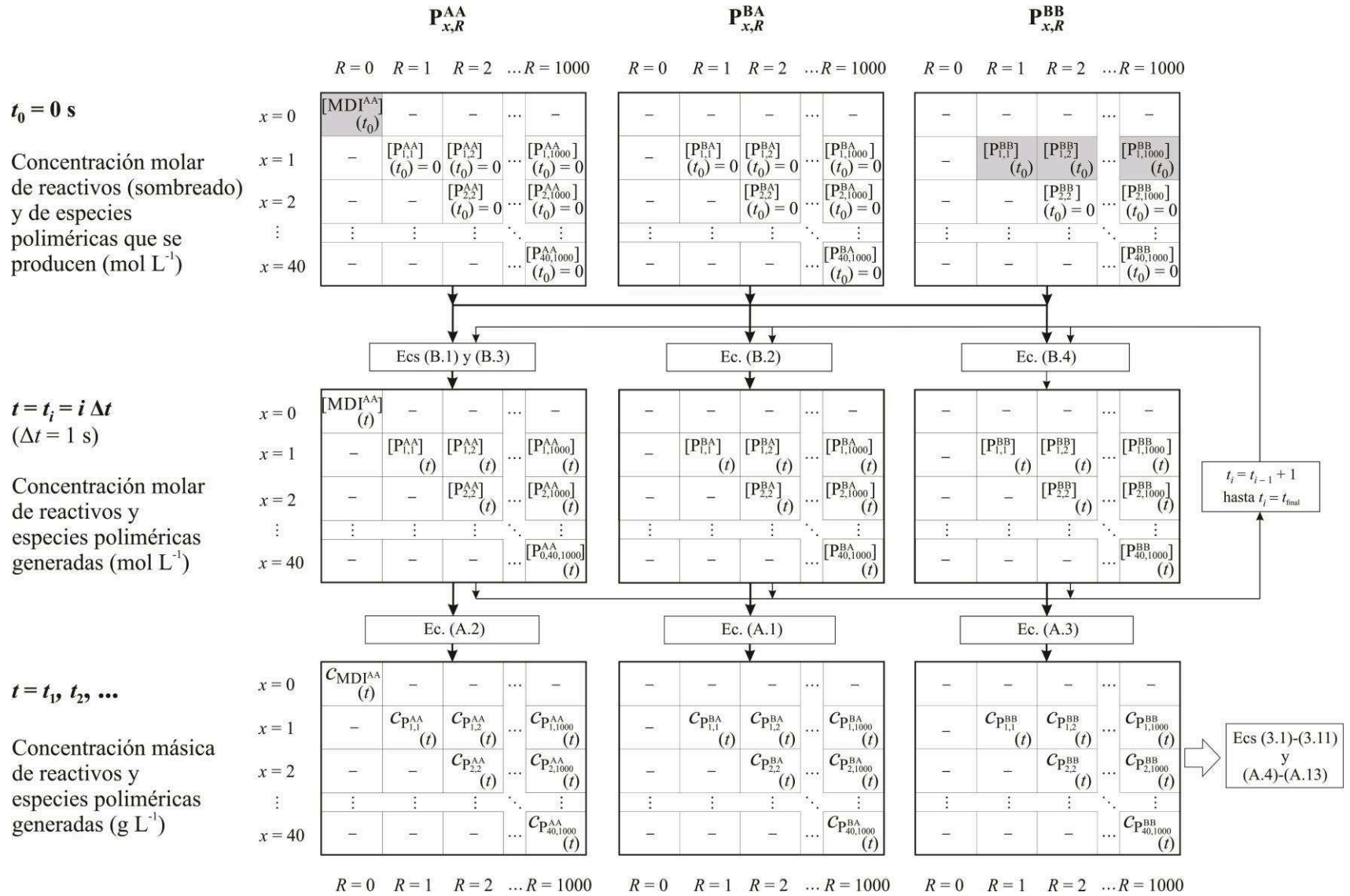
Tabla 3.4. Mecanismo de Prepolimerización a Nivel de Especies Poliméricas.

$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{P}_{x,R}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{x,R}^{\text{BA}}$	$(x, R = 1, 2, \dots)$	(3.I)
$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{P}_{x,R}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{x,R}^{\text{AA}}$	$(x, R = 1, 2, \dots)$	(3.II)
$\text{P}_{x_1,R_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{x_2,R_2}^{\text{AA}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{x_1+x_2,R_1+R_2}^{\text{AA}}$	$(x_1, x_2, R_1, R_2 = 1, 2, \dots)$	(3.III)
$\text{P}_{x_1,R_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{x_2,R_2}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{x_1+x_2,R_1+R_2}^{\text{BA}}$	$(x_1, x_2, R_1, R_2 = 1, 2, \dots)$	(3.IV)
$\text{P}_{x_1,R_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{x_2,R_2}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{x_1+x_2,R_1+R_2}^{\text{BB}}$	$(x_1, x_2, R_1, R_2 = 1, 2, \dots)$	(3.V)
$\text{P}_{x_1,R_1}^{\text{AA}} + \text{P}_{x_2,R_2}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{x_1+x_2,R_1+R_2}^{\text{AB}}$	$(x_1, x_2, R_1, R_2 = 1, 2, \dots)$	(3.VI)

En las Figuras 3.2 y 3.3 se presentan los resultados de simulación para el Exp. 1. Los resultados del modelo de una fase coinciden con los resultados de las Ecs (3.11)-(3.13) (Figuras 3.2a,d,e), ya que ambos modelos se basan en las mismas hipótesis “clásicas”. Se puede apreciar lo siguiente: a) las funciones (temporales o del grado de avance) de $\bar{M}_{n,P}$, $\bar{M}_{w,P}$ y $\bar{M}_{w,G}$ de las Figuras 3.2b,c,f,g no pueden ser estimadas por modelos globales simples; b) los resultados de simulación de las Figuras 3.2e-g son independientes del valor de la constante cinética; y c) las predicciones del modelo de una fase para $\bar{M}_{n,G}(t)$ y $p(t)$ se ajustan adecuadamente a las mediciones (Figuras 3.2c,d), ya que ambas funciones están indirectamente basadas en la función $n_{\text{OH}}(t)$ ajustada de la Figura 3.2a.

Las Figuras 3.3a-f presentan las predicciones del modelo de una fase para las DMMs en peso de los polímeros totales a tiempos de reacción de 2, 7 y 30 min. En dichas figuras, las especies poliméricas individuales se clasifican según sus correspondientes topologías. En las Figuras 3.3a-c, las DMMs en peso se representan con ejes de abscisas lineales, y con puntos a intervalos de masa molar constantes ($\Delta M = 72 \text{ g mol}^{-1}$). Las mismas distribuciones se representan con ejes de abscisas logarítmicos, con puntos a intervalos variables $\Delta \log M$ en las Figuras 3.3d-f. Finalmente, las Figuras 3.3g-i comparan las mediciones y las predicciones del modelo para las DMMs y las fracciones másicas del MDI sin reaccionar.

Tabla 3.5. Modelo de Una Fase: Diagrama de Flujo Computacional.



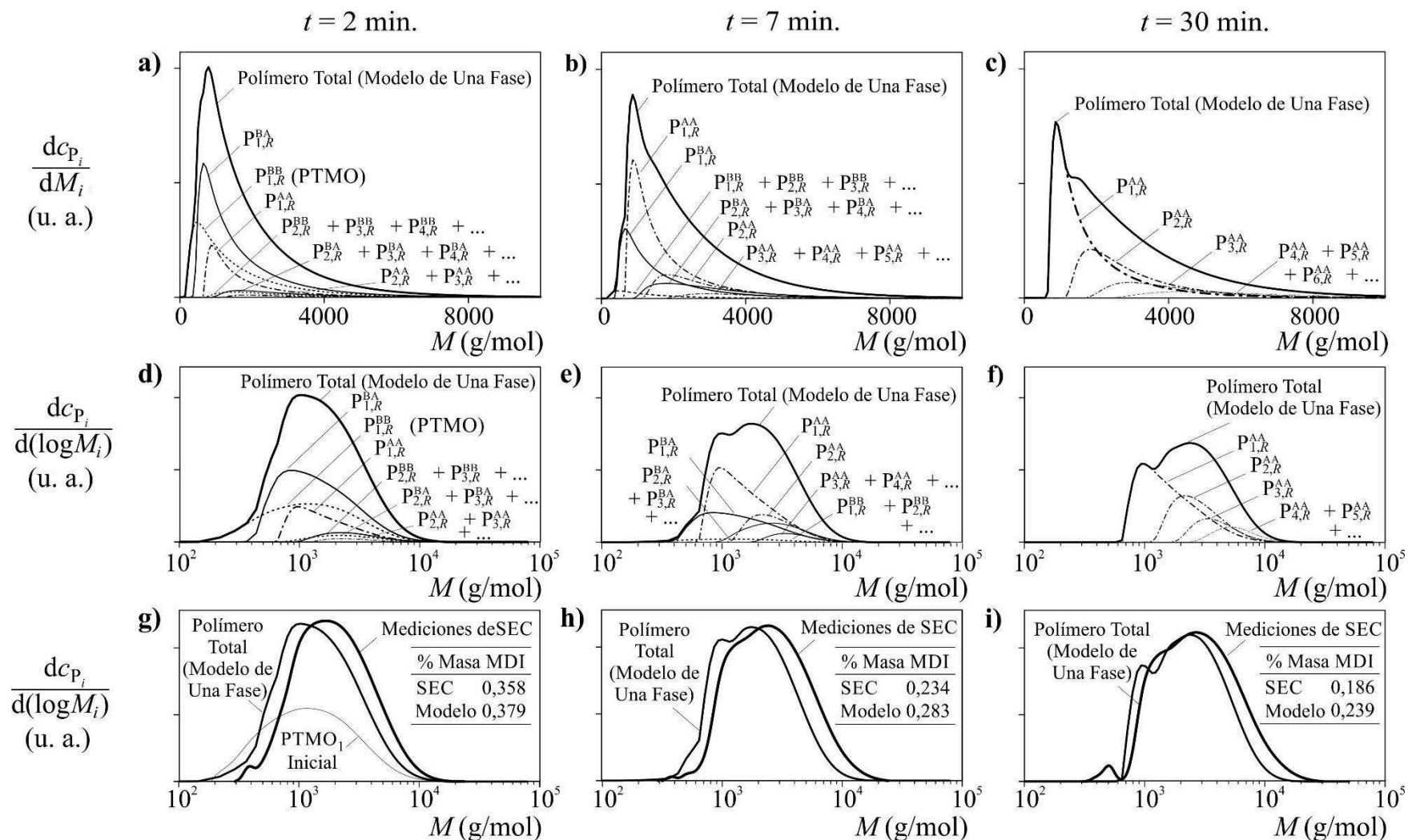


Figura 3.3. Exp. 1: DMMs en peso a $t = 2, 7$ y 30 min. a-c) Predicciones del modelo de una fase para el polímero total y para las principales topologías poliméricas, con ejes de abscisas lineales. d-f) *Idem* a las figuras a-c), pero con ejes de abscisas logarítmicos. g-i) Mediciones de SEC y predicciones del modelo de una fase para las DMMs del polímero total, mostrando las fracciones másicas del MDI sin reaccionar.

La Tabla 3.3, sección a) presenta las predicciones del modelo de una fase para las masas molares medias y los grados de avance a sus valores de t_{final} para el conjunto completo de los Exps 1-5. Los valores finales de \bar{M}_n de las mezclas globales ($\bar{M}_{n,G}$) se ajustan razonablemente con los valores experimentales, mientras que, las dispersidades del polímero final ($\bar{M}_{w,P}/\bar{M}_{n,P}$) son subestimadas, y en consecuencia también los valores correspondientes de \bar{M}_w ($\bar{M}_{w,P}$).

3.4 MODELO DE DOS FASES (O HETEROGÉNEO)

El modelo de dos fases se desarrolló con el objetivo de predecir los valores finales de $\bar{M}_{w,P}$ a t_{final} , sin afectar las predicciones de $\bar{M}_{n,G}$ a t_{final} del modelo de una fase (ver Tabla 3.3). Para ello, se emuló una reacción heterogénea, considerando dos polimerizaciones homogéneas e independientes, con diferentes recetas iniciales, y con la mezcla total obtenida de la suma de las mezclas en ambas fases, como consecuencia, el número total de especies moleculares resulta aproximadamente el doble al del modelo de una fase. Sin embargo, la mayoría de las especies poliméricas generadas son comunes en ambas fases, y el número final de especies resultante es sólo un poco mayor al del modelo de una fase.

Los moles iniciales de grupos terminales (n_{-OH}^0 , n_{-NCO}^0) se distribuyen en moles iniciales de grupos terminales de las fases 1 y 2 [($n_{-OH,1}^0$, $n_{-NCO,1}^0$) y ($n_{-OH,2}^0$, $n_{-NCO,2}^0$), respectivamente], como sigue:

$$n_{-OH}^0 = n_{-OH,1}^0 + n_{-OH,2}^0 \quad (3.14a)$$

$$n_{-NCO}^0 = n_{-NCO,1}^0 + n_{-NCO,2}^0 \quad (3.14b)$$

donde los subíndices 1 y 2 representan las diferentes fases de reacción.

Para la distribución de los reactivos se considera lo siguiente: a) el desbalance molar de la fase 1 (r_1) es menor que el desbalance molar global; b) el desbalance molar de la fase 2 (r_2) es mayor que el desbalance molar global; y c) al igual que en la receta global, ambas fases iniciales contienen MDI en exceso. Así:

$$r_1 \leq r \leq r_2 \quad (3.15a)$$

con

$$r_1 = \frac{n_{-\text{OH},1}^0}{n_{-\text{NCO},1}^0} = \frac{n_{\text{PTMO},1}^0}{n_{\text{MDI},1}^0} \leq 1 \quad ; \quad r_2 = \frac{n_{-\text{OH},2}^0}{n_{-\text{NCO},2}^0} = \frac{n_{\text{PTMO},2}^0}{n_{\text{MDI},2}^0} \leq 1 \quad (3.15b)$$

A lo largo de la reacción, se tiene:

$$n_{-\text{OH}}(t) = n_{-\text{OH},1}(t) + n_{-\text{OH},2}(t) \quad (3.16a)$$

$$n_{-\text{NCO}}(t) = n_{-\text{NCO},1}(t) + n_{-\text{NCO},2}(t) \quad (3.16b)$$

Los grados de avance individuales y globales se definen como:

$$p_1(t) = \frac{n_{-\text{OH},1}^0 - n_{-\text{OH},1}(t)}{n_{-\text{OH},1}^0} \quad ; \quad p_2(t) = \frac{n_{-\text{OH},2}^0 - n_{-\text{OH},2}(t)}{n_{-\text{OH},2}^0} \quad (3.17a)$$

$$p(t) = \frac{n_{-\text{OH}}^0 - n_{-\text{OH}}(t)}{n_{-\text{OH}}^0} = 1 - X_1^0 [1 - p_1(t)] - X_2^0 [1 - p_2(t)] \quad (3.17b)$$

donde X_1^0 y X_2^0 son las fracciones molares iniciales de la receta total en las fases 1 y 2, respectivamente. Mientras que la fase 1 contiene un exceso mayor de MDI que la receta global, la fase 2 está más cerca del equilibrio estequiométrico. Así, a un mismo tiempo final, la fase 1 alcanza un mayor grado de avance y produce menores masas molares del polímero, comparada con la fase 2. Esto es debido a que: a) el valor máximo de la masa molar media que se puede obtener se reduce al disminuir el desbalance molar; y b) la velocidad de consumo de los grupos $-\text{OH}$ aumenta con el aumento del exceso de MDI. Se puede notar que: a) se vuelve a obtener la solución del modelo de una fase cuando $r_1 = r_2 = r$; y b) al aumentar la diferencia entre r_1 y r_2 , se incrementa la diferencia de las masas molares medias y de los grados de avance entre las fases.

De manera de obtener una distribución de reactivos independiente del desbalance molar global r , es conveniente ajustar las siguientes variaciones fraccionales del desbalance global:

$$\frac{\Delta r_1}{r} = \frac{r - r_1}{r} \geq 0 \quad (3.18a)$$

$$\frac{\Delta r_2}{r} = \frac{r - r_2}{r} \leq 1 \quad (3.18b)$$

Luego, las Ecs (3.18) permiten calcular los desbalances de fases (r_1, r_2) para cualquier desbalance total dado.

Al aumentar la diferencia entre r_1 y r_2 para altos grados de avance, se incrementa el valor de \bar{M}_w producido en la fase 2 ($\bar{M}_{w,P,2}$) y en consecuencia también se incrementa el valor de $\bar{M}_{w,P}$ total. Sin embargo, la distribución de los reactivos no afecta a las funciones que ya fueron correctamente ajustadas: $n_{\text{-NCO}}(p)$, $n_{\text{-OH}}(p)$, $n_{\text{-NHCOO-}}(p)$ y $\bar{M}_{n,G}(p)$. La función $\bar{M}_{n,G}(p)$ no se ve afectada por la distribución de los reactivos, esto se puede corroborar en el Apéndice C.

La función $p(t)$ predicha por el modelo de dos fases a través de la Ec. (3.17b) depende claramente del valor de la constante cinética; y en general no coincidirá con la función $p(t)$ predicha por el modelo de una fase. Por esta razón, el modelo de dos fases no podrá predecir el valor requerido de $\bar{M}_{w,P}$ a t_{final} . Para subsanar esto, se propone el siguiente procedimiento de ajuste en 2 pasos: 1) seleccionar la distribución de los reactivos con $k_{1,I}$ con el fin de predecir el valor deseado de $\bar{M}_{w,P}$ a un alto grado de avance; y 2) modificar todas las funciones temporales ajustando el valor de la constante cinética a $k_{1,II}$, con el fin de predecir el valor requerido de $\bar{M}_{w,P}$ a t_{final} .

El procedimiento descrito se aplicó a las mediciones del Exp. 1 y se ilustra en las Figuras 3.4 y 3.5. La Figura 3.4 mantiene la estructura general de la Figura 3.2 y reproduce (en trazo continuo) los resultados de simulación por el modelo de una fase. El objetivo del modelo de dos fases es predecir a $t_{\text{final}} = 30 \text{ min.}$, las mediciones de $\bar{M}_{w,P}$ ($\bar{M}_{w,P,\text{Exp.}} = 3540 \text{ g mol}^{-1}$, ver Tabla 3.3), sin afectar las funciones anteriormente ajustadas $n_{\text{-NCO}}(p)$, $n_{\text{-OH}}(p)$, $n_{\text{-NHCOO-}}(p)$ y $\bar{M}_{n,G}(p)$.

En el paso 1 se ajustaron las variaciones fraccionales del desbalance molar ($\Delta r_1/r$, $\Delta r_2/r$) utilizando $k_{1,I}$, a fin de predecir el valor experimental de $\bar{M}_{w,P}$ para altos grados de avance. La Figura 3.5 muestra los valores obtenidos del error fraccional de $\bar{M}_{w,P}$, para varias combinaciones de ($\Delta r_1/r$, $\Delta r_2/r$), definido como:

$$E\% = \frac{\bar{M}_{w,P,\text{Exp.}} - \bar{M}_{w,P,\text{Teor.}}}{\bar{M}_{w,P,\text{Exp.}}} \times 100 \quad (3.19)$$

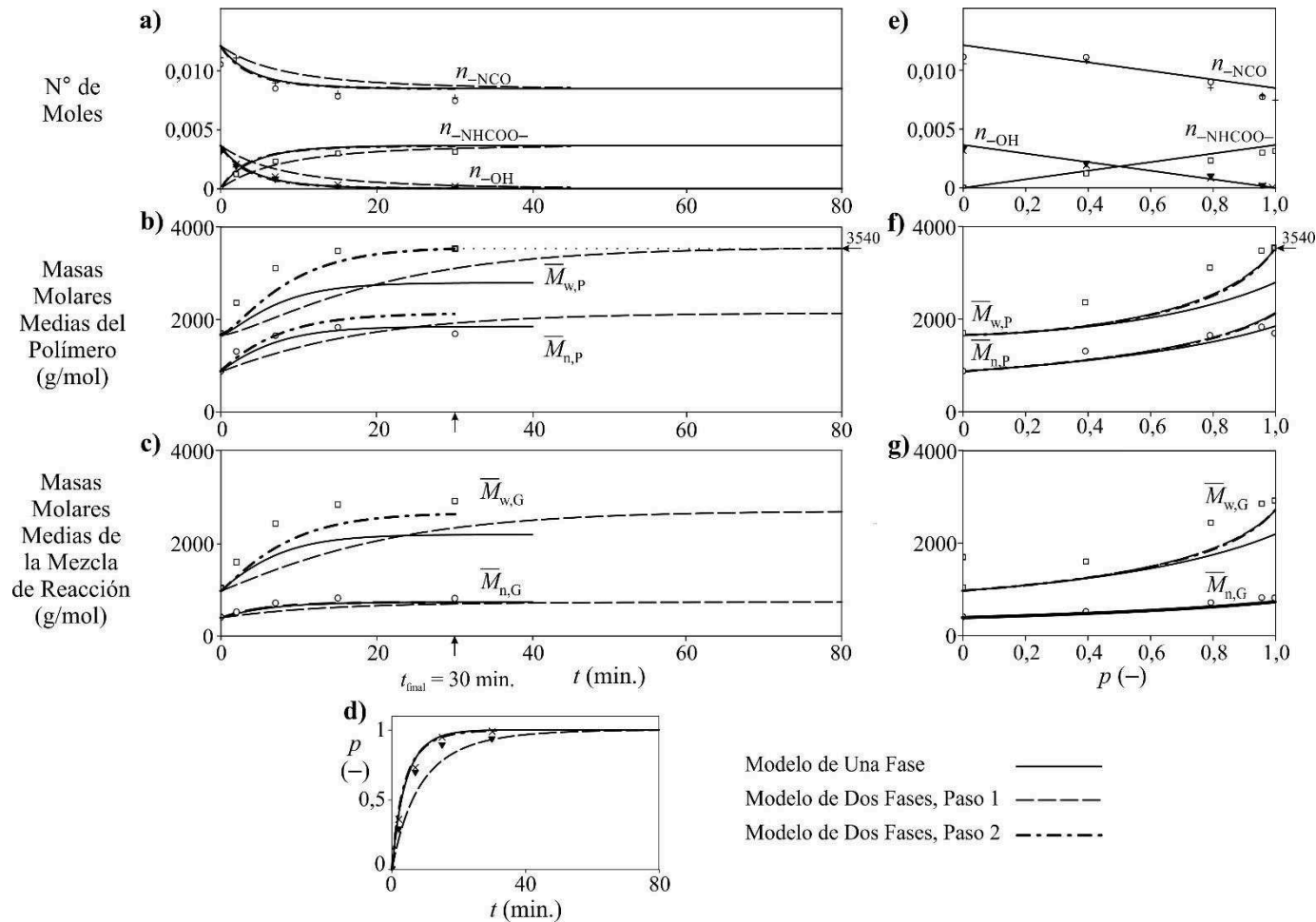


Figura 3.4. Ajuste del modelo de dos fases a las mediciones del Exp. 1, y comparación con los resultados del modelo de una fase (ver Figura 3.2). En el paso 1, la distribución de los reactivos $\Delta r_1/r = 0,567$ y $\Delta r_2/r = -0,643$ reproduce el valor experimental de $\bar{M}_{w,P}$ ($= 3540 \text{ g mol}^{-1}$) a altos grados de avance (Figura 3.4f), pero no a $t_{\text{final}} = 30$ min. (Figura 3.4b). En el paso 2, la constante cinética se incrementó a $k_{1,II} = 0,00265 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, con el fin de predecir el valor experimental de $\bar{M}_{w,P}$ a $t_{\text{final}} = 30$ min.

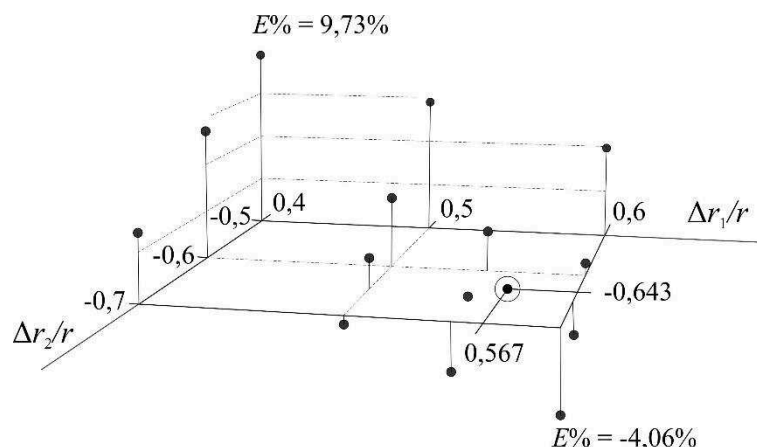


Figura 3.5. Paso 1 del procedimiento de ajuste del modelo de dos fases, aplicado a las mediciones del Exp. 1. Determinación de la división de reactivos en las fases 1 y 2. Se muestran los valores del porcentaje de error en las predicciones del modelo para $\bar{M}_{w,P}$ [ver Ec. (3.19)] para varias combinaciones de las variaciones fraccionales del desbalance molar global r ($\Delta r_1/r$, $\Delta r_2/r$). La solución con $E\% \cong 0\%$ resultó: $\Delta r_1/r = 0,567$ y $\Delta r_2/r = -0,643$, o equivalentemente: $r_1 = 0,130$ y $r_2 = 0,494$. Para dichos desbalances y $k_{1,I}$, el modelo predice el valor requerido de $\bar{M}_{w,P}$ ($= 3540 \text{ g mol}^{-1}$) para altos grados de avance (ver Figura 3.4f).

La solución con $E\% \cong 0\%$ resultó: $\Delta r_1/r = 0,567$ y $\Delta r_2/r = -0,643$, o equivalentemente: $r_1 = 0,130$ y $r_2 = 0,494$. Las soluciones del modelo de dos fases para el paso 1 con $k_{1,I} = 0,00107 \text{ g mol}^{-1}$, $r_1 = 0.130$ y $r_2 = 0.493$ se muestran en líneas de trazos en la Figura 3.4. Nótese lo siguiente: a) como era de esperar, para altos grados de avance $\bar{M}_{w,P}$ alcanza un valor de 3540 g mol^{-1} (Figura 3.4f), pero el valor correcto se alcanza a $t = 80 \text{ min.}$ en vez de a $t_{\text{final}} = 30 \text{ min.}$ (Figura 3.4b); y b) la distribución de los reactivos retrasa todas las funciones temporales con respecto al caso de una fase [comparar en la Figura 3.4d, las curvas continuas y de trazos de $p(t)$].

En el paso 2, la constante cinética se ajustó para proporcionar el valor correcto de $\bar{M}_{w,P}$ a $t_{\text{end}} = 30 \text{ min.}$, resultando $k_{1,II} = 0,00265 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las soluciones para el paso 2 se muestran en líneas de trazos y puntos en la Figura 3.4. Se puede observar lo siguiente: a) las funciones $n_{\text{-NCO}}(p)$, $n_{\text{-OH}}(p)$, $n_{\text{-NHCOO}^-}(p)$ y $\bar{M}_{n,G}(p)$ de las Figuras 3.4e,g no se vieron afectadas por el procedimiento de ajuste, ya que las soluciones de los pasos 1 y 2 coinciden con las soluciones del modelo de una fase; b) las siguientes funciones se modificaron con respecto a las soluciones del modelo de una fase: $\bar{M}_{w,P}(p)$, $\bar{M}_{n,P}(p)$ y $\bar{M}_{w,G}(p)$ (Figuras 3.4b,c); c) la

Figura 3.4b muestra que el modelo de dos fases predice adecuadamente $\bar{M}_{w,P}(t_{\text{final}})$, mientras que la predicción de $\bar{M}_{n,P}(t_{\text{final}})$ proporciona una mayor desviación de las mediciones que las predichas por el modelo de una fase; y d) el modelo de dos fases produce mejores predicciones para $\bar{M}_{w,G}(t_{\text{final}})$ (Figura 3.4c). La Figura 3.6 reproduce las soluciones para el paso 2 de la Figura 3.4, incluyendo las evoluciones de las diferentes variables en las fases 1 y 2. Las masas molares medias de la fase 1 alcanzan sus correspondientes valores de estado estacionario a tiempos más cortos que la fase 2.

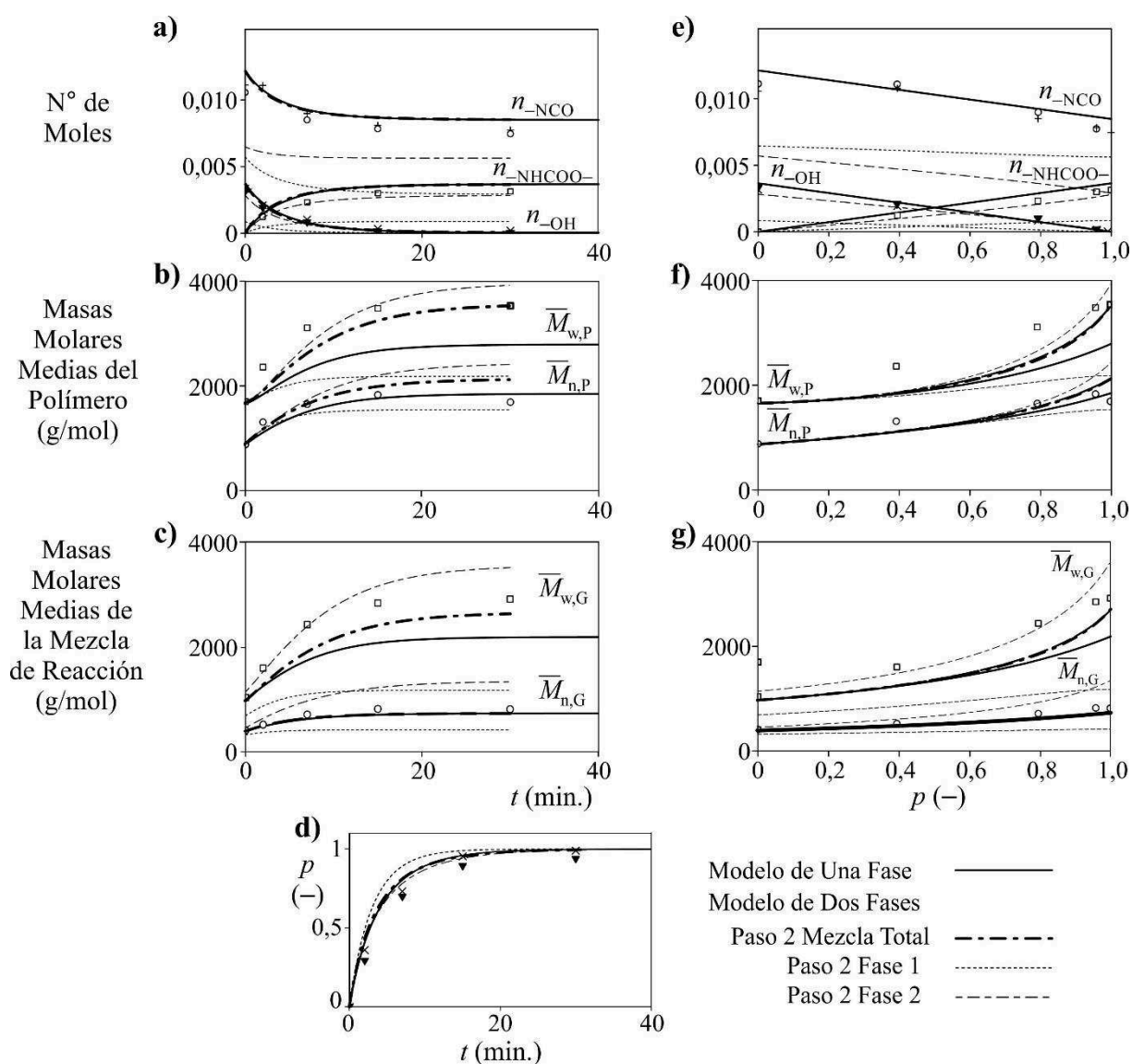


Figura 3.6. Exp. 1: paso 2 del procedimiento de ajuste del modelo de dos fases a las mediciones del Exp. 1 y comparación con los resultados del modelo de una fase (Figura 3.2). Comparada con la Figura 3.4, esta figura también incluye la evolución de las variables globales en las fases 1 y 2.

El modelo ajustado se utilizó para simular las DMMs en peso finales de los 5 experimentos analizados. Los resultados se presentan en la Figura 3.7 y en la Tabla 3.3, sección b). Las primeras filas de la Tabla 3.3, sección b) muestran las divisiones resultantes en las fases 1 y 2 (r_1 , r_2), las fracciones molares iniciales en las fases 1 y 2 (X_1^0 , X_2^0) y las fracciones másicas iniciales en las fases 1 y 2 (ω_1^0 , ω_2^0). La Figura 3.6 presenta las mediciones y predicciones del modelo de las DMMs en peso a t_{final} ; y la Tabla 3.3, sección b) muestra los grados de avance finales y las masas molares medias de la mezcla total y de las mezclas en las fases 1 y 2. En la Figura 3.7, las DMMs predichas se componen de 2 distribuciones: una DMM menor producida en la fase 1 y una DMM mayor producida en la fase 2. Se observa lo siguiente: a) las distribuciones totales predichas simulan razonablemente bien las formas de las distribuciones medidas, mostrando por ejemplo coincidencia con los hombros observados a bajas masas molares; b) los grados de avance y las masas molares medias totales son intermedias entre los valores correspondientes de las fases 1 y 2; y c) para los polímeros finales, las dispersidades de masas molares predichas ($\bar{M}_{w,P}/\bar{M}_{n,P}$) son en general menores a las mediciones, pero mayores a las predicciones del modelo de una fase.

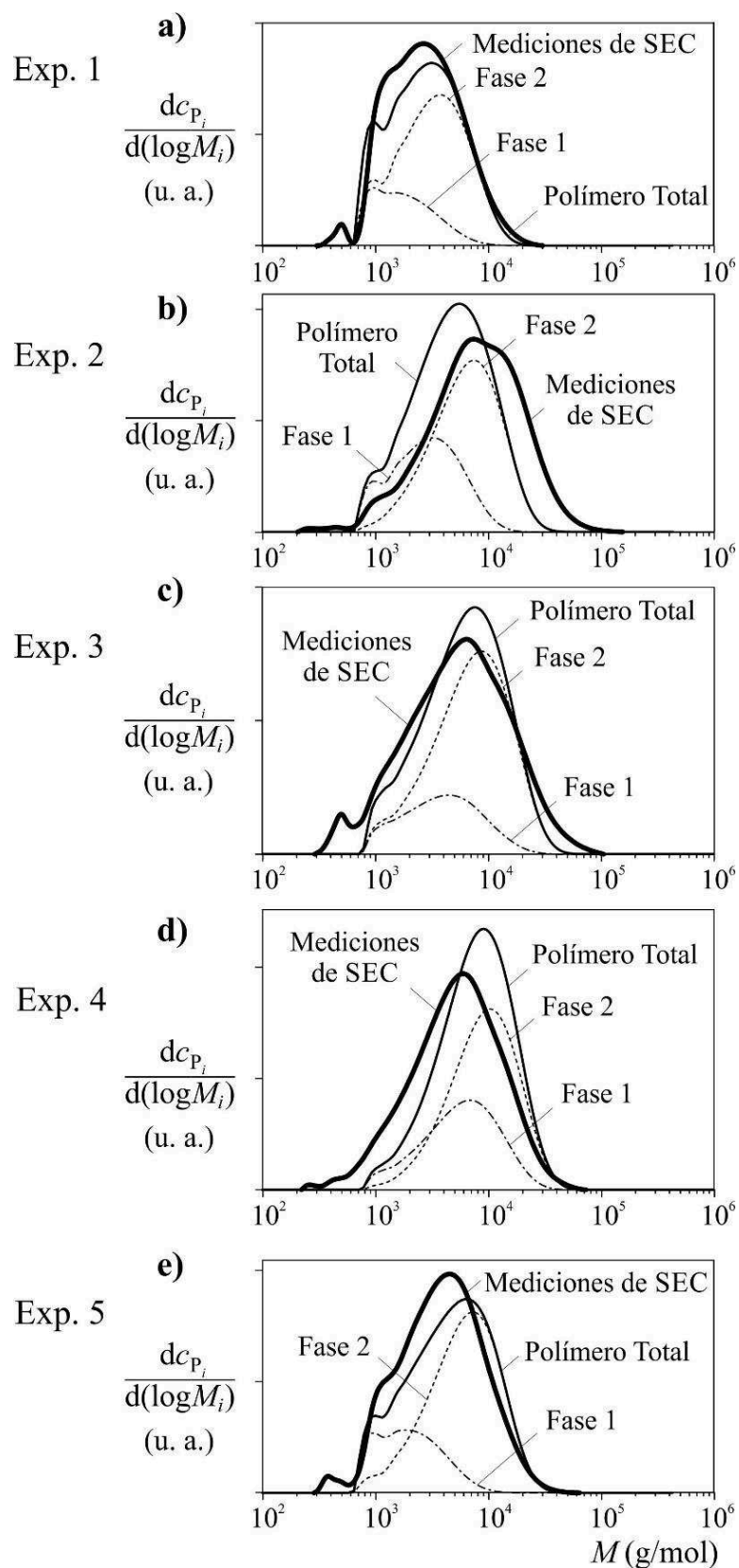


Figura 3.7. Exps. 1-5: DMMs finales medidas y predichas por el modelo de dos fases de los polímeros totales. Las DMMs totales predichas se componen de una DMM menor producida en la fase 1 y de una DMM mayor producida en la fase 2.

3.4.1 OTROS RESULTADOS DE SIMULACIÓN

La Figura 3.8 presenta la evolución temporal de las masas totales de reactivos y principales topologías poliméricas, obtenidas por adición de los productos de las fases 1 y 2 para el Exp. 1.

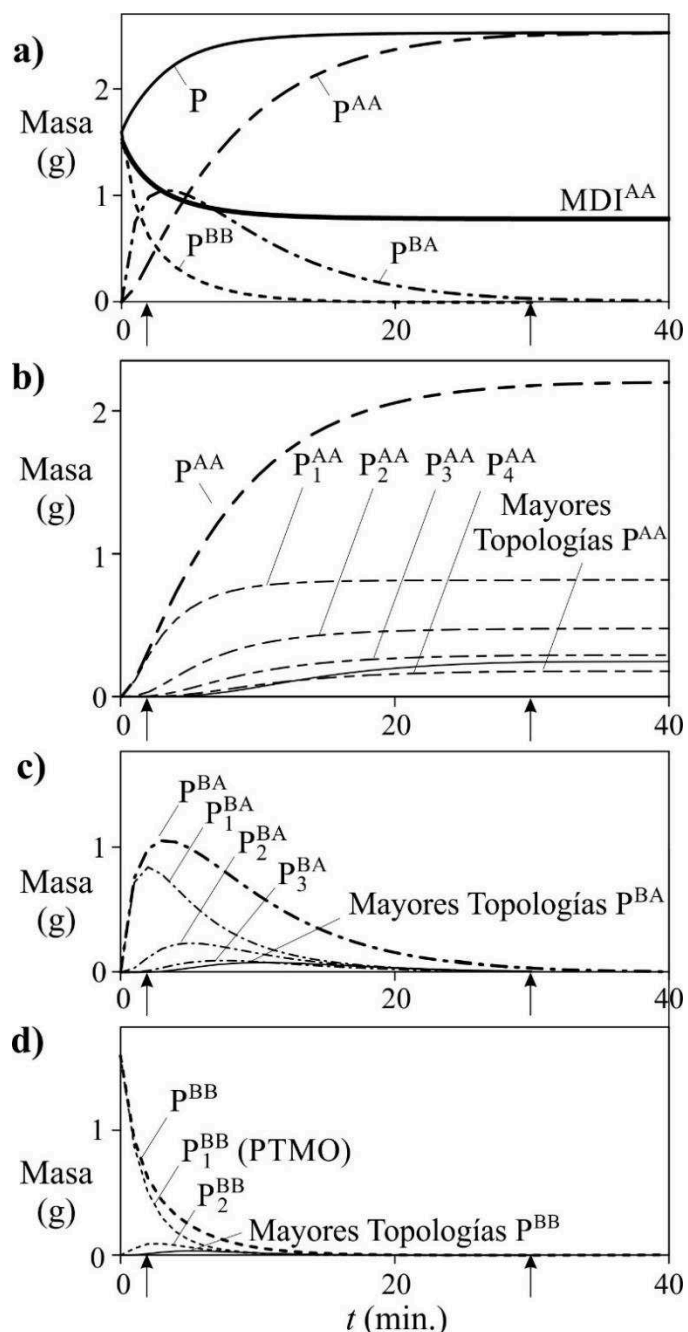


Figura 3.8. Exp. 1: predicciones del modelo de dos fases. Evoluciones temporales de las masas de: a) MDI, polímero total, y sub-conjuntos de especies poliméricas con grupos terminales AA, BA, y BB (P^{AA} , P^{BA} , y P^{BB}); b) P^{AA} y sus topologías principales; c) P^{BA} y sus topologías principales; y d) P^{BB} y sus topologías principales. Las DMMs del polímero total y de las principales topologías poliméricas a $t = 2$ y 30 min. (ver flechas) se presentan en la Figura 3.9.

En la Figura 3.8a se presentan las evoluciones del MDI sin reaccionar, del polímero total y de los sub-conjuntos de especies poliméricas con los mismos grupos terminales (P^{BA} , P^{AA} y P^{BB}). Se observa lo siguiente: i) la masa de las moléculas P^{BB} con grupos $-OH$ decae y tiende a cero; ii) la masa de las moléculas P^{BA} primero alcanza un máximo y luego tiende a cero; y iii) la masa de las moléculas P^{AA} aumenta hasta un “plateau” final que representa la masa total de polímero, y la masa de MDI sin reaccionar decae hasta un valor final constante. En las Figuras 3.8b, 3.8c y 3.8d, se muestran las funciones temporales de P^{BA} , P^{AA} y P^{BB} , junto con sus topologías más contribuyentes. En la Figura 3.8d, se puede apreciar que $P^{BB}(t)$ consiste principalmente de PTMO sin reaccionar.

Finalmente, la Figura 3.9 presenta las DMMs finales medidas y predichas del polímero total y de las principales topologías a $t_{final} = 30$ min. Se observa lo siguiente: a) cada topología exhibe una DMM normalizada fija, con masas molares medias fijas; b) la topología polimérica más abundante ($P_{1,R}^{AA}$) contiene una única secuencia de PTMO y dos grupos terminales $-NCO$; y c) las topologías superiores con $x \geq 5$ son las responsables del incremento en el valor global de $\bar{M}_{w,P}$.

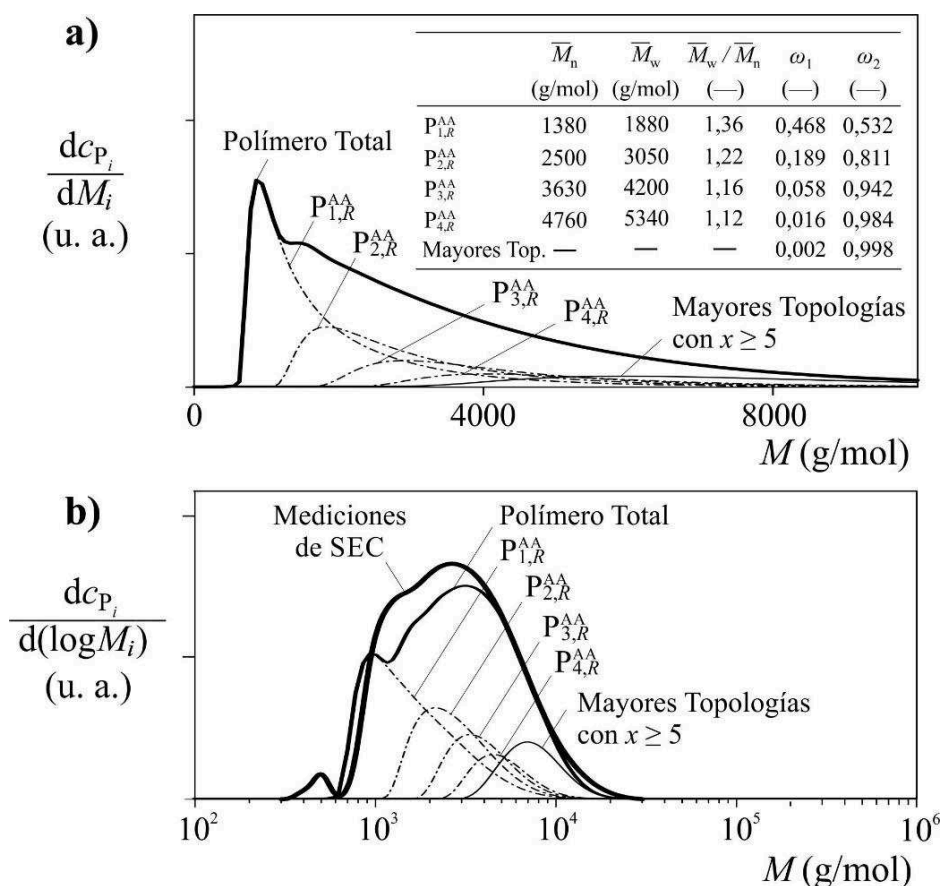


Figura 3.9. DMMs del polímero total del Exp. 1 a $t_{\text{final}} = 30$ min.: mediciones y predicciones del modelo de dos fases. La Figura 3.9a muestra la DMM predicha (con eje de abscisas lineal) del polímero total y de sus principales topologías. La tabla presenta las masas molares medias de las principales topologías, con (ω_1, ω_2) representando las fracciones máxicas de las DMMs del polímero producidas en las fases 1 y 2, respectivamente. La Figura 3.9b compara la DMM medida y predicha (con eje de abscisas logarítmico) para el polímero total y sus principales topologías. Las distribuciones totales de la Figura 3.9b también se presentan en la Figura 3.7a.

3.5. CONCLUSIONES

Este Capítulo presentó tres modelos matemáticos para simular la etapa de Prepolimerización de STPUs, un modelo simple global que se presentó parcialmente en el Capítulo 2 y dos nuevos modelos detallados: el modelo de una fase y el modelo de dos fases. Todos estos modelos adoptan las hipótesis clásicas de reactividad equivalente. Los modelos global y de una fase contienen un único parámetro ajustable: la constante cinética $k_{1,I}$. El modelo de dos fases incluye dos parámetros adicionales para la distribución de los reactivos en ambas fases de reacción. El modelo de dos fases tiene como objetivo simular cualquiera de los efectos

que tienden a ensanchar la DMM con respecto a la solución clásica, tales como: a) la presencia de reacciones intramoleculares o secundarias; y b) una segregación en la reacción por mezclado no perfecto y/o incompatibilidad de reactivos y especies poliméricas. Las causas reales de los ensanchamiento de las DMMs son todavía desconocidas.

Los modelos presentados (de una fase y de dos fases) son los primeros en la literatura que calculan la evolución de todas las diferentes especies moleculares generadas a lo largo de Prepolimerizaciones (no estequiométricas que incluyen macrodioles). En ambos modelos, cada especie molecular se caracteriza por su masa molar (calculada en forma precisa).

Con la constante cinética reportada en el Capítulo 2 ($k_{1,I} = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), el modelo global de las Ecs (3.11)-(3.13) y el modelo de una fase predijeron adecuadamente las funciones de: a) número de moles de grupos terminales sin reaccionar; b) número de moles de grupos uretano generados; y c) el \bar{M}_n de la mezcla de reacción global ($\bar{M}_{n,G}$). Comparado con las Ecs (3.11)-(3.13), el modelo de una fase permitió también predecir las funciones (temporales y del grado de avance) de $\bar{M}_{n,P}$, $\bar{M}_{w,P}$ y $\bar{M}_{w,G}$. Desafortunadamente, los valores de las masas molares medias y de las dispersidades resultaron subestimados por el modelo de una fase.

A fin de ajustar mejor las predicciones a las DMMs y sus medias, se desarrolló un modelo de dos fases que asume dos polimerizaciones homogéneas e independientes y con recetas iniciales diferentes. Las DMMs resultantes se componen de una fracción de menor masa molar producida en la fase 1, donde el exceso de MDI es mayor que en la receta, y una fracción de mayor masa molar producida en la fase 2, donde el exceso de MDI es menor que en la receta y en consecuencia está más cercana al equilibrio. Para una constante cinética fija, los tiempos de reacción requeridos para alcanzar grados de avance elevados aumentan a medida que la receta tiende al equilibrio. Esta es la razón por la que en el paso 1 del procedimiento de ajuste, la fase 2 con $k_{1,I}$ retrasó la dinámica de reacción total con respecto al modelo de una fase. En el paso 2 del procedimiento de ajuste, la constante cinética se duplicó a $k_{1,II} = 0,00265 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, de modo de predecir los valores observados tanto de $\bar{M}_{n,G}$ como de $\bar{M}_{w,P}$ a los tiempos de reacción finales.

El esquema de reacción se puede extender para incluir otros efectos, tales como diferentes reactividades en los diisocianatos asimétricos y la generación de especies cíclicas. En el Capítulo 4, el modelo de una fase se extiende para simular las etapas de Finalización, que comienzan al adicionar el extensor de cadena. El modelo de la etapa de Finalización calcula las distribuciones de masas molares y de composición química del copolímero multibloque

creciente. Para resolver el incremento en el número de especies poliméricas generadas a lo largo de la etapa de Finalización, se desarrolló un procedimiento de cálculo simplificado pero aun así preciso.

CAPÍTULO 4:

MODELADO MATEMÁTICO DE LA ETAPA DE FINALIZACIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 3 se resumieron las principales características de modelos matemáticos publicados para la síntesis de poliuretanos lineales cuyos objetivos fueron predecir las DMMs y/o sus medias (Tabla 3.1). En dicho Capítulo, se presentaron además novedosos modelos matemáticos desarrollados en esta Tesis para la etapa de Prepolimerización que permiten predecir la evolución de las DMMs tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos. Dichos modelos no tienen en cuenta la presencia de un extensor de cadena y no pueden ser aplicados a la etapa de Finalización.

En la literatura (como se expuso en el Capítulo 3) se han reportado relativamente pocos modelos que son aplicables al proceso de síntesis completo de STPU a partir de diisocianato, macrodiol y extensor de cadena. Dichos modelos son todos estocásticos y simulan la etapa de Finalización de una polimerización en dos etapas (Peebles, 1974, 1976) y/o la polimerización en una etapa (Case, 1958; Lopez-Serrano, 1980; Johnson y O'Driscoll, 1984; Speckhard et al., 1986, 1987; Miller et al., 1986, 1987; Shiau, 2001).

Para la etapa de Finalización en procesos en dos etapas, Peebles (1974) investigó el efecto de considerar reactividades no equivalentes para los grupos funcionales del diisocianato en la distribución de secuencias de segmentos rígidos. Dicho autor observó que, bajo las hipótesis clásicas y a conversión total de grupos reactivos en condiciones estequiométricas, la distribución de secuencias de segmentos rígidos es la distribución más probable o de Schulz-Flory (Peebles, 1974). En un trabajo posterior, Peebles (1976) investigó teóricamente el efecto de la concentración de reactivos y del número de etapas de la polimerización (una o dos) en la distribución de secuencias de segmentos rígidos, obteniendo menores dispersidades para polimerizaciones en dos etapas.

Para polimerizaciones en una etapa, Case (1958) desarrolló un procedimiento general para estimar DMMs que tiene en cuenta los diferentes grupos funcionales en las cadenas de polímero. Lopez-Serrano et al. (1980) desarrollaron un modelo que considera diferentes reactividades para los grupos $-OH$ del macrodiol con respecto al extensor de cadena, y que permite calcular directamente las masas molares medias, evitando el cálculo de las distribuciones completas. Johnson y O'Driscoll (1984) investigaron el efecto de considerar diferentes reactividades para los grupos $-NCO$ del diisocianato y diferentes reactividades para los grupos $-OH$ del macrodiol con respecto al extensor de cadena en la DLC de STPUs. Speckhard et al. (1986) fueron los primeros en desarrollar un modelo que requiere como dato la DMM del macrodiol. Este modelo considera diferentes reactividades para los grupos terminales en el diisocianato e impone la distribución más probable (basado en las conclusiones de Peebles, 1974, 1976), tanto para la distribución de secuencias de segmentos rígidos como para la distribución de secuencias de los bloques rígidos/flexibles. Esta imposición restringe la predicción de la DMM y la DCQ a conversiones cercanas a 1. Miller et al. (1986) extendieron el modelo mencionado anteriormente para emular la separación de fases prematura en sistemas heterogéneos, considerando el proceso de polimerización en dos fases independientes. Miller et al. (1987) desarrollaron un modelo que considera diferentes reactividades en el macrodiol con respecto al extensor de cadena y separación de fases prematura a diferentes conversiones. Speckhard et al. (1987) emplearon los tres modelos mencionados anteriormente (Speckhard et al., 1986; Miller et al., 1986, 1987) para simular reacciones entre 2,4- o 2,6-TDI, HTPB y BD. Dichos autores compararon los resultados de simulación con mediciones reportadas por Xu et al. (1983) y Chen et al. (1983), obteniéndose la mejor concordancia con el modelo reportado por Miller et al. (1986). Finalmente, Shiau (2001) investigó el efecto de los métodos de síntesis sobre las masas molares medias de los STPUs, a partir de las masas molares medias del prepolímero inicial, evitando el cálculo de la distribución completa.

Los modelos matemáticos mencionados previamente no son capaces de predecir la DMM y la DCQ a lo largo de toda la reacción de polimerización. En tal sentido, los modelos determinísticos pueden ser una herramienta útil para estos casos, donde el tiempo resulta una variable importante.

El objetivo del presente Capítulo es simular la etapa de Finalización, considerando todas las especies moleculares presentes en la mezcla de reacción. A tales efectos, se desarrolló un nuevo modelo matemático, el cual se extiende del modelo de una fase presentado en el Capítulo 3 y considera un nuevo algoritmo de cálculo para resolver los balances de masa. Este

algoritmo permite reducir el elevado número de ecuaciones diferenciales que caracteriza a estos modelos.

4.2 CONSIDERACIONES GENERALES

4.2.1 ESQUEMA DE REACCIÓN, NOMENCLATURA Y VARIABLES GLOBALES

Las Tablas 4.1a,b presentan los esquemas de reacción global de las etapas de Prepolimerización y Finalización, respectivamente, junto con la nomenclatura empleada. Ambos esquemas adoptan las hipótesis clásicas de reacciones intermoleculares irreversibles y reactividades equivalentes.

La nomenclatura de las Tablas 4.1a,b se extendió de la nomenclatura utilizada en el Capítulo 3, con el fin de considerar la contribución del extensor de cadena incorporado en la etapa de Finalización. Así, los símbolos a continuación describen las distintas especies poliméricas contenidas en la mezcla de reacción:

$$P_{y,x,R}^{AA}, P_{y,x,R}^{BA} \text{ y } P_{y,x,R}^{BB}, \text{ con } (y,x,R=0,1,\dots) \text{ y } (y,x,R) \neq (0,0,R)$$

donde los superíndices A ($\equiv -\text{NCO}$) y B ($\equiv -\text{OH}$) representan la naturaleza química de los grupos terminales; el subíndice y el número de unidades de BD incorporadas; el subíndice x el número de secuencias de PTMO; y el subíndice R el número total de unidades repetitivas de PTMO. Nótese lo siguiente: i) $P_{0,1,R}^{BB}$ con ($R = 1, 2, \dots$) representa el macrodiol (PTMO) sin reaccionar; ii) MDI^{AA} y BD^{BB} representan los reactivos de baja masa molar (MDI y BD) sin reaccionar (no se consideran especies poliméricas), respectivamente; iii) a lo largo de la Prepolimerización: $y = 0$; iv) la nomenclatura empleada no considera la distribución de los segmentos rígidos y flexibles en las cadenas moleculares, sino el número total de unidades repetitivas contenidas en todos los segmentos rígidos y flexibles; y v) al inicio de la etapa de Finalización, el PTMO ha reaccionado completamente, y en consecuencia, en esta etapa sólo se generan segmentos rígidos por reacción con el extensor de cadena.

Así, las especies poliméricas se especifican por cinco parámetros (A, B, y, x, R), mientras que las topologías poliméricas se especifican por sólo cuatro parámetros (A, B, y, x), como sigue:

$$P_{y,x}^{AA}, P_{y,x}^{BA} \text{ y } P_{y,x}^{BB}, \text{ con } (y,x=0,1,\dots) \text{ y } (y,x) \neq (0,0)$$

Tabla 4.1a. Esquema Global de la Prepolimerización y Nomenclatura Empleada.

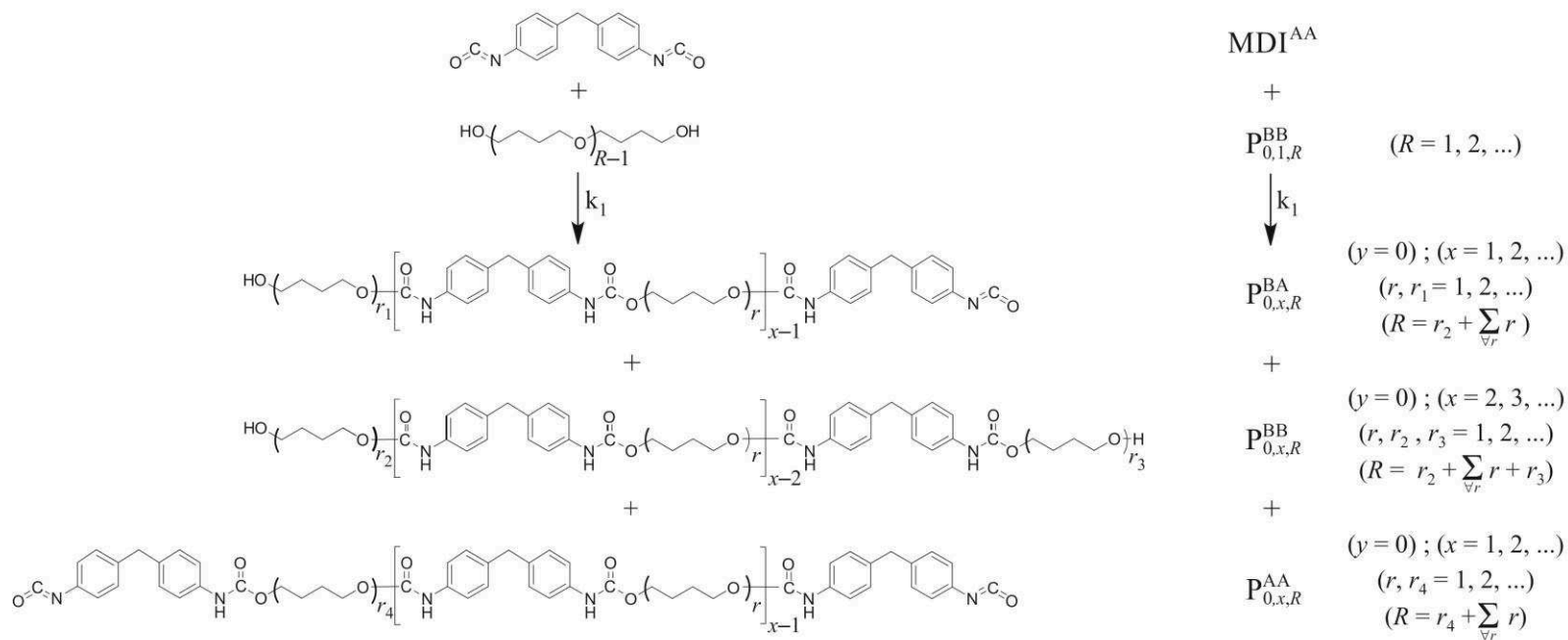
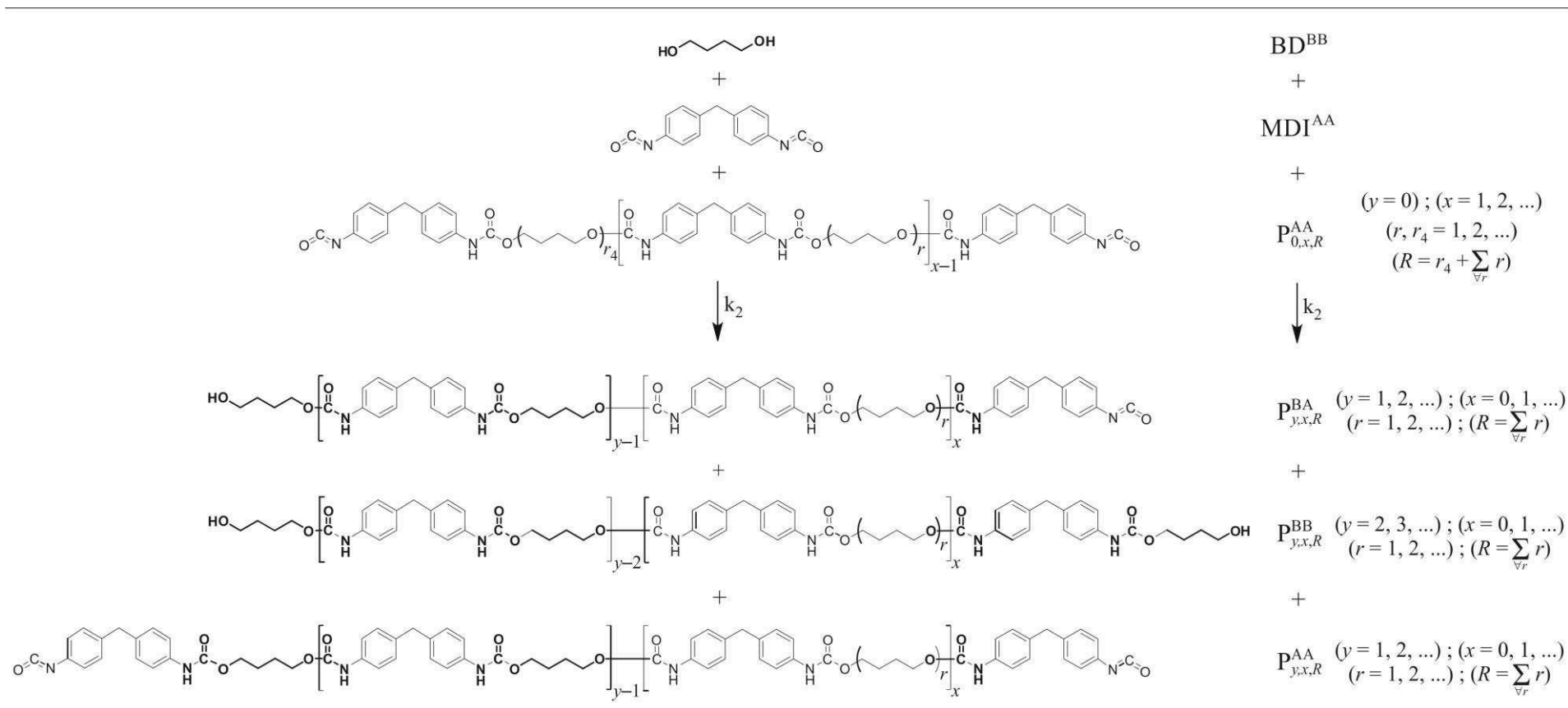


Tabla 4.1b. Esquema Global de la Etapa de Finalización y Nomenclatura Empleada.



P^{AA} , P^{BA} y P^{BB} son los sub-conjuntos de especies poliméricas conteniendo grupos terminales AA, BA y BB, respectivamente, para todas las combinaciones posibles de (y, x, R) . Además, P es el conjunto completo de especies poliméricas. Finalmente, $[z]$ (en mol L⁻¹) y c_z (en g L⁻¹) representan a las concentraciones molares y másicas de z , respectivamente (siendo z cualquier tipo de especie). Así, se puede escribir:

$$[P_{y,x}^{BA}] = \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BA}] \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.1)$$

$$[P^{BA}] = \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BA}] \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.2)$$

$$[P] = \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{AA}] + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BA}] + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BB}] \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.3)$$

$$C_{P_{y,x}^{BA}} = \sum_{\forall R} C_{P_{y,x,R}^{BA}} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.4)$$

$$C_{P^{BA}} = \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} C_{P_{y,x,R}^{BA}} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.5)$$

$$C_P = \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} C_{P_{y,x,R}^{AA}} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} C_{P_{y,x,R}^{BA}} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} C_{P_{y,x,R}^{BB}} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.6)$$

Las masas molares de $P_{y,x,R}^{AA}$, $P_{y,x,R}^{BA}$ y $P_{y,x,R}^{BB}$ se representan por $M_{P_{y,x,R}^{AA}}$, $M_{P_{y,x,R}^{BA}}$ y $M_{P_{y,x,R}^{BB}}$, respectivamente; y sus expresiones están dadas por las Ecs. (D.1)-(D.15) del Apéndice D. La concentración másica de cualquier especie genérica $P_{y,x,R}^{BA}$ se obtiene a través de su concentración molar según:

$$C_{P_{y,x,R}^{BA}} = [P_{y,x,R}^{BA}] \times M_{P_{y,x,R}^{BA}} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.7)$$

En la etapa de Finalización, la masa molar de cualquier especie polimérica $P_{y,x,R}^{BA}$ ($M_{P_{y,x,R}^{BA}}$) se subdivide en la masa molar de sus segmentos flexibles ($M_{P_{y,x,R}^{BA},SF}$), la masa molar de sus segmentos rígidos ($M_{P_{y,x,R}^{BA},SR}$) y la masa molar de sus grupos terminales ($M_{P_{y,x,R}^{BA},GT}$), es decir:

$$M_{P_{y,x,R}^{BA}} = M_{P_{y,x,R}^{BA},SF} + M_{P_{y,x,R}^{BA},SR} + M_{P_{y,x,R}^{BA},GT} \quad (4.8)$$

El porcentaje en masa de segmentos rígidos en cada especie $P_{y,x,R}^{BA}$ se define como:

$$\%SR_{P_{y,x,R}^{BA}} = \frac{M_{P_{y,x,R}^{BA},SR}}{M_{P_{y,x,R}^{BA}}} \times 100 \quad (4.9)$$

Para el polímero total, el porcentaje en masa de segmentos rígidos está dado por:

$$\%SR_p = \frac{\sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{y,x,R}^{AA}}(t) \times \%SR_{P_{y,x,R}^{AA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{y,x,R}^{BA}}(t) \times \%SR_{P_{y,x,R}^{BA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{y,x,R}^{BB}}(t) \times \%SR_{P_{y,x,R}^{BB}} \right\}}{\sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{y,x,R}^{AA}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{y,x,R}^{BA}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{y,x,R}^{BB}}(t)} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.10)$$

Las DMMs en número y en peso se representan por las funciones discretas $[P_i](M_i)$ y $c_{P_i}(M_i)$, respectivamente; donde P_i con $(i = 1, 2, \dots)$ son especies poliméricas hipotéticas de masas molares M_i , definidas como múltiplos de la unidad repetitiva del PTMO ($\Delta M = 72 \text{ g mol}^{-1}$). Las concentraciones (molares y másicas) de P_i se pueden calcular sumando las concentraciones de todas las especies poliméricas contenidas en los rangos $[(M_i - \Delta M/2), (M_i + \Delta M/2)]$. Así, se puede escribir:

$$[P_i](M_i) = \sum_{M_i - \Delta M/2}^{M_i + \Delta M/2} [P_{y,x,R}^{AA}](M_{P_{y,x,R}^{AA}}) + \sum_{M_i - \Delta M/2}^{M_i + \Delta M/2} [P_{y,x,R}^{BA}](M_{P_{y,x,R}^{BA}}) + \sum_{M_i - \Delta M/2}^{M_i + \Delta M/2} [P_{y,x,R}^{BB}](M_{P_{y,x,R}^{BB}}) \quad (i = 1, 2, \dots); (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.11)$$

$$c_{P_i}(M_i) = \sum_{M_i - \Delta M/2}^{M_i + \Delta M/2} c_{P_{y,x,R}^{AA}}(M_{P_{y,x,R}^{AA}}) + \sum_{M_i - \Delta M/2}^{M_i + \Delta M/2} c_{P_{y,x,R}^{BA}}(M_{P_{y,x,R}^{BA}}) + \sum_{M_i - \Delta M/2}^{M_i + \Delta M/2} c_{P_{y,x,R}^{BB}}(M_{P_{y,x,R}^{BB}}) \quad (i = 1, 2, \dots); (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.12)$$

La DCQ en peso se representa por la función discreta $c_{P_j}(\%SR_j)$; donde P_j con $(j = 1, 2, \dots)$ son especies poliméricas hipotéticas de porcentaje en masa de segmentos rígidos $\%SR_j$. Las concentraciones másicas de P_j se pueden estimar sumando las concentraciones de todas las especies poliméricas contenidas en los rangos $[(\%SR_j - \Delta \%SR/2), (\%SR_j + \Delta \%SR/2)]$, según:

$$c_{P_j}(\%SR_j) = \sum_{\%SR_j - \Delta \%SR/2}^{\%SR_j + \Delta \%SR/2} c_{P_{y,x,R}^{AA}}(\%SR_{P_{y,x,R}^{AA}}) + \sum_{\%SR_j - \Delta \%SR/2}^{\%SR_j + \Delta \%SR/2} c_{P_{y,x,R}^{BA}}(\%SR_{P_{y,x,R}^{BA}}) + \sum_{\%SR_j - \Delta \%SR/2}^{\%SR_j + \Delta \%SR/2} c_{P_{y,x,R}^{BB}}(\%SR_{P_{y,x,R}^{BB}}) \quad (j = 1, 2, \dots); (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.13)$$

dependen solamente de la correspondiente distribución de $X_{PTMO_{se},x}(M_{PTMO_{se}})$ y de un corrimiento generado por las unidades del MDI y/o BD en cada cadena, se puede escribir:

$$M_{P_{y,x}^{BB}} = M_{PTMO_{se}} + x M_{H_2O} + (x + y - 1) M_{MDI} + y M_{BD} \quad (y, x = 0, 1, \dots) \quad (4.15a)$$

$$M_{P_{y,x}^{BA}} = M_{PTMO_{se}} + x M_{H_2O} + (x + y) M_{MDI} + y M_{BD} \quad (y, x = 0, 1, \dots) \quad (4.15b)$$

$$M_{P_{y,x}^{AA}} = M_{PTMO_{se}} + x M_{H_2O} + (x + y + 1) M_{MDI} + y M_{BD} \quad (y, x = 0, 1, \dots) \quad (4.15c)$$

donde $M_{PTMO_{se}}$ son las masas molares del PTMO sin los extremos; $M_{P_{y,x}^{BB}}$, $M_{P_{y,x}^{BA}}$ y $M_{P_{y,x}^{AA}}$ son las masas molares que permiten obtener las distribuciones de cada topología polimérica; x es el número de secuencias de PTMO incorporadas; y es el número de unidades de BD incorporadas; $M_{MDI} = 250,25 \text{ g mol}^{-1}$; y $M_{BD} = 90,12 \text{ g mol}^{-1}$.

Finalmente, a cualquier tiempo y para valores fijos de x e y , las concentraciones molares de las especies poliméricas ($[P_{y,x,R}^{BB}]$, $[P_{y,x,R}^{BA}]$ y $[P_{y,x,R}^{AA}]$) se obtienen a partir de la convolución de las concentraciones de las topologías poliméricas ($[P_{y,x}^{BB}]$, $[P_{y,x}^{BA}]$ y $[P_{y,x}^{AA}]$), de la siguiente manera:

$$[P_{y,x,R}^{AA}](M_i) = \sum_{M_i'=0}^{\infty} \left\{ [P_{y,x}^{AA}](M_i') \times X_{P_{y,x}^{AA}}(M_i - M_i') \right\} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.16a)$$

$$[P_{y,x,R}^{BA}](M_i) = \sum_{M_i'=0}^{\infty} \left\{ [P_{y,x}^{BA}](M_i') \times X_{P_{y,x}^{BA}}(M_i - M_i') \right\} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.16b)$$

$$[P_{y,x,R}^{BB}](M_i) = \sum_{M_i'=0}^{\infty} \left\{ [P_{y,x}^{BB}](M_i') \times X_{P_{y,x}^{BB}}(M_i - M_i') \right\} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (4.16c)$$

4.2.3 MEDICIONES DEL CAPÍTULO 2

A efectos del ajuste y validación del modelo, se consideran las etapas de Finalización de los Exps. 1-5 del Capítulo 2. Las secciones superiores de la Tabla 4.2 reproducen las recetas y las mediciones a los tiempos de reacción finales (t_{final}), de las masas molares medias del polímero total ($\bar{M}_{n,P}$, $\bar{M}_{w,P}$) y de la mezcla de reacción global ($\bar{M}_{n,G}$, $\bar{M}_{w,G}$). Los tiempos de reacción final (t_{final}) representan los tiempos a los cuales se tomó la última muestra de reacción de Finalización. A partir de las mediciones a $t = t_{\text{final}}$, nótese que las dispersidades de masas molares de los polímeros totales ($\bar{M}_{w,P}/\bar{M}_{n,P}$) son todas mayores a 4 (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Experimentos 1-5. Sección Superior: Recetas del Capítulo 2. Sección Inferior: Mediciones del Capítulo 2 y Resultados de Simulación para el Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas con $k_2 = 1,94 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
<i>Recetas</i>					
[MDI]/[PTMO]/[BD]	1,0/0,3/0,7	1,0/0,7/0,3	1,0/0,3/0,7	1,0/0,7/0,3	1,0/0,5/0,5
<i>Iniciales en la Prepolimerización</i>					
$n_{\text{PTMO}_1}^0$ o $n_{\text{PTMO}_2}^0$ (mol)	0,00182 ^a	0,00280 ^a	0,00201 ^b	0,00208 ^b	0,00335 ^a
Masa de PTMO (g)	1,815	2,792	4,069	4,207	3,341
n_{MDI}^0 (mol)	0,00605	0,00400	0,0067	0,00297	0,0067
Masa de MDI (g)	1,517	1,001	1,677	0,743	1,677
<i>Compuestos Adicionados al Inicio de la Etapa de Finalización y Tiempos Finales</i>					
n_{BD}^0 (g)	0,00469	0,00120	0,00469	0,00089	0,00335
Masa de BD (mol)	0,423	0,108	0,423	0,080	0,302
THF (mL)	20	20	20	20	20
t_{final} (h)	2580	2580	2580	2580	2580
<i>Resultados de Masas Molares Medias</i>					
<i>Mediciones a t_{final}</i>					
$\bar{M}_{\text{n,P}}(t_{\text{final}})$ (g mol ⁻¹)	6840	12300	11000	8150	9160
$\bar{M}_{\text{w,P}}(t_{\text{final}})$ (g mol ⁻¹)	41500	52600	51300	52500	46900
$\bar{M}_{\text{w,P}}/\bar{M}_{\text{n,P}}(t_{\text{final}})$ (—)	6,07	4,28	4,67	6,44	5,12
<i>Predicciones por el Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas</i>					
$\bar{M}_{\text{n,P}}(t_{\text{final}})$ (g mol ⁻¹)	5460	7070	8440	9510	7500
$\bar{M}_{\text{w,P}}(t_{\text{final}})$ (g mol ⁻¹)	11600	15400	20300	21000	16900
$\bar{M}_{\text{w,P}}/\bar{M}_{\text{n,P}}(t_{\text{final}})$ (—)	2,12	2,18	2,41	2,21	2,26
$\bar{M}_{\text{n,G}}(t_{\text{final}})$ (g mol ⁻¹)	5090	6260	7820	8200	6890
$\bar{M}_{\text{w,G}}(t_{\text{final}})$ (g mol ⁻¹)	11500	15400	20300	21000	16900
$\bar{M}_{\text{w,G}}/\bar{M}_{\text{n,G}}(t_{\text{final}})$ (—)	2,26	2,45	2,59	2,56	2,45

^a PTMO₁. ^b PTMO₂.

Para el Exp. 1, los puntos de la Figura 4.1 representan las mediciones a varios tiempos de reacción. La Figura 4.1a presenta las mediciones de los números de moles de grupos terminales isocianato e hidroxilo y de los números de moles de grupos uretano generados. La Figura 4.1b presenta las mediciones de las masas molares medias del polímero total.

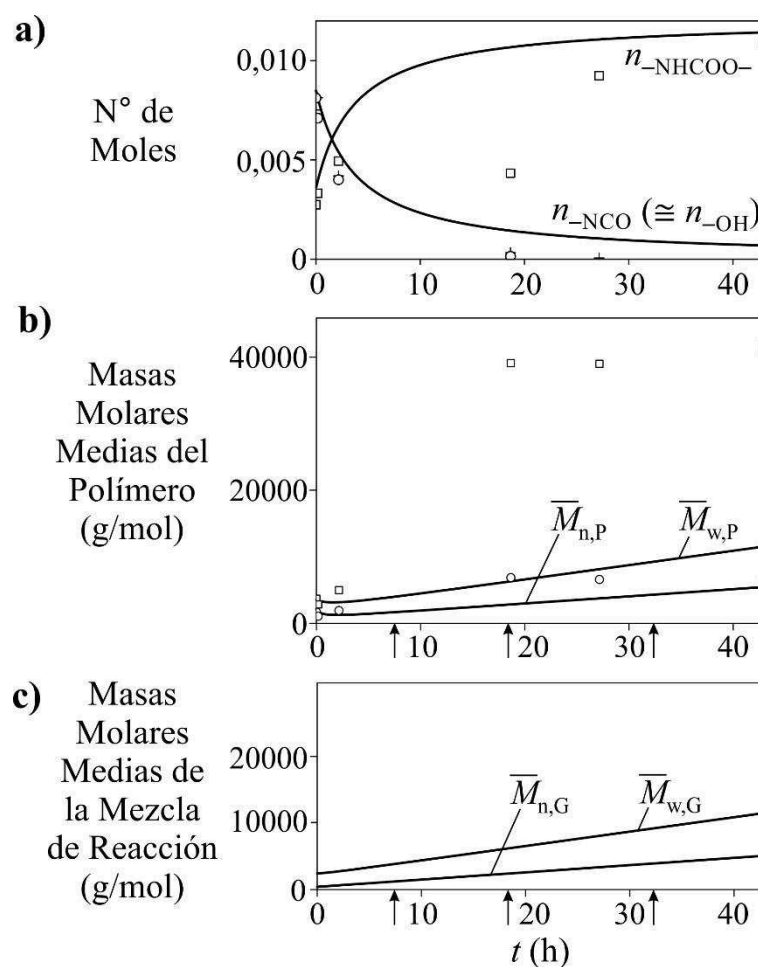


Figura 4.1. Exp. 1: etapa de Finalización. Mediciones reproducidas del Capítulo 2 y predicciones por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas con $k_2 = 1,94 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las Figuras 4.1a-c muestran las evoluciones temporales de: a) número de moles de grupos terminales sin reaccionar ($n_{\text{-NCO}}$ y $n_{\text{-OH}}$) y grupos internos generados ($n_{\text{-NHCOO-}}$); b) masas molares medias de polímero total; y c) masas molares medias de la mezcla de reacción global. Las DMMs medidas y predichas a $t = 130, 1120$ y 2580 min. (ver flechas) se muestran en la Figura 4.6.

4.3 MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS

El modelo se basa en el mecanismo de reacción para las etapas de Prepolimerización y Finalización de la Tabla 4.3. Estos consideran (a nivel de topologías poliméricas) todas las reacciones posibles entre los grupos terminales A y B contenidos en los reactivos y en las diferentes topologías. Los balances de masa correspondientes están dados por las Ecs. (E.1)-(E.4) para la Prepolimerización y por las Ecs. (E.5)-(E.10) para la etapa de Finalización (ver el Apéndice E). Al igual que los modelos desarrollados en el Capítulo 3, el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas requiere como dato la DMM en número discreta del macrodiol inicial (Figura 3.1). Para las simulaciones se adoptaron las constantes cinéticas empleadas previamente (en los Capítulos 2 y 3). El modelo consiste de las Ecs. (4.1)-(4.13), (D.1)-(D.23) y (E.1)-(E.10). Su solución numérica permite obtener la evolución temporal de las especies poliméricas generadas y de los reactivos sin reaccionar a lo largo de ambas etapas de polimerización. El algoritmo de cálculo que se utiliza requiere la resolución de las Ecs. (4.14)-(4.16) a fin de resolver: i) el balance de masa a nivel de topologías poliméricas; y ii) la recuperación de las especies poliméricas. El diagrama de flujo computacional para las etapas de Prepolimerización y de Finalización se presenta en las Tablas 4.4 y 4.5, respectivamente. El programa computacional se escribió en MatLab[®] para una computadora estándar con procesador Intel[®] Core[™] i3-3220 a 3,30 GHz, con 4,0 GB de memoria RAM y sistema operativo de 64-bits. Las ecuaciones diferenciales (E.1)-(E.4) y (E.5)-(E.10) se resolvieron a través de un procedimiento de discretización Forward-Euler, empleando un paso de tiempo constante de 1 s para la Prepolimerización y de 1 min. para la Finalización. La simulación de un experimento de Prepolimerización típico requirió alrededor de 1 min. de tiempo de computación, y la simulación de un experimento de Finalización típico, alrededor de 2 h. Al final de la Prepolimerización, se calcularon alrededor de 4×10^4 tipos de especies moleculares diferentes, con el 11% de ellas representando alrededor del 99% de la masa de reacción total. Al final de la etapa de Finalización, se calcularon alrededor de 10^7 especies moleculares diferentes.

Tabla 4.3. Mecanismos de Prepolimerización y Finalización a Nivel de Especies Poliméricas.

<i>Prepolimerización</i>		
$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{P}_{0,x}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{0,x}^{\text{BA}}$	$(y = 0) ; (x = 1, 2, \dots)$	(4.I)
$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{P}_{0,x}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{0,x}^{\text{AA}}$	$(y = 0) ; (x = 1, 2, \dots)$	(4.II)
$\text{P}_{0,x_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{0,x_2}^{\text{AA}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{0,x_1+x_2}^{\text{AA}}$	$(y = 0) ; (x_1, x_2 = 1, 2, \dots)$	(4.III)
$\text{P}_{0,x_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{0,x_2}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{0,x_1+x_2}^{\text{BA}}$	$(y = 0) ; (x_1, x_2 = 1, 2, \dots)$	(4.IV)
$\text{P}_{0,x_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{0,x_2}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{0,x_1+x_2}^{\text{BB}}$	$(y = 0) ; (x_1, x_2 = 1, 2, \dots)$	(4.V)
$\text{P}_{0,x_1}^{\text{AA}} + \text{P}_{0,x_2}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_1} \text{P}_{0,x_1+x_2}^{\text{AB}}$	$(y = 0) ; (x_1, x_2 = 1, 2, \dots)$	(4.VI)
<i>Finalización</i>		
$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{BD}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{1,0}^{\text{BA}}$	$(y = 0) ; (x = 0)$	(4.VII)
$\text{BD}^{\text{BB}} + \text{P}_{y-1,x}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y,x}^{\text{BB}}$	$(y = 1, 2, \dots) ; (x = 0, 1, \dots)$	(4.VIII)
$\text{BD}^{\text{BB}} + \text{P}_{y-1,x}^{\text{AA}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y,x}^{\text{BA}}$	$(y = 2, 3, \dots) ; (x = 0, 1, \dots)$	(4.IX)
$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{P}_{y,x}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y,x}^{\text{AA}}$	$(y, x = 0, 1)$	(4.X)
$\text{MDI}^{\text{AA}} + \text{P}_{y,x}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y,x}^{\text{BA}}$	$(y, x = 0, 1)$	(4.XI)
$\text{P}_{y_1,x_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{x_2,x_2}^{\text{AA}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y_1+y_2,x_1+x_2}^{\text{AA}}$	$(y_1, y_2, x_1, x_2 = 0, 1, \dots)$	(4.XII)
$\text{P}_{y_1,x_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{y_2,x_2}^{\text{BA}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y_1+y_2,x_1+x_2}^{\text{BA}}$	$(y_1, y_2, x_1, x_2 = 0, 1, \dots)$	(4.XIII)
$\text{P}_{y_1,x_1}^{\text{BA}} + \text{P}_{y_2,x_2}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y_1+y_2,x_1+x_2}^{\text{BB}}$	$(y_1, y_2, x_1, x_2 = 0, 1, \dots)$	(4.XIV)
$\text{P}_{y_1,x_1}^{\text{AA}} + \text{P}_{y_2,x_2}^{\text{BB}} \xrightarrow{k_2} \text{P}_{y_1+y_2,x_1+x_2}^{\text{AB}}$	$(y_1, y_2, x_1, x_2 = 0, 1, \dots)$	(4.XV)

Tabla 4.4. Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas para la Prepolimerización: Diagrama de Flujo Computacional.

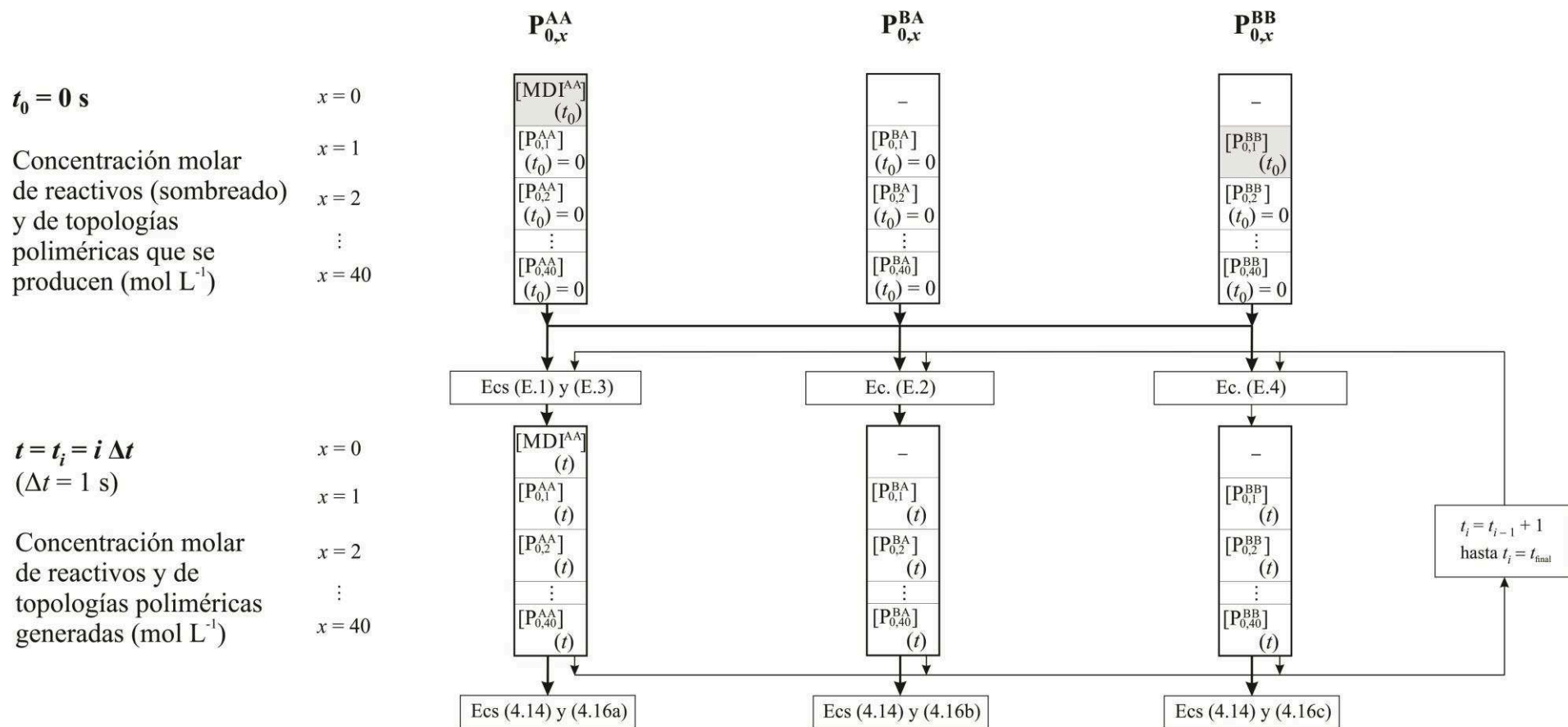


Tabla 4.4. Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas para la Prepolimerización: Diagrama de Flujo Computacional. (Continuación)

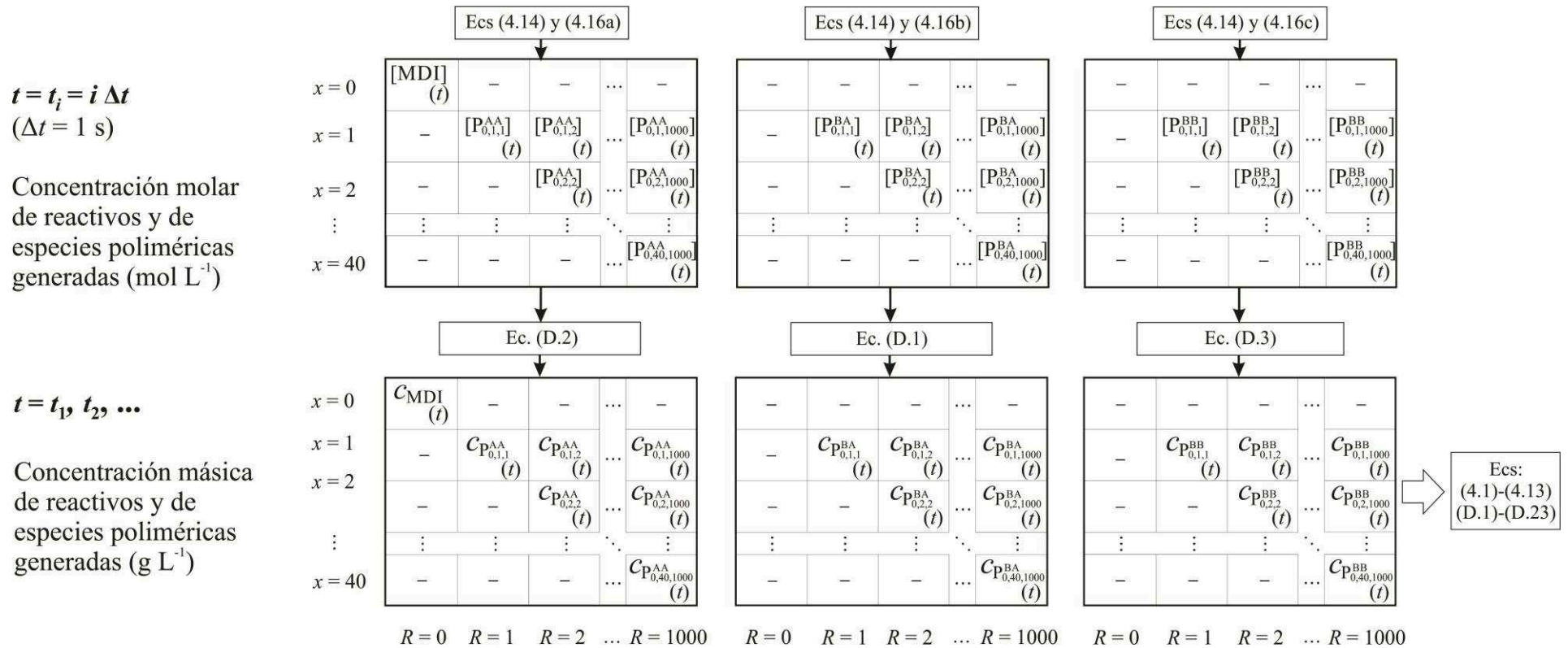


Tabla 4.5. Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas para la Etapa de Finalización: Diagrama de Flujo Computacional.

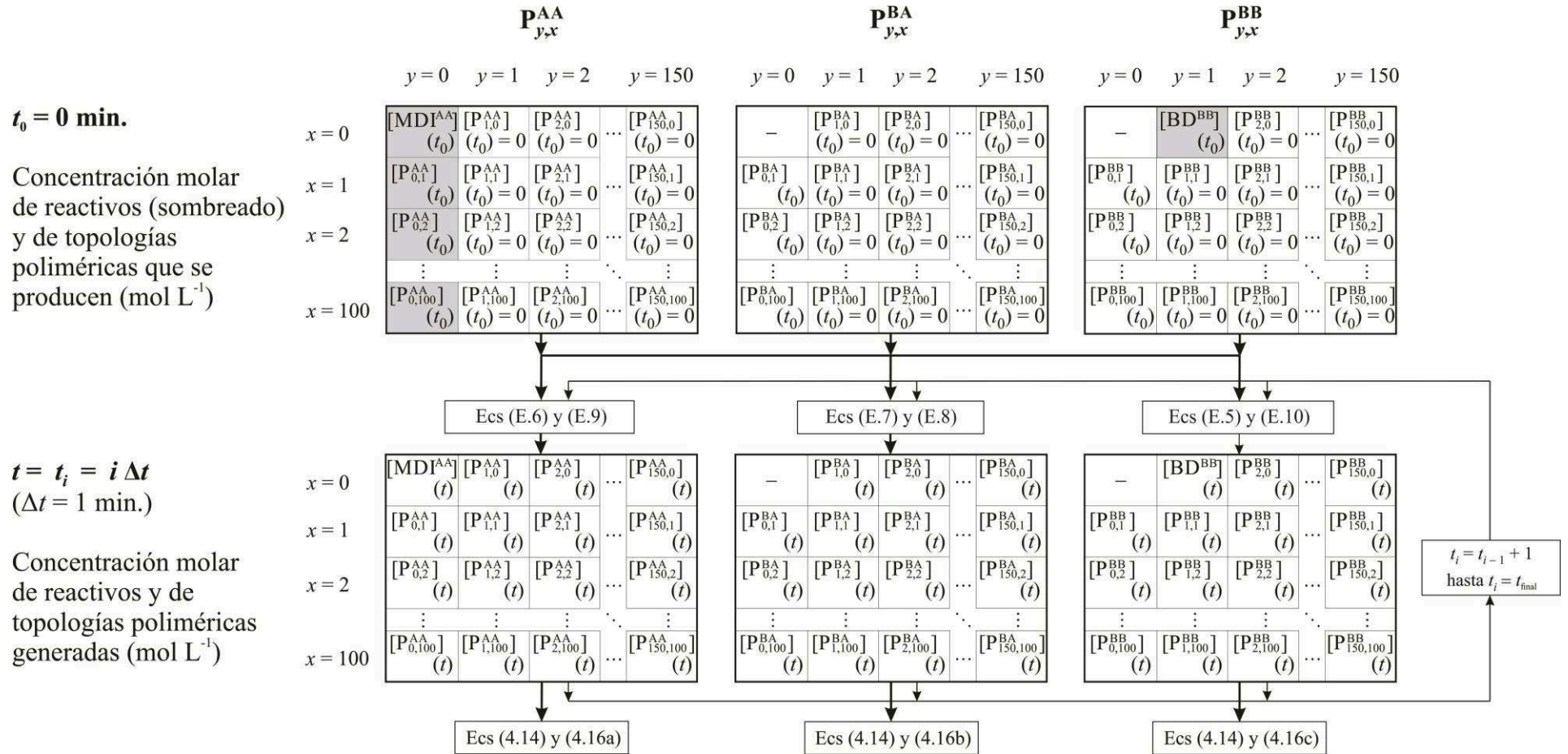
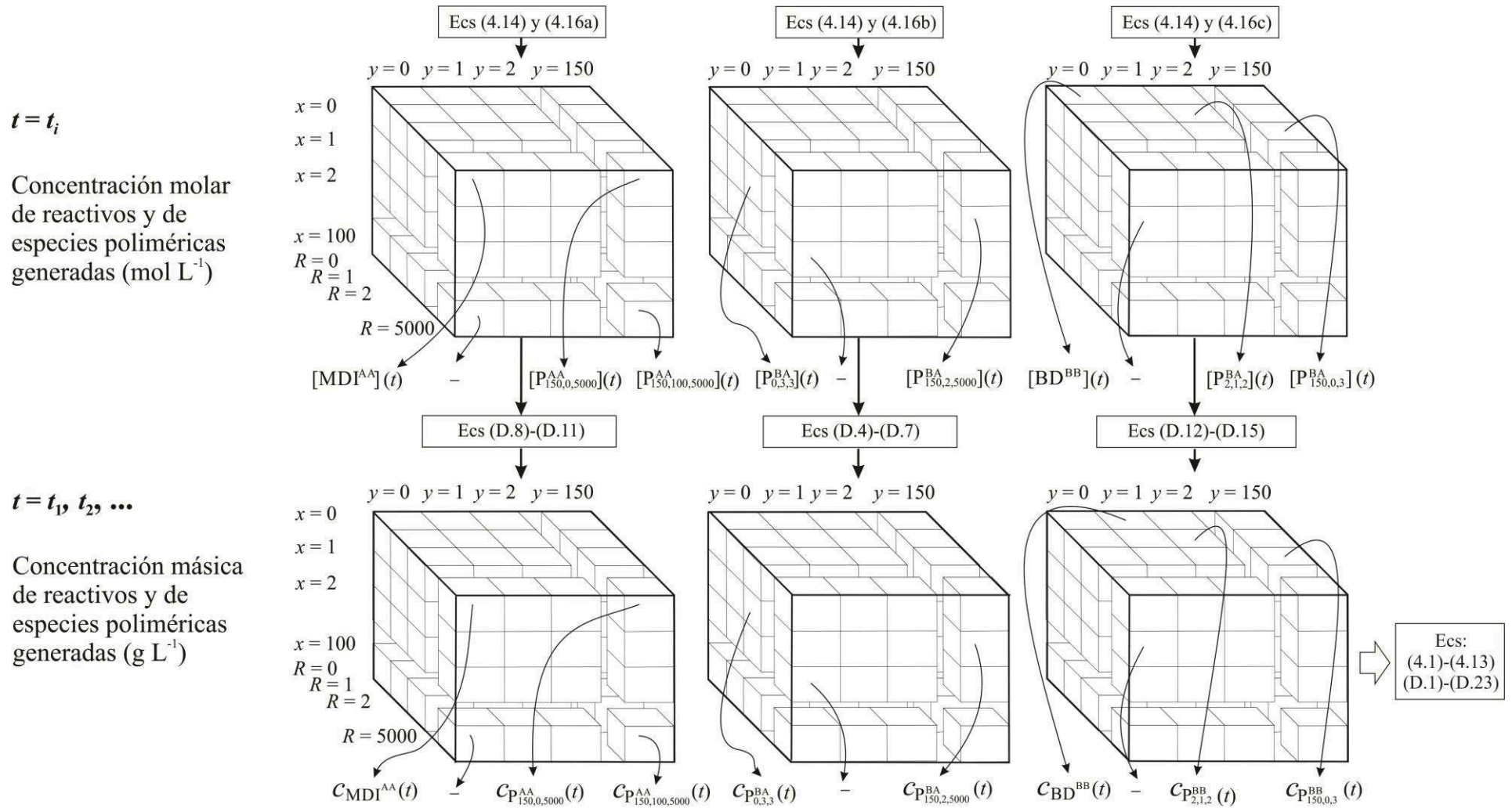


Tabla 4.5. Modelo Homogéneo con Algoritmo en Dos Etapas para la Etapa de Finalización: Diagrama de Flujo Computacional. (Continuación)



4.3.1 PREPOLIMERIZACIÓN: VERIFICACIÓN DEL MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS

El modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas se emplea para simular la Prepolimerización del Exp. 1, usando una constante cinética $k_1 = 0,00107 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En las Figuras 4.2a-d se presentan las DMMs en número normalizadas para: a) el PTMO₁ (sin incluir los extremos) y sus x -ésimas auto-convoluciones; b-d) las topologías $P_{0,x}^{BB}$, $P_{0,x}^{BA}$ y $P_{0,x}^{AA}$, respectivamente. Estas distribuciones se obtuvieron empleando el algoritmo de las Ecs. (4.14)-(4.16) para la Prepolimerización. Además, las Figuras 4.2a-d presentan las masas molares medias y dispersidades. Nótese que en la Figura 4.2a, la DMM $X_{PTMO_{se},1}(M_{PTMO_{se}})$ para el PTMO₁ es la presentada en el Capítulo 3 (Figura 3.1).

Los resultados de simulación para la Prepolimerización del Exp. 1, se presentan en la Figura 4.3. La Figura 4.3a presenta la distribución en número del número de unidades x en las topologías $P_{0,x}^{AA}$, con $x = 2, 3, \dots$. Las Figuras 4.3b,c respectivamente presentan las DMMs en número y en peso del polímero total y de las principales topologías, con eje horizontal lineal. Las flechas en la Figura 4.3b indican los valores de \bar{M}_n de cada topología polimérica $P_{0,x}^{AA}$. La Figura 4.3d presenta las mismas variables que la Figura 4.3c pero con eje de abscisas logarítmico. Finalmente, la Figura 4.3e presenta la DMM del polímero total medida y predicha por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas. Se puede observar que las predicciones coinciden con la solución del modelo de una fase presentado en el Capítulo 3 (Figuras 3.3c,f,i).

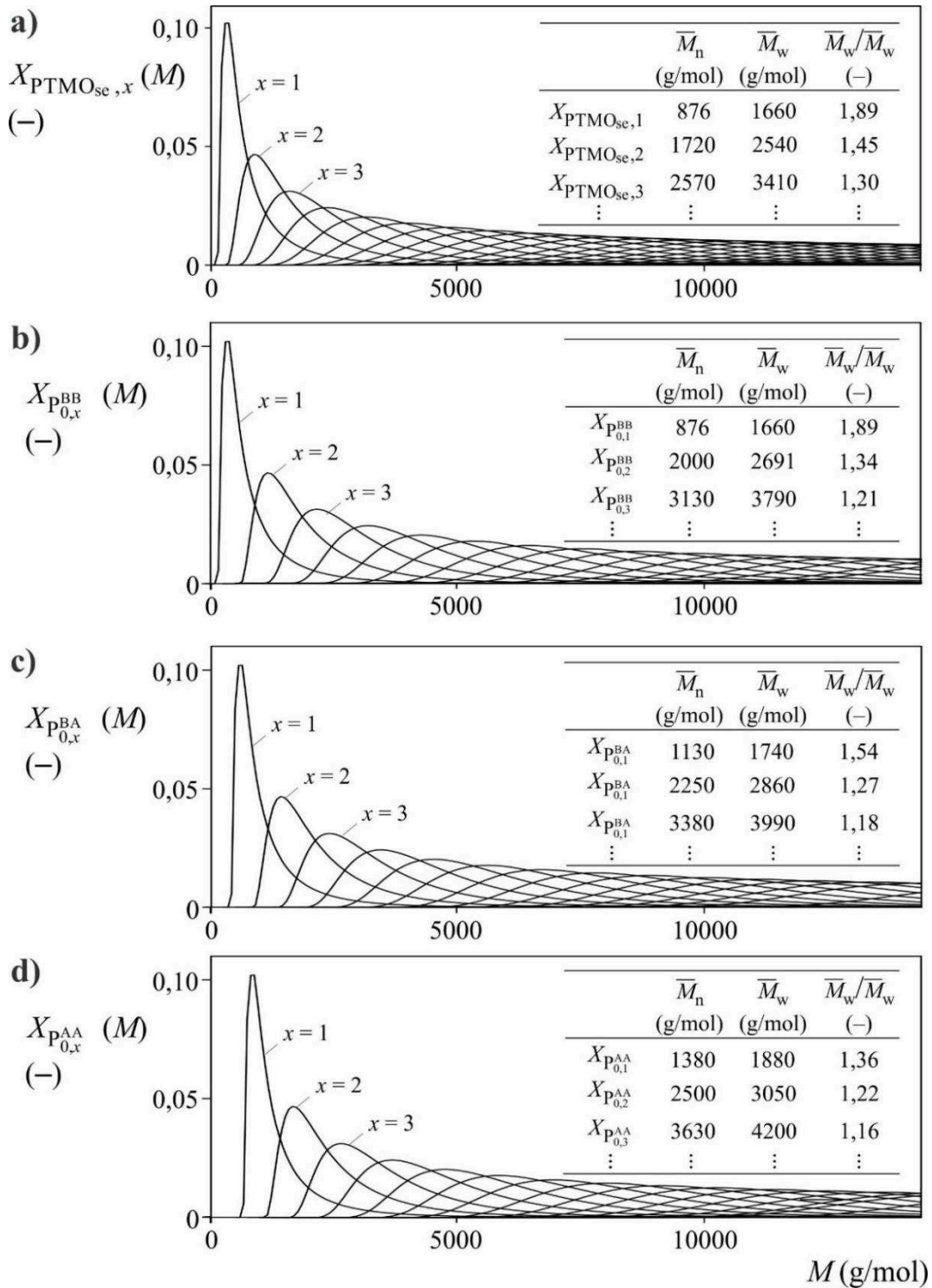


Figura 4.2. Prepolimerización del Exp. 1: DMMs en número normalizadas. a) $X_{PTMO_{we},1}(M)$ con $x = 1$ (sin incluir los extremos) y sus correspondientes x -ésimas auto-convoluciones $X_{PTMO_{we},x}(M)$ con $x = 2, 3, \dots$; b-d) $X_{P_{0,x}^{BB}}(M)$, $X_{P_{0,x}^{BA}}(M)$ y $X_{P_{0,x}^{AA}}(M)$ con $x = 2, 3, \dots$, obtenidas a través de las Ecs. (4.14)-(4.16). Además, se muestran las masas molares medias y dispersidades correspondientes. Las distribuciones se muestran en trazo continuo, pero son estrictamente discretas, con puntos a intervalos constantes $\Delta M = 72 \text{ g mol}^{-1}$.

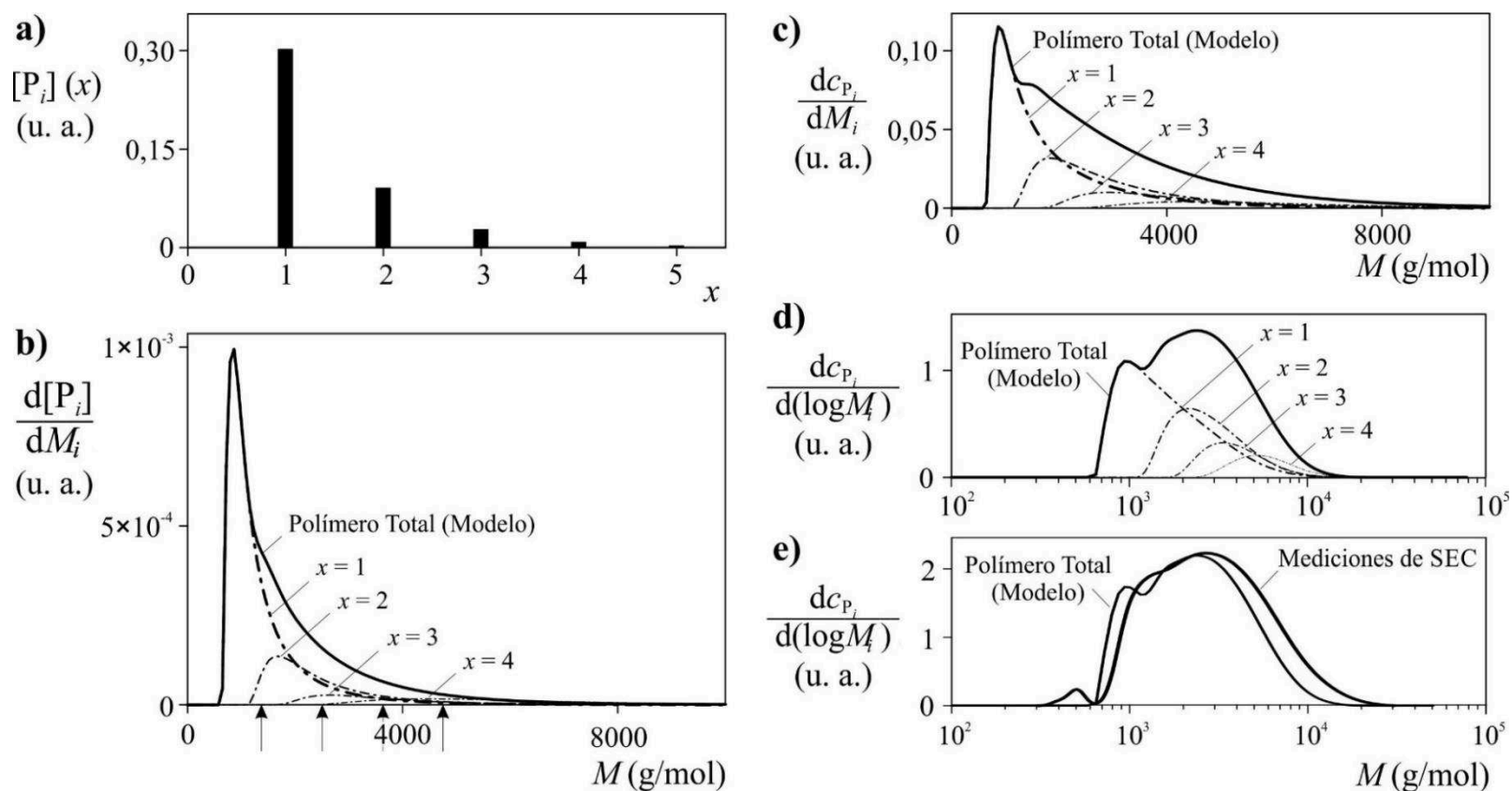


Figura 4.3. Predicciones del modelo al final de la Prepolimerización del Exp. 1, donde sólo se observan especies moleculares con 2 grupos terminales isocianato.

a) Distribución en número del número de unidades x en las topologías $P_{0,x}^{AA}$ con $x = 1, 2, \dots$ b) DMMs en número del polímero total y de cada topología polimérica $P_{0,x}^{AA}$, con eje de abscisas lineal. Las flechas indican los valores de \bar{M}_n de cada topología. c) DMMs en peso del polímero total y de cada topología polimérica $P_{0,x}^{AA}$, con eje de abscisas lineal. d) *Idem* pero con eje horizontal logarítmico. e) DMMs en peso del polímero total medidas y predichas por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas.

4.3.2 ETAPA DE FINALIZACIÓN: MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS

El modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas se aplicó para resolver las etapas de Finalización de los Exps. 1-5. Las entradas del modelo para las etapas de Finalización son todas las especies presentes al final de las correspondientes Prepolimerizaciones, obtenidas mediante el modelo de dos fases del Capítulo 3. Nótese que al final de las Prepolimerizaciones, el PTMO ha reaccionado completamente, y las etapas de Finalización sólo generan unidades de segmentos rígidos por reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo del extensor de cadena.

Las Figuras 4.1, 4.4-4.7 ilustran la aplicación del modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas a la Finalización del Exp. 1. Se puede observar que: a) en la Figura 4.1a la evolución de los grupos uretano generados no coincide con la predicción del Capítulo 2 para un modelo sencillo, porque la condición inicial utilizada en este Capítulo es diferente debido a que considera como entrada del modelo a la solución del Capítulo 3 (modelo de dos fases); y b) el modelo subestima los valores de masas molares medias del polímero. La Figura 4.1c presenta la evolución temporal de las masas molares medias de la mezcla de reacción global. (Como se observó en el Capítulo 2, no fue posible medir las fracciones másicas del MDI y BD sin reaccionar). Como era de esperar por la estequiometría del sistema, las predicciones de $\bar{M}_{n,G}$ y $\bar{M}_{w,G}$ son lineales y la dispersidad de masas molares ($\bar{M}_{w,G}/\bar{M}_{n,G}$) tiende a 2.

La Figura 4.4 presenta las distribuciones bivariantes del número de secuencias de PTMO (x) y del número de unidades de BD (y) para cada topología $P_{y,x}^{BB}$, $P_{y,x}^{BA}$ y $P_{y,x}^{AA}$. Se observa que las topologías con mayor concentración de número de moles son las de menor largo de cadena.

La Figura 4.5 presenta las evoluciones del MDI y BD sin reaccionar, del polímero total y de los sub-conjuntos de especies poliméricas con los mismos grupos terminales (P^{BA} , P^{AA} y P^{BB}). Se observa lo siguiente: i) la masa de las moléculas P^{AA} decae monótonamente, y la masa de MDI sin reaccionar decae monótonamente a cero; ii) la masa de las moléculas P^{BB} aumenta monótonamente, y la masa de BD sin reaccionar decae monótonamente a cero; iii) la masa de las moléculas P^{BA} aumenta hasta un valor igual a la suma de las moléculas P^{AA} y P^{BB} ; y iv) para tiempo infinito (grado de avance igual a 1), la masas de las moléculas P^{AA} y P^{BB} es igual, y cada una de ellas es la mitad de la masa de las moléculas P^{BA} .

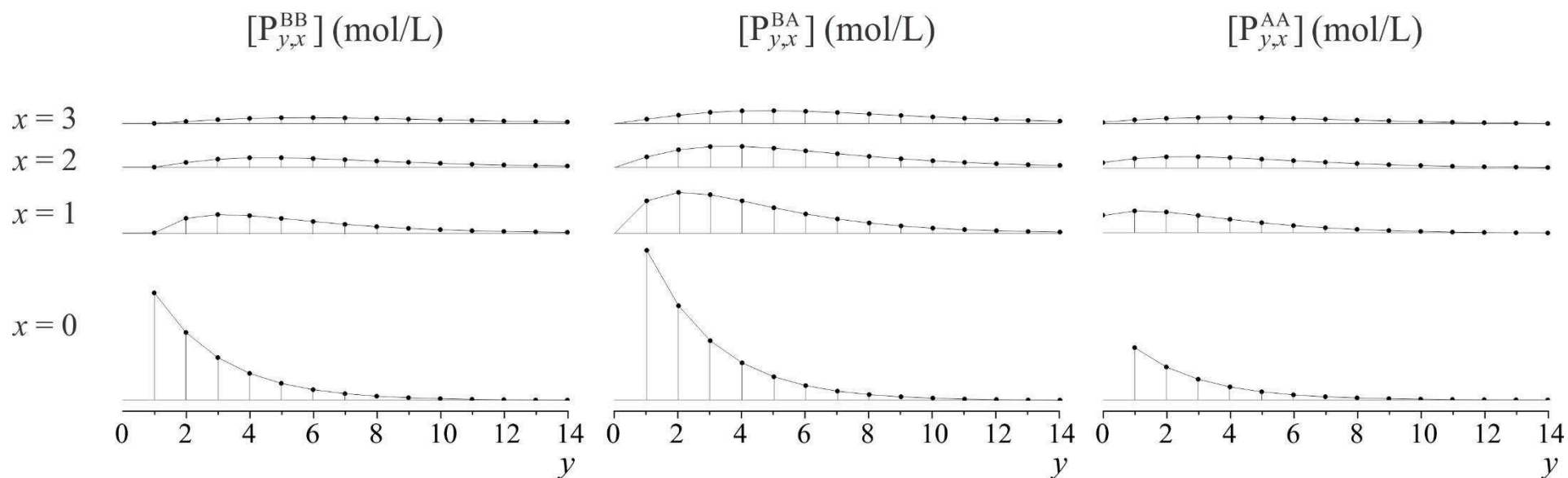


Figura 4.4. Finalización del Exp. 1: distribuciones bivariantes del número de secuencias de PTMO (x) y del número de unidades de BD (y) para cada topología:

$P_{y,x}^{BB}$ (a), $P_{y,x}^{BA}$ (b) y $P_{y,x}^{AA}$ (c). El número de unidades de MDI es función de la topología y de los grupos terminales.

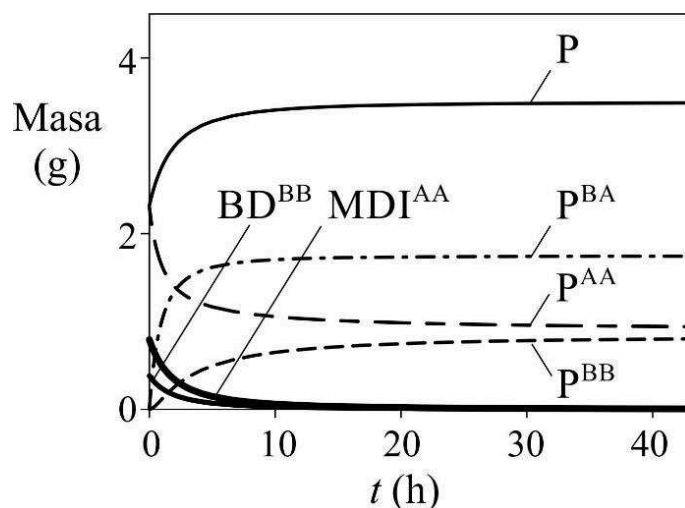


Figura 4.5. Finalización del Exp. 1: predicciones del modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas. Evolución temporal de la masa de reactivos (MDI y BD), polímero total y sub-conjuntos de especies poliméricas con grupos terminales AA, BA y BB (P^{BB} , P^{BA} y P^{AA}).

Las Figuras 4.6a-c comparan las mediciones y las predicciones del modelo homogéneo de dos fases para las DMMs en peso de los polímeros totales a los tiempos de reacción de 130, 1120 y 2580 min. En dichas figuras, las DMMs es peso se representan con ejes de abscisas lineales, y con puntos a intervalos de masa molar constantes.

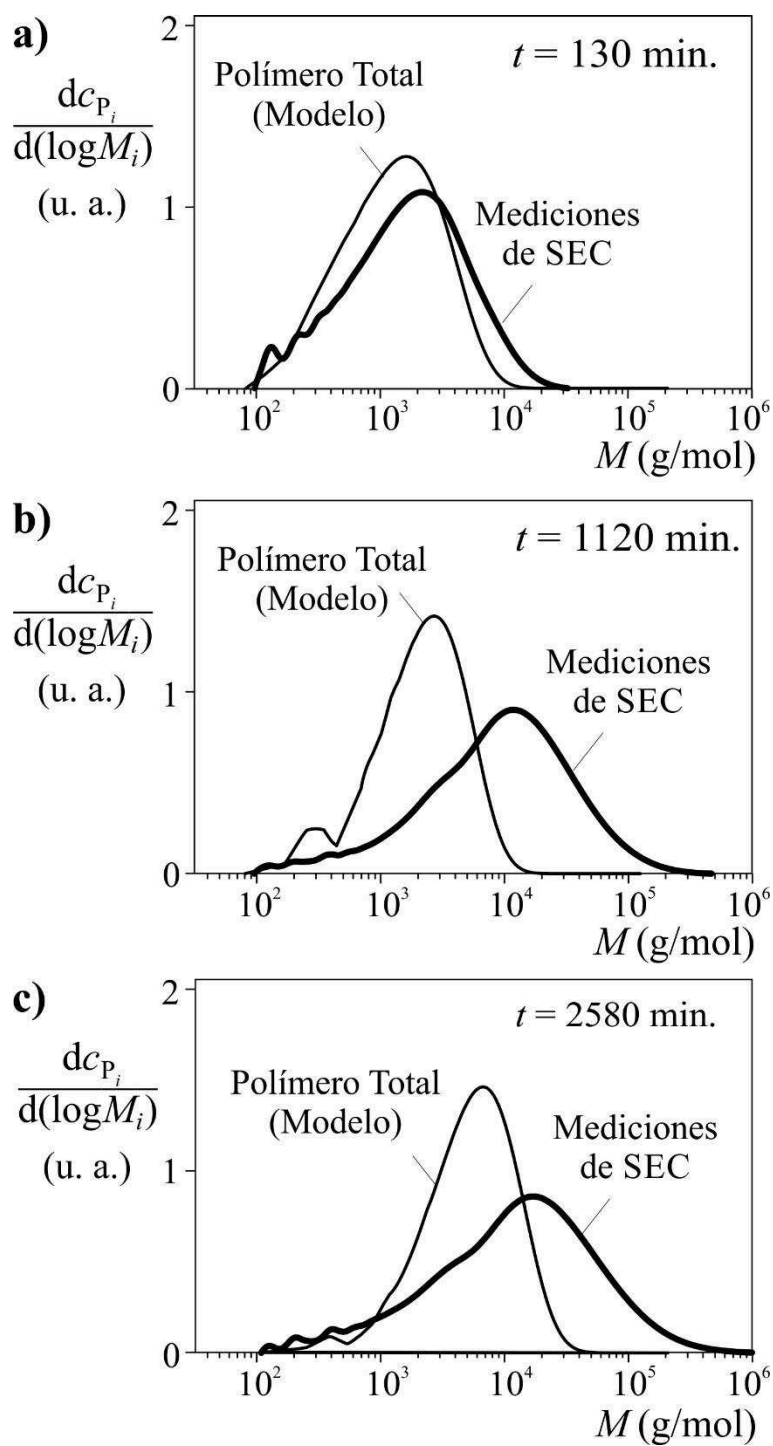


Figura 4.6. Finalización del Exp. 1: DMMs medidas y predichas a $t = 130 \text{ min.}$ (a), 1120 min. (b) y 2580 min. (c).

Finalmente, la Figura 4.7 presenta la DCQ para el Exp. 1 en función del porcentaje en masa de segmentos rígidos. Se puede observar el alto contenido de segmento rígido puro en el polímero final.

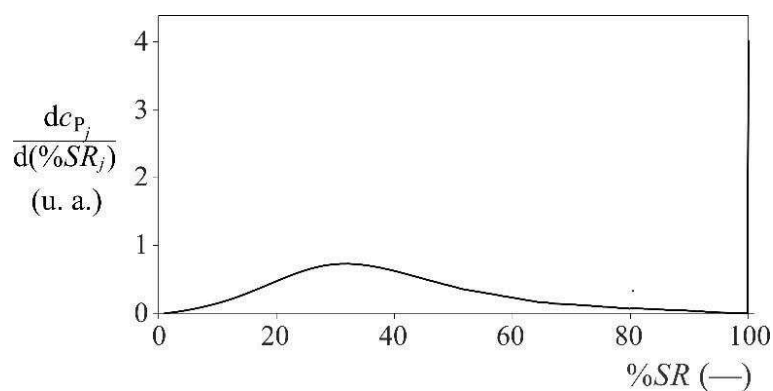


Figura 4.7. Finalización del Exp. 1: DCQ al final de la reacción.

Para el conjunto completo de los Exps. 1-5, la Tabla 4.2, presenta las predicciones del modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas para las masas molares medias a sus valores de t_{final} , y la Figura 4.8 compara las DMMs en peso medidas y predichas por el modelo. Se puede observar que en todos los casos, el modelo homogéneo no predice adecuadamente los valores de \bar{M}_w y las dispersidades del polímero final ($\bar{M}_{w,P}/\bar{M}_{n,P}$).

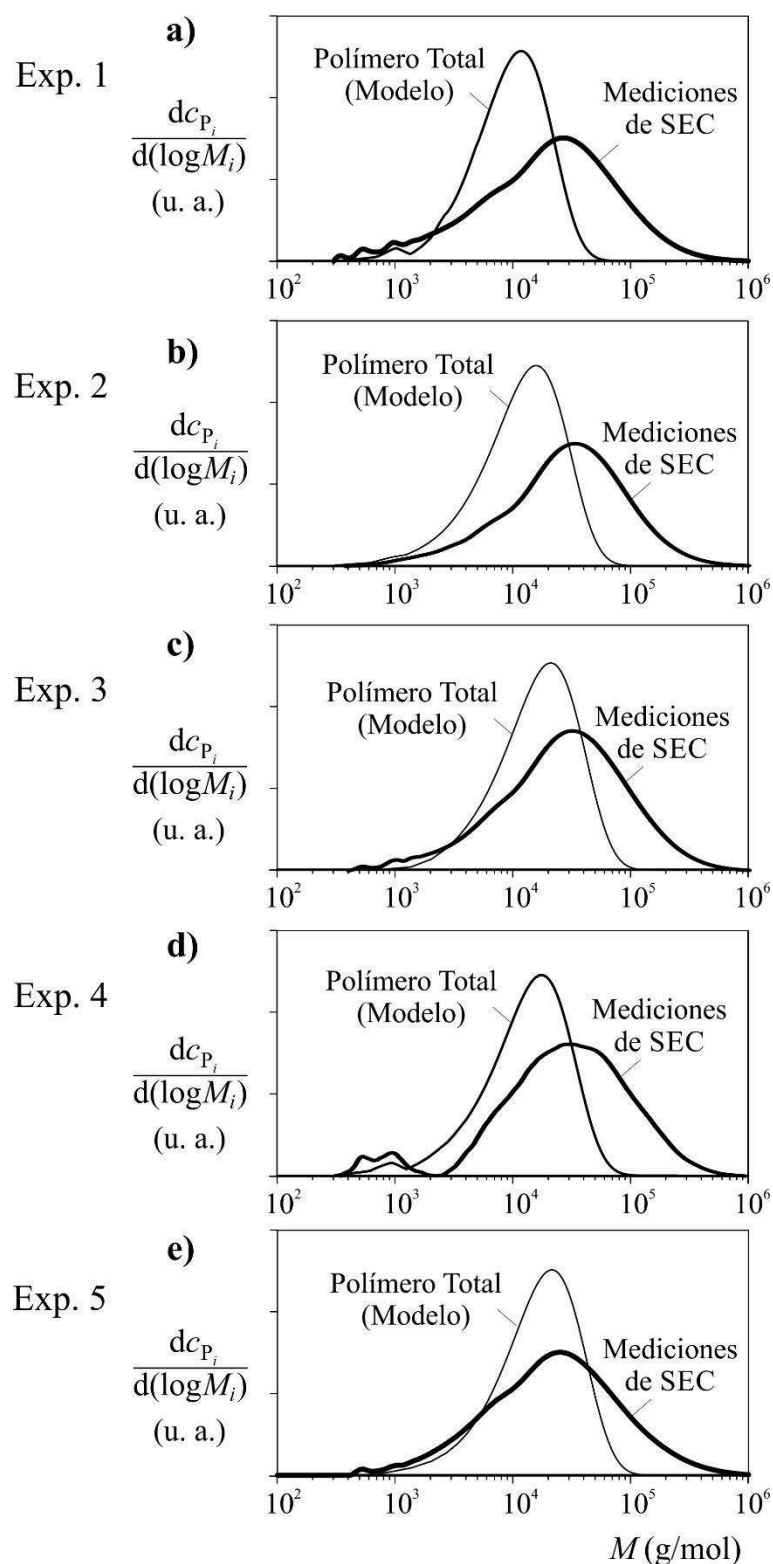


Figura 4.8. Exps. 1-5: DMMs finales experimentales de los polímeros totales y predicciones por el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas.

4.4 CONCLUSIONES

Este Capítulo presentó un modelo matemático con algoritmo en dos etapas para la etapa de Finalización que se acopla al modelo de una fase (u homogéneo) desarrollado en el Capítulo 3 para la Prepolimerización. Es un modelo general en el sentido que es posible simular ambas etapas de reacción.

Según nuestro conocimiento y por la exhaustiva búsqueda bibliográfica, es el primer modelo en la literatura que calcula en forma detallada la evolución de las diferentes especies moleculares generadas a lo largo de la etapa de Finalización considerando la DMM del macrodiol. Para su cálculo se propuso un novedoso algoritmo que primero estima las concentraciones de todas las topologías y luego recupera las distintas especies moleculares a partir de la DMM del macrodiol.

Con la constante cinética reportada en el Capítulo 2 ($k_2 = 1,94 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas predijo adecuadamente las funciones del número de moles de grupos terminales sin reaccionar. Sin embargo, al igual que en la Prepolimerización, la etapa de Finalización generó polímeros de DMMs anchas. Tal como se propuso en el Capítulo 3 para el modelo de una fase de la Prepolimerización, este modelo también podría emplearse para simular dos fases, lo cual permitiría un mejor ajuste de las distribuciones.

Finalmente, el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas se puede extender para considerar procesos en una etapa, donde el diisocianato, macrodiol y extensor de cadena (diol o diamina de baja masa molar) reaccionan en una única etapa. En este caso, es posible considerar diferentes reactividades para los grupos isocianato hacia los grupos hidroxilo del macrodiol y del extensor de cadena, principalmente para los casos en que se emplea una diamina, de mayor reactividad.

CAPÍTULO 5:

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SINTETIZADOS Y DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS POR “CASTING”

5.1 INTRODUCCIÓN

La estructura, morfología y propiedades finales de los STPUs dependen de un gran número de variables como: i) los procedimientos de síntesis y las condiciones de reacción; ii) la estructura química de los reactivos; iii) la masa molar del segmento flexible; iv) el contenido de segmentos rígidos y la distribución de secuencias de segmento rígido; y v) los métodos de procesamiento y la historia térmica del STPU.

5.1.1 *PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS Y CONDICIONES DE REACCIÓN*

El efecto de los procedimientos de síntesis y de las condiciones de reacción sobre la microestructura, morfología y propiedades finales de los STPUs ha sido investigado por Spaans et al. (1998a,b), Król y Pilch-Pitera (2001, 2003a,b), y Kim y Lee (2002). A partir de MDI, PTMO y BD, Kim y Lee (2002) sintetizaron STPUs con contenido constante de segmentos rígidos ($[MDI]/[PTMO]/[BD] = 2/1/1$) variando la concentración de MDI que se adiciona al inicio de cada etapa de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo mediante un proceso de dos etapas en solución de DMF a 60 °C. Los STPUs obtenidos con mayor cantidad de MDI adicionado en la primera etapa de reacción, exhibieron: a) mayores largos de cadena de los segmentos rígidos; b) mayores temperaturas de cristalización (T_c) y de la T_m del segmento rígido (hasta alcanzar un valor constante); c) una T_g del segmento flexible levemente menor, implicando un menor mezclado entre segmentos flexibles y rígidos; y d) una cristalización inducida por tensión de los segmentos flexibles.

5.1.2 *ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS REACTIVOS*

El efecto de la estructura química de los reactivos sobre la microestructura, morfología y propiedades finales de los STPUs ha sido abordado en numerosas investigaciones (Savelyev et al., 1998; Pissis et al., 1998; Sheth et al., 2005a,b,c; Mondal y Hu, 2007; Yilgor et

al., 2006; Yilgor y Yilgor, 2007; Das et al., 2007a; Merline et al., 2008; Hernandez et al., 2008; Pongkitwitoon et al., 2009; Oprea, 2010; Kultys et al., 2011; Prisacariu y Scortanu, 2011; Prisacariu et al., 2013a; Sami et al., 2014; Sáenz-Pérez et al., 2016, 2017; Kalajahi et al., 2017). La utilización de diisocianatos y extensores de cadena de estructuras simétricas genera estructuras más ordenadas, lo que conlleva a una segregación de fases más completa (Prisacariu, 2011). Sheth et al. (2005a,b,c), Yilgor et al. (2006); Yilgor y Yilgor (2007), Das et al. (2007a) y Sami et al. (2014) han investigado el efecto de la simetría de los diisocianatos en la relación estructura-morfología-propiedades para STPUs sintetizados a partir de PTMO y diferentes diisocianatos alifáticos (HDI, CHDI, HMDI) y aromáticos (*p*-PDI, *m*-PDI, MDI, TDI) en relaciones estequiométricas de grupos isocianato e hidroxilo; sin extensor de cadena. Los STPUs basados en diisocianatos simétricos (HDI, CHDI, *p*-PDI) exhibieron mayor separación de microfases y cristalinidad que aquellos basados en diisocianatos asimétricos (HMDI, *m*-PDI, MDI, TDI), incluso a bajos contenidos de segmentos rígidos, tales como de 10% p/p.

Hernandez et al. (2008) estudiaron el efecto del tipo de macrodiol sobre la morfología de los STPUs sintetizados a partir de MDI, BD y diferentes macrodioles: PTMO, poli(1,6-hexil-1,2-etilcarbonato) (PHEC), y una mezcla de poli(dimetilsiloxano) y poli(óxido de hexametileno) (PDMS/PHMO). La estructura del segmento flexible influyó considerablemente sobre la organización en microfases del material. Los STPUs basados en PHEC no exhibieron separación de fases, mientras que aquellos obtenidos con PTMO y PDMS/PHMO exhibieron una mejor separación de las microfases, siendo mayor la separación con PDMS/PHMO. Esto se debe a la diferencia de polaridad entre los segmentos. En particular, los materiales obtenidos a partir de PTMO presentaron dominios rígidos predominantemente cilíndricos, con secciones medias de 50 nm². En un trabajo posterior, Pongkitwitoon et al. (2009) estudiaron la influencia de la temperatura sobre la segregación de los segmentos rígidos y flexibles, y observaron una disminución de uniones del tipo puentes de hidrógeno con el aumento de la temperatura; lo que implica un mayor grado de mezcla de los segmentos rígidos y flexibles. Además, la temperatura a la que ocurre la mezcla completa de las microfases es levemente menor para los STPUs basados en PTMO con respecto a los de PDMS/PHMO, y aún menor para los obtenidos con PHEC. Para STPUs basados en segmentos rígidos a partir de MDI, diferentes macrodioles (PCL, PTMO, y un policarbonato diol) y un extensor de cadena alifático-aromático no convencional, Kultys et al. (2011) observaron que los STPUs obtenidos a partir de PTMO exhibieron una mayor separación en microfases que sus correspondientes análogos basados en PCL y PHC.

5.1.3 *MASA MOLAR DEL SEGMENTO FLEXIBLE*

Numerosas investigaciones se llevaron a cabo sobre el efecto de la masa molar del segmento flexible en la microestructura, morfología y propiedades de los STPUs, (Petróvic y Budinski-Simendic, 1985; Chen y Schlick, 1990; Chen et al., 1991; Takahara et al., 1991, 1992; Bajsic et al., 1996; Lin y Chen, 1998b; O'Sickey et al., 2002a,b; Gorna et al., 2002; Das et al., 2007b; Król y Pilch-Pitera, 2007; Pilch-Pitera et al., 2008; Yilgor et al., 2011; Castagna et al., 2012; Prisacariu et al., 2013b; Saralegi et al., 2013). Los poliéteres y poliésteres alifáticos simétricos de altas masas molares son cristalinos y poseen temperaturas de fusión superiores a la ambiente, generalmente entre 40 y 60 °C (Yilgor et al., 2015). Por este motivo, se suelen utilizar macrodioles de menores masas molares a fin de prevenir la cristalización del segmento flexible y proveer una mayor elasticidad al sistema en el rango de la temperatura usada. Lin y Chen (1998b) han reportado valores de T_g para PTMO de diferentes masas molares medias en número de 650, 1000, 2000 y 2900 g mol⁻¹, exhibiendo valores de T_g de 20,2, 23,6, 27,7 y 45,8 °C, respectivamente. Cuando el sistema no está orientado, los segmentos flexibles del STPU no cristalizan a temperatura ambiente, y cuando este material se somete a una tensión de elongación presenta cristalización inducida por tensión. Por otro lado, mayores masas molares de los macrodioles aumentan la incompatibilidad entre segmentos rígidos y flexibles, disminuyen la entropía de mezcla y favorecen la separación en microfases. Para STPUs sintetizados a partir de DBDI, PTMO y BD o DEG, Prisacariu et al. (2013b) observaron una mejora en las propiedades mecánicas cuando la dispersidad del macrodiol aumentó desde 1,1 a 1,72. Esto se debe a que los STPUs con macrodioles de dispersidades bajas exhiben mayor cristalinidad y por lo tanto, mayor histéresis mecánica.

5.1.4 *CONTENIDO DE SEGMENTOS RÍGIDOS Y DISTRIBUCIÓN DE SECUENCIAS DE SEGMENTOS RÍGIDOS*

El efecto del contenido de segmentos rígidos sobre la microestructura, morfología, y propiedades finales de STPUs, ha sido investigado en numerosas ocasiones (Lin y Chen, 1998a; Lee et al., 2001; Garret et al., 2001, 2003; Yang et al., 2003; Cho et al., 2004; Korley et al., 2006; Merline et al., 2008; Fernández d'Arlas et al., 2008; Bil et al., 2009; Castagna et al., 2011; Ahmad et al., 2011; Fernández d'Arlas et al., 2011, 2016a, 2017; Bagdi et al., 2012; Klinedinst et al., 2012; He et al., 2014). Para STPUs sintetizados a partir de MDI, PTMO y EDA, Garret et al. (2001, 2003) observaron que al aumentar el contenido de segmentos rígidos, la separación de fases generaba estructuras de mayor tamaño. Esta separación de fases aumentó hasta un punto cercano al “equilibrio”, a partir del cual las restricciones cinéticas se vuelven importantes (Garret et al., 2001, 2003). Para STPUs preparados a partir de MDI, PTMO y BD, Lee et al.

(2001) observaron que al aumentar el contenido de segmentos rígidos, se obtuvieron dominios duros más intra- o interconectados por interacciones de puentes de hidrógeno y de anillos aromáticos adyacentes, generando un mayor grado de cristalinidad en los materiales. Lin y Chen (1998a,b) usaron los mismos reactivos, pero variaron las condiciones de síntesis y la masa molar del macrodiol. Dichos autores observaron que al aumentar el contenido de segmentos rígidos, la T_g aumentó, lo que afectó la memoria de forma del material y, por lo tanto, requirió de una mayor temperatura de recuperación de forma. Similarmente, para este tipo de STPUs, Yang et al. (2003) notaron que al aumentar el contenido de segmentos rígidos, se incrementaron los valores de T_g y la retención de forma resultó mayor. Otros autores (Korley et al., 2006; Fernández d'Arlas et al., 2011) prepararon STPUs formulados con HDI, diferentes extensores de cadena y macrodioles, y todos los sistemas estudiados presentaron materiales con mayor cristalinidad al aumentar el contenido de segmentos rígidos, que consecuentemente aumentó el módulo inicial y la resistencia a la tensión, y disminuyó la elongación a la rotura.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto que generan los segmentos rígidos uniformes sobre las propiedades de los STPUs (Eisenbach et al., 1986; Christenson et al., 1986; Lai et al., 1995; Spaans et al., 1998a,b; Shirasaka et al., 2000; Versteegen et al., 2005, 2006). A partir de la reacción entre BDI, PCL y BD, Spaans et al. (1998a,b) obtuvieron segmentos rígidos uniformes, y materiales con altos módulos y resistencia a la tensión. Versteegen et al. (2005, 2006) sintetizaron poli(urea-uretano)s con diferentes tipos de segmentos rígidos uniformes (segmentos rígidos de 1, 2, 3 o 4 grupos urea). Utilizaron una ruta de síntesis novedosa, a partir de di-*ter*-butiltricarbonato, bis(3-aminopropil)poli(tetrahidrofurano) (poliéter diamina) y 1,3-diaminopropano. Estos materiales presentaron morfologías similares a las correspondientes a nanocompuestos, con ausencia de mezclado de fases a temperatura ambiente; y además exhibieron valores de elongación a la rotura y tenacidad superiores a varios elastómeros termoplásticos comerciales. Según Gaymans (2011), segmentos rígidos uniformes cortos en los STPUs permiten una mayor y más rápida cristalización, y una mayor T_m . La cristalización de estos segmentos rígidos monodispersos genera morfologías en nano-cintas de espesor uniforme y una alta relación de aspecto (longitud/diámetro), las cuales constituyen entrecruzamientos físicos al mismo tiempo que actúan como relleno de refuerzo. La utilización de segmentos rígidos monodispersos de mayor longitud aumenta la T_m , el módulo, la resistencia a la tensión y las propiedades elásticas de los materiales resultantes.

5.1.5 MÉTODOS DE PROCESAMIENTO E HISTORIA TÉRMICA

Los métodos de procesamiento (“casting”, moldeo por compresión, moldeo en fundido, entre otros) y la historia térmica de los STPUs influyen de manera importante sobre la morfología y propiedades de estos materiales (Sonnenschein, 2014; Ramirez et al., 2016). En general, en el estado fundido las fuerzas termodinámicas no son suficientes como para mantener o promover la separación en microfases (Ionescu, 2005; Yilgor et al., 2015). Por lo tanto, al ser moldeados en fundido o por inyección, cuando la temperatura disminuye comienza la separación en fases, la cual ocurre en un medio viscoso y por lo tanto, lentamente (Yilgor et al., 2015). Por otro lado, los STPUs en estado fundido exhiben comportamiento no Newtoniano con el aumento de la velocidad de corte (Yilgor et al., 2015). Lu et al. (2003) investigaron el efecto de la historia térmica sobre el procesamiento por extrusión de STPUs sintetizados a partir de MDI, BD y un poliéter macrodiol. A temperaturas de 10 a 20 °C por debajo de la T_m , la morfología de los segmentos rígidos continúa modificándose, y se genera un incremento reversible de la elasticidad y la viscosidad de corte; lo que modifica la reología y el procesamiento del polímero. Sin embargo, a temperaturas mayores a la T_m , el polímero se degrada y toman importancia las reacciones de entrecruzamiento que incrementan permanentemente la elasticidad y la viscosidad de corte. Crawford et al. (1998) analizaron el efecto del envejecimiento por tensión sobre la morfología y las propiedades mecánicas de STPUs sintetizados a partir de MDI, PTMO y BD. Según estos autores, el envejecimiento por tensión interrumpe la estructura de los dominios rígidos y reduce la resistencia a la abrasión. Esto puede deberse al mezclado de fases con o sin formación de puentes de hidrógenos entre segmentos rígidos y flexibles, a la ruptura de la microestructura de dominios rígidos y la dispersión de estos segmentos en la fase blanda, y/o a la deformación plástica de los dominios rígidos. Para STPUs obtenidos a partir de MDI, diferentes poliéter- o poliéster-dioles y BD, Fernández d'Arlas (2016b, 2017) demostraron que el comportamiento en estado fundido y la morfología se pueden modificar mediante la aplicación de procedimientos de auto-nucleación. Cuando se utilizaron velocidades de enfriamiento bajas o moderadas a partir de la temperatura de auto-nucleación, se incrementó la T_c en 45 °C y la T_m en aproximadamente 20 °C.

Las propiedades del material están fuertemente influenciadas por el grado de separación en microfases, por las fracciones volumétricas de los dominios duros y blandos, y por las características morfológicas de los dominios (Prisacariu, 2011). En particular, el contenido de segmentos rígidos en los STPUs se puede estimar teóricamente mediante dos enfoques (Hsieh et al., 2014). El primero de ellos considera la concentración total del extensor de cadena y sólo la concentración de diisocianato equivalente que puede reaccionar con el

extensor de cadena (Flory, 1953), ver la Ec. (5.1). El segundo enfoque es usualmente utilizado por la industria, y considera la concentración total del extensor de cadena y de diisocianato, según la Ec. (5.2). Este último enfoque sobreestima la contribución del diisocianato en la fase dura, por considerar que todo el diisocianato conforma dominios rígidos.

$$\%SR_{\text{Teor.,1}} = \frac{[\text{EC}] \times (M_{\text{DI}} + M_{\text{EC}})}{[\text{DI}] \times M_{\text{DI}} + [\text{MD}] \times \bar{M}_{\text{n,MD}} + [\text{EC}] \times M_{\text{EC}}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$\%SR_{\text{Teor.,2}} = \frac{[\text{DI}] \times M_{\text{DI}} + [\text{EC}] \times M_{\text{EC}}}{[\text{DI}] \times M_{\text{DI}} + [\text{MD}] \times \bar{M}_{\text{n,MD}} + [\text{EC}] \times M_{\text{EC}}} \times 100 \quad (5.2)$$

donde $\%SR_{\text{Teor.,1}}$ y $\%SR_{\text{Teor.,2}}$ son el porcentaje de segmento rígidos de las Ecs. (5.1) y (5.2), respectivamente; $[\text{EC}]$, $[\text{DI}]$ y $[\text{MD}]$ son las concentraciones molares (en mol L^{-1}) de extensor de cadena, diisocianato y macrodiol, respectivamente; M_{EC} y M_{DI} son las masas molares (en g mol^{-1}) del extensor de cadena y del diisocianato, respectivamente; y $\bar{M}_{\text{n,MD}}$ es la masa molar media en número (en g mol^{-1}) del macrodiol.

El grado de separación en microfases en los STPUs se ha determinado mediante varias técnicas de caracterización, pero la más utilizadas han sido: FTIR (Coleman et al., 1986; Lee et al., 1987, 1988, 1989; Meuse et al., 1992; Laporta et al., 2005; Fernandez d'Arlas et al., 2008; Costa et al., 2015; Xu et al., 2016); DSC (Lee et al., 1989; Li et al., 1992a); y SAXS (Chu et al., 1992; Li et al., 1992a,b; Ryan et al., 1991; Nozaki et al., 2017). En particular, la técnica de FTIR permite discernir entre las diferentes contribuciones de la banda de vibración del estiramiento de los grupos carbonilos (modo amida I). Los grupos involucrados son: i) grupos carbonilos libres (no asociados por puentes de hidrógeno); ii) grupos carbonilos asociados desordenadamente por puentes de hidrógeno; y iii) grupos carbonilos asociados ordenadamente por puentes de hidrógeno (Coleman et al., 1986). Para un material isotrópico, la fracción de grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno (X_{ah}) se estima a partir de:

$$\frac{A_{\text{ah}}}{A_{\text{l}}} = \left(\frac{\epsilon_{\text{ah}}}{\epsilon_{\text{l}}} \right) \times \frac{X_{\text{ah}}}{1 - X_{\text{ah}}} \quad (5.3)$$

donde A_{ah} es la absorbancia del grupo carbonilo asociado por puentes de hidrógeno; A_{l} es la absorbancia del grupo carbonilo libre; ϵ_{ah} es el coeficiente de absorción del grupo carbonilo asociado por puentes de hidrógeno; y ϵ_{l} es el coeficiente de absorción del grupo carbonilo libre. La Tabla 5.1 presenta los valores de $\epsilon_{\text{ah}}/\epsilon_{\text{l}}$ reportados en la literatura.

Tabla 5.1. Valores de $\varepsilon_{ah}/\varepsilon_l$ Reportados en la Literatura.

Referencia	$\varepsilon_a/\varepsilon_l$	Componentes del STPU
Senich and MacKnight (1980)	0,90–1,20	2,6-TDI, PTMO y BD
Coleman et al. (1986)	1,71	HDI y BD
Meuse et al. (1992)	1,0–1,05	MDI, PPG y BD

Finalmente, para una comparación cuantitativa de la composición en microfases de diferentes STPUs, Sung y Schneider (1975) reportaron una expresión analítica que permite estimar la máxima fracción másica de segmentos rígidos mezclados en la fase blanda ($\omega_{\text{máx. SR en SF}}$), asumiendo que los grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno se encuentran solamente en los dominios rígidos, de acuerdo a:

$$\omega_{\text{máx. SR en SF}} = \frac{(1 - X_{\text{ah}}) \times f}{[(1 - X_{\text{ah}}) \times f + (1 - f)]} \quad (5.4)$$

donde f ($= \%SR_{\text{Teor.,2}} / 100$) es la fracción másica de segmento rígido en el polímero.

El objetivo del presente Capítulo es investigar el efecto de la composición química y de la masa molar del macrodiol sobre la microestructura, la morfología, y las propiedades de STPUs. Más específicamente, consta de las siguientes tareas:

- a) Síntesis de cinco STPUs mediante polimerizaciones en dos etapas, a partir de MDI, 2 PTMOs de diferentes masas molares y BD, empleando cantidades estequiométricas nominales de grupos terminales $[-NCO]/[-OH]$, y con diferentes contenidos de segmentos rígidos, en forma similar a lo informado en el Capítulo 2.
- b) Preparación de las películas mediante precipitación de los STPUs y por “casting”.
- c) Caracterización molecular mediante FTIR y SEC.
- d) Análisis de las propiedades morfológicas por microscopía óptica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).
- e) Evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas del material por análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), ensayos de tensión-deformación y análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).
- f) Estimación de la tensión superficial de las películas mediante mediciones del ángulo de contacto.

5.2 TRABAJO EXPERIMENTAL

Los reactivos y solventes utilizados para la síntesis de los cinco STPUs son los del Capítulo 2. El procedimiento de síntesis se llevó a cabo en idénticas condiciones a las informadas en el Capítulo 2.

5.2.1 EQUIPAMIENTO ANALÍTICO

Las mediciones se llevaron a cabo con equipamientos pertenecientes al INTEC y laboratorios asociados, y a la Universidade Estadual Paulista (UNESP) del Câmpus de Bauru, São Paulo, Brasil. En los laboratorios del INTEC y laboratorios asociados, se utilizaron los equipos listados a continuación.

Para las mediciones de SEC, se utilizó un cromatógrafo de exclusión por tamaño Waters modelo 1525, provisto de un inyector automático (Waters 717), dos columnas de fraccionamiento (Waters Styragel HR1 y HR4), y un refractómetro diferencial (Waters 2414). Se empleó THF como solvente, con un caudal de 1 mL min^{-1} , y se operó el sistema a temperatura ambiente. Las muestras de SEC se prepararon disolviendo el polímero final seco en THF (aproximadamente 0,6 %p/v), y se utilizaron volúmenes de inyección de $50 \mu\text{L}$. Las masas molares se estimaron a partir de una curva de calibración similar a la informada en el Capítulo 2, obtenida a partir de estándares de PEG y PEO.

Para las mediciones de DSC, se utilizó un equipo DSC 1 Stare System. Los ensayos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno seco con un caudal de 50 mL min^{-1} mediante un ciclo de temperatura con una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, y aplicando las siguientes tres rampas: a) calentamiento de -100 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$; b) enfriamiento de 200 a $-100 \text{ }^\circ\text{C}$; y c) calentamiento de -100 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. En cada muestra, se analizaron alrededor de 8 mg de polímero, empleando cápsulas de aluminio cerradas de $40 \mu\text{L}$.

Los ensayos de tensión-deformación se realizaron en una máquina universal de ensayos, marca INSTRON, modelo 3344, equipado con una celda de carga máxima de 1 kN . Las mediciones se realizaron siguiendo la norma ASTM D638-03, en condiciones controladas de temperatura ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) y humedad (50%), a una velocidad de elongación de 50 mm min^{-1} . Las muestras se recortaron mediante sacabocados de dimensiones acordes a la probeta tipo V de la norma ASTM D638-03, cuyas dimensiones para elongación son $9,53 \text{ mm}$ de longitud \times $3,18 \text{ mm}$ de ancho \times 1 mm de espesor. Se ensayaron 2 probetas por cada muestra. Con cada material, se realizaron 5 ciclos de histéresis mecánica, estirando y retrotrayendo la probeta hasta un 10, 50 y 100 % de la longitud original, a una velocidad de 50 mm min^{-1} . El

porcentaje de histéresis (%H) se determinó mediante la Ec. (5.5) considerando el área bajo la curva de estiramiento (A_e) y el área bajo la curva de recuperación (A_r) para los ciclos con estiramiento del 100 %.

$$\%H = \frac{A_e - A_r}{A_e} \times 100 \quad (5.5)$$

Para medir los ángulos de contacto, se utilizó un goniómetro construido en el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización (INTEC, UNL-CONICET). El equipo consta de una cámara Point Grey, modelo BFLY-PGE-05S2M-CS, y de una lente macro Edmund Optics #68-678, de magnificancia 6X. El software utilizado se denomina ImageJ, y está basado en el método LB-ADSA. Las mediciones se realizaron sobre las películas de STPUs, en aire y a temperatura ambiente, mediante la deposición de gotas de agua ultrapura de 30 μL cada una, con un caudal medio de 500 $\mu\text{L s}^{-1}$. A partir de los valores de ángulo de contacto, se obtuvieron valores de tensión superficial a partir de la siguiente expresión (Spelt y Neumann, 1988):

$$\gamma_{\text{STPU}} = \frac{1}{4} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \times (1 + \cos \theta)^2 \quad (5.6)$$

donde γ_{STPU} (en mJ m^{-2}) es la tensión superficial del polímero, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ ($= 72,8 \text{ mJ m}^{-2}$) es la tensión superficial del agua, y θ (en $^\circ$) es el ángulo de contacto agua-poliuretano medido.

En el marco de una estancia de posgrado en la UNESP, se utilizaron los equipos listados a continuación.

Para las mediciones de FTIR, se empleó un espectrómetro Bruker Vertex 70 con transformada de Fourier, equipado con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en un rango de número de onda de 4000-400 cm^{-1} , resolución 2 cm^{-1} , y con un promedio de 32 barridos.

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron con un difractómetro Rigaku, modelo MiniFlex 600, operado a 40 kV, 15 mA y temperatura ambiente. Las mediciones se obtuvieron a ángulos de difracción 2θ de 10 a 60 $^\circ$ con un paso de 0,04 $^\circ$ y una rampa de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. Se emplearon muestras de aproximadamente 5 mm \times 5 mm \times 0,8 mm.

Para las mediciones de SEM, se empleó un microscopio electrónico de barrido Zeiss, modelo EVO-LS 15. Se utilizó un detector de electrón secundario EDS, modelo INCA x-act de Oxford instruments. Las muestras se cortaron en tamaños de aproximadamente 5 mm \times 5 mm, y se recubrieron superficialmente con oro en una cámara al vacío. Las mediciones se realizaron en la cara superior de las muestras.

Para los ensayos térmico mecánico dinámicos, se empleó un equipo de análisis dinamomecánico 25150 MetraVIB 01dB. Los experimentos se realizaron en modo tensión, empleando una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un intervalo de temperatura de -140 a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, y frecuencias de 1, 10, 20, 30, y 40 Hz. Las probetas utilizadas se cortaron con las siguientes medidas aproximadas: 4 mm de ancho \times 14 mm de largo \times 0,8 mm de espesor.

Para las mediciones de TGA, se utilizó un equipo Netzsch, modelo STA 449F3. Las mediciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 50 mL min^{-1} , a velocidades de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre 30 y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se emplearon aproximadamente 10 mg de polímero por muestra, empleando crisoles abiertos de α -alúmina de 70 μL propios del equipo.

5.2.2 SÍNTESIS Y OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS POR "CASTING"

Se llevaron a cabo cinco experimentos a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ de acuerdo al procedimiento detallado en el Capítulo 2. Las recetas se muestran en la Tabla 5.2. Las cantidades empleadas de reactivos producen 10 g totales de polímero final. Como en el Capítulo 2: a) las masas de PTMO fueron estimadas a partir de los valores de \bar{M}_n según el fabricante (Tabla 2.2); y b) los experimentos con relaciones molares globales idénticas involucraron a diferentes macrodioles. Las reacciones se llevaron a cabo en idénticas condiciones a las informadas en el Capítulo 2, hasta conversión total de los grupos isocianato. Luego, el polímero se precipitó en agua destilada, realizando sucesivos lavados y se secó al vacío a temperatura ambiente hasta peso constante. Finalmente, las películas de STPUs (Figura 5.1) se obtuvieron mediante "casting" a partir de soluciones al 10 %p/v de STPU seco en dimetilformamida (DMF). A tales efectos se dejó evaporar el solvente en molde de teflón a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante.

Tabla 5.2. Recetas de los STPUs Sintetizados.

		STPU 1	STPU 2	STPU 3	STPU 4	STPU 5
<i>Receta</i>						
[MDI]/[PTMO]/[BD]		1,0/0,3/0,7	1,0/0,5/0,5	1,0/0,3/0,7	1,0/0,5/0,5	1,0/0,7/0,3
<i>Prepolimerización</i>						
MDI	(g)	4,080	3,147	2,728	1,932	1,489
	(mol)	0,0163	0,0126	0,0109	0,0772	0,0595
PTMO ₁ ^a	(g)	4,875	6,266	—	—	—
	(mol)	0,0489	0,0628			
PTMO ₂ ^b	(g)	—	—	6,639	7,813	8,420
	(mol)			0,0328	0,0386	0,0416
<i>Finalización</i>						
BD	(g)	1,027	0,566	0,690	0,348	0,160
	(mol)	0,0114	0,0628	0,0766	0,0386	0,0178
THF	(mL)	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3
<i>Material Final</i>						
Contenido de Segmento Rígido (%SR)	(%p/p) ^c	38,9	21,4	25,9	13,0	6,0
	(%p/p) ^d	51,2	37,2	34,0	22,6	16,4

^a Basado en $\bar{M}_{n,PTMO_1} = 997$ g/mol (dato del fabricante).

^b Basado en $\bar{M}_{n,PTMO_2} = 2024$ g/mol (dato del fabricante).

^c De acuerdo a la Ec. (5.1).

^d De acuerdo a la Ec. (5.2).



Figura 5.1. Películas de STPUs obtenidas mediante “casting”.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y MORFOLÓGICA

La estructura molecular de los polímeros (Figura 5.1) se caracterizó por FTIR y SEC. Los principales resultados se presentan en las Figuras 5.2 a la 5.4 y en la Tabla 5.3.

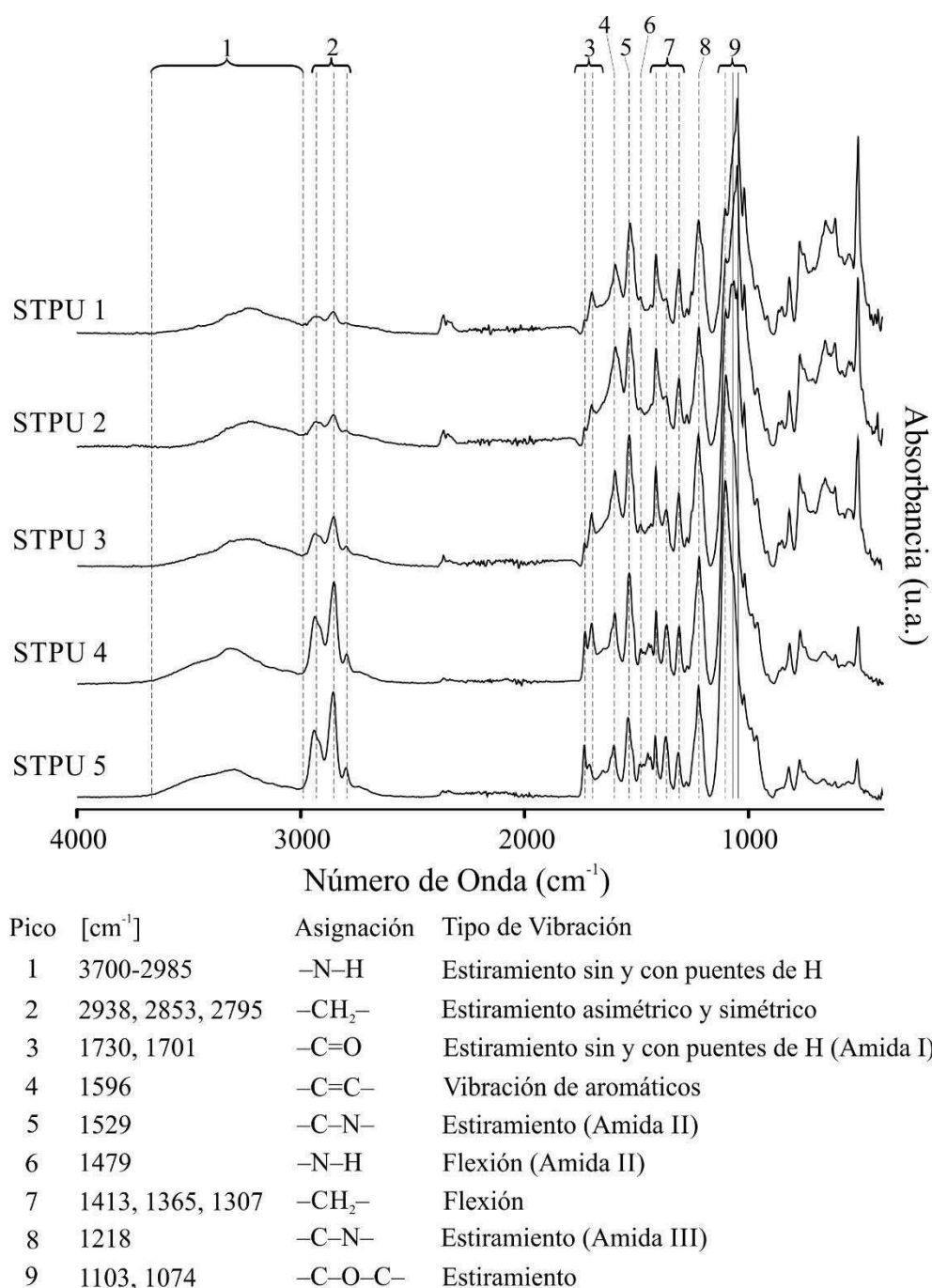


Figura 5.2. Espectros de FTIR de las cinco películas de STPUs.

En la Figura 5.2 se muestran los espectros de FTIR normalizados de las cinco películas de STPU, junto a las principales señales observadas y sus correspondientes asignaciones vibracionales. En primer lugar, se observa la desaparición de la banda a 2270 cm^{-1} característica de los grupos isocianato, lo que confirma la conversión total de estos grupos a uretano. La banda a 2360 cm^{-1} corresponde al CO_2 atmosférico, debido a una purga incompleta con N_2 , por la característica del equipo utilizado. Las intensidades de absorbancia entre 1700 y 1730 cm^{-1} corresponden a los grupos carbonilos libres y a los asociados por puente de

hidrógeno. Estas bandas se normalizaron y deconvolucionaron mediante curvas Gaussianas, y se presentan en la Figura 5.3. La deconvolución genera dos bandas, una a 1730 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo libres (picos I en las Figuras 5.5a-e), y la otra a 1701 cm^{-1} atribuida a los grupos carbonilo asociados por puentes de hidrógeno (picos II en las Figuras 5.3a-e). En la Tabla 5.3 se exponen los principales resultados obtenidos por FTIR de los cinco STPUs estudiados. Se muestran: a) las áreas de las bandas deconvolucionadas (A_I y A_{II}); b) la fracción de grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno (X_a) calculada a partir de la Ec. (5.3), la fracción teórica de segmento rígido calculada a partir de la Ec. (5.2); y c) la máxima fracción másica de segmentos rígidos que puede mezclarse con la fase blanda ($\omega_{\text{máx. SR en SF}}$) obtenida a partir de la Ec. (5.4). Para calcular los valores de X_a se adoptó un valor de $\varepsilon_a/\varepsilon_l = 1$, siguiendo el trabajo de Meuse et al. (1992), quienes analizaron STPUs similares a los sintetizados en esta Tesis.

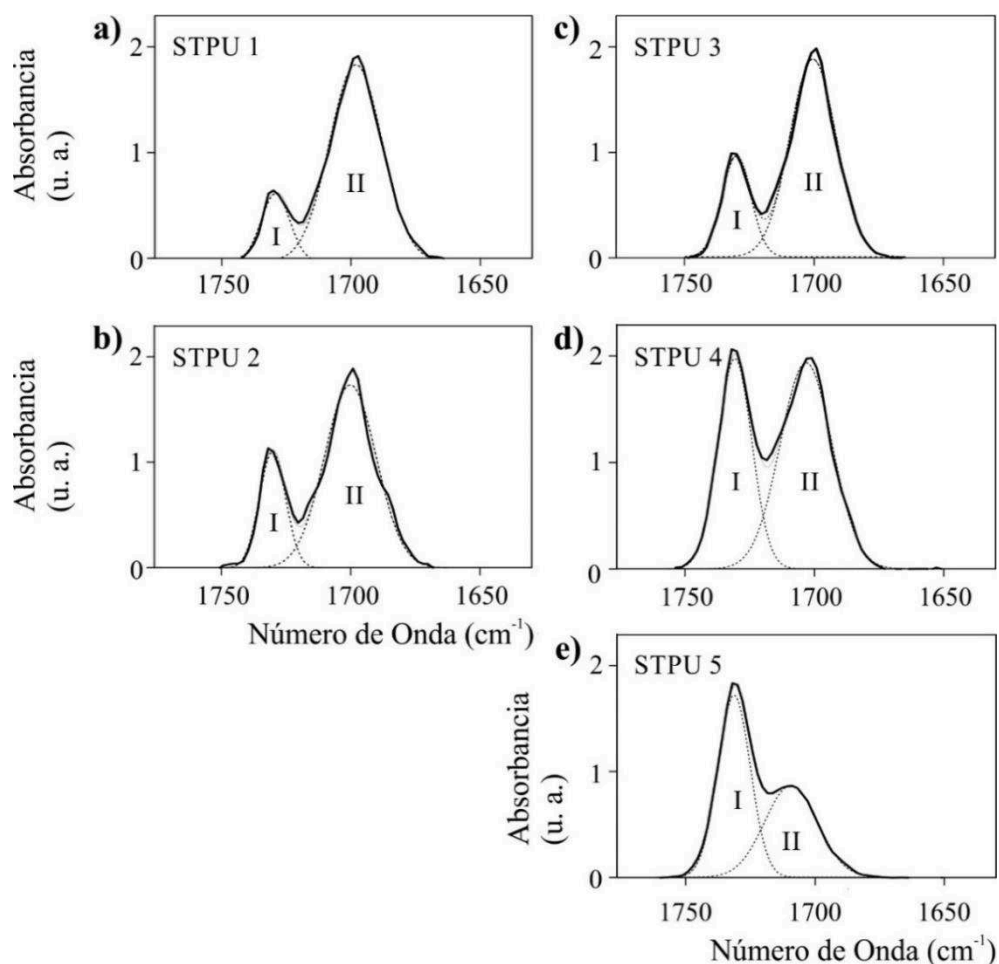


Figura 5.3. Espectros de FTIR de los grupos carbonilos de las cinco películas de STPUs. Las bandas se normalizaron y deconvolucionaron mediante curvas Gaussianas.

En la Figura 5.3, como era de esperar, para los STPUs con igual concentración molar de segmento rígido nominal y diferente macrodiol (STPU 1 respecto a STPU 3, y STPU 2 respecto a STPU 4), la intensidad de absorbancia de los grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno disminuye para los STPUs derivados de PTMO₂. Esto se debe a las cadenas más largas del macrodiol. Además, para los STPUs basados en el mismo macrodiol, al aumentar el contenido de segmentos rígidos (STPU 1 a STPU 2, y STPU 3 a STPU 4 y STPU 5) aumentan las intensidades de absorbancia de los grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno, y se desplazan levemente hacia menores números de onda.

Tabla 5.3. Principales Resultados de FTIR y SEC.

Muestras	FTIR					SEC		
	A _I	A _{II}	X _{ah}	<i>f</i>	$\omega_{\text{máx. SR en SF}}$	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(g mol ⁻¹)	(g mol ⁻¹)	(—)
STPU 1	9,2	90,8	0,908	0,512	0,09	8800	29100	3,31
STPU 2	23,9	76,1	0,761	0,373	0,12	11000	32300	2,94
STPU 3	25,5	74,5	0,745	0,511	0,21	10800	30900	2,86
STPU 4	49,2	59,8	0,549	0,372	0,21	16300	59200	3,63
STPU 5	55,0	45,0	0,450	0,285	0,18	24000	78000	3,25

Por otra parte, la Figura 5.4 presenta las DMMs normalizadas de los cinco STPUs sintetizados y en la Tabla 5.3 se detallan las correspondientes masas molares medias y sus dispersidades. En concordancia con el Capítulo 2, y como era de esperar, para STPUs sintetizados a partir del mismo macrodiol, al aumentar el contenido de segmentos rígidos las masas molares disminuyen; y para STPUs con igual concentración molar nominal de segmentos rígidos y diferente macrodiol, presentaron mayores masas molares los derivados de PTMO₂. Además, se puede ver que todos los STPUs exhiben similares dispersidades de las masas molares.

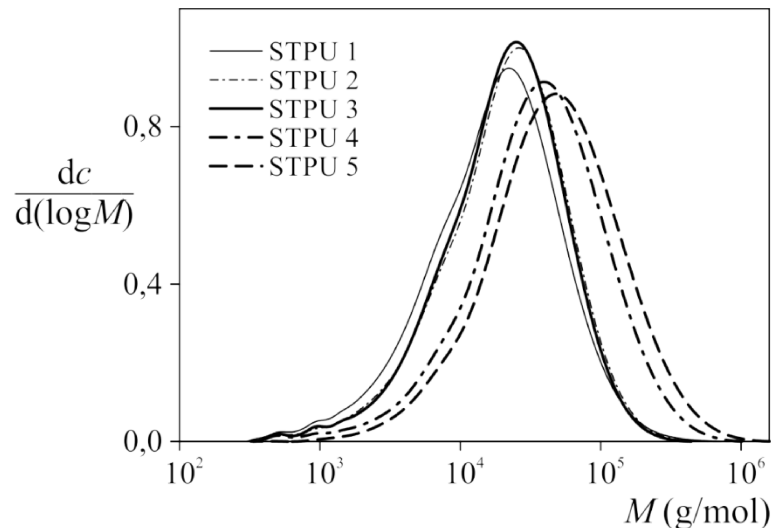


Figura 5.4. DMMs normalizadas de los cinco STPUs.

Las morfologías de las películas de STPUs se caracterizaron por DRX y SEM. La Figura 5.5 presenta los difractogramas de rayos X de las cinco películas de STPUs, y las Figuras 5.6a-e presentan las micrografías obtenidas por SEM de las caras superiores de las cinco películas elastoméricas.

En la Figura 5.5, se observa que todos los materiales exhibieron un amplio pico de difracción a $2\theta = 20^\circ$, característico de los segmentos rígidos MDI/BD (Li et al., 2012). Los picos de difracción relativamente anchos indican la ausencia de estructuras cristalinas altamente organizadas. Con este resultado se puede deducir que los grupos carbonilo asociados por puentes de hidrógeno analizados por FTIR corresponden a estructuras no ordenadas. Además, todos los materiales muestran un pico angosto alrededor de los $2\theta = 29^\circ$, característico de los cristales del PTMO (Merline et al., 2008). Se puede observar una pequeña diferencia en la forma de estos picos entre los materiales obtenidos a partir de PTMO₁ y de PTMO₂, siendo levemente más angostos los que contienen PTMO₂. Picos de difracción más angostos son indicativos de mayores tamaños medios de los microcristales. En efecto, era de esperar que los STPUs basados en PTMO₂ exhiban cristales de mayor tamaño que los STPUs basados en PTMO₁. Por otro lado, al aumentar el contenido de los segmentos rígidos en los polímeros basados en el mismo macrodiol, el pico a $2\theta = 20^\circ$ se ensancha levemente, indicando una mayor dispersión de los cristales por la menor concentración de PTMO. Además, al aumentar el contenido de segmentos rígidos los picos a $2\theta = 29^\circ$ se corren levemente hacia menores ángulos de difracción.

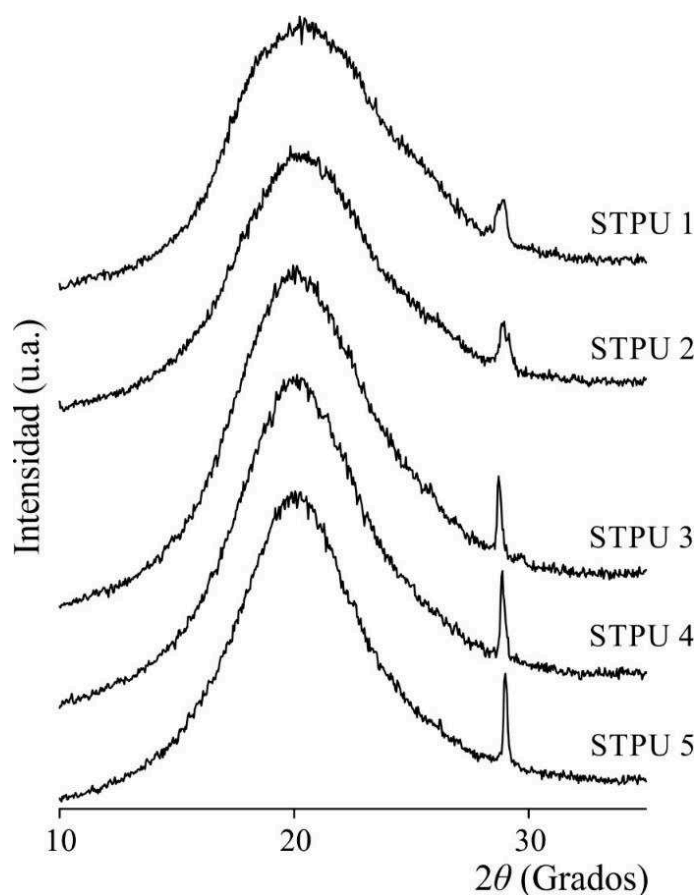


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de las cinco películas de STPUs.

Las Figuras 5.6a-e, presentan las micrografías obtenidas por SEM de las caras superiores de las cinco películas de STPUs. En todos los casos, se pueden observar fases cristalinas, posiblemente debidas a la cristalización de las cadenas del macrodiol (Merline et al., 2008). Además, los STPUs sintetizados a partir del PTMO₁ generaron fases cristalinas de menor tamaño que los STPUs sintetizados a partir del PTMO₂. Esto concuerda con los picos observados por DRX a $2\theta = 29^\circ$, más angostos para los STPUs basados en PTMO₂ que para los STPUs basados en PTMO₁.

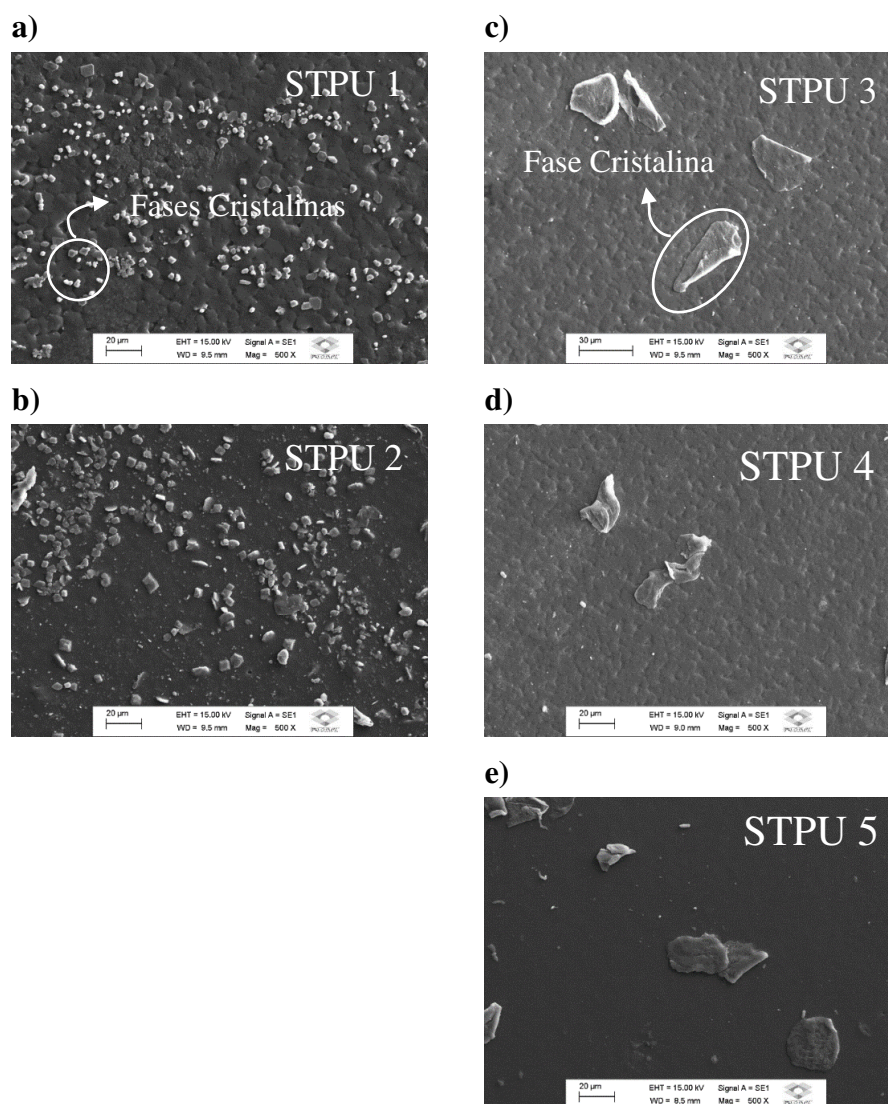


Figura 5.6. Microscopías electrónicas de barrido de la superficie de las cinco películas.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La estabilidad y degradación térmica de los STPUs se estudió por TGA. En la Tabla 5.4, se resumen los principales parámetros de descomposición térmica, y en la Figura 5.7 se muestran para las cinco películas de STPUs los termogramas de pérdida de masa (bajo atmósfera de nitrógeno) en función de la temperatura junto a sus derivadas. Los termogramas indican que todos los materiales exhiben una estabilidad térmica similar al 5% de pérdida de masa (Tabla 5.4). Además, se observan tres procesos de degradación térmica bien diferenciados, que varían según la composición química del polímero. El primer proceso de descomposición exhibe un máximo alrededor de 340 °C, y se asocia a los grupos uretano. El segundo proceso exhibe un máximo centrado a 410 °C, y ocurre por descomposición de los grupos éteres del macrodiol. Finalmente, a alrededor de 550 °C, comienza la descomposición de las cadenas alifáticas y luego de los anillos aromáticos (Prisacariu, 2011). Los materiales

basados en PTMO₁ exhiben curvas similares de degradación, presentando un residuo carbonado de aproximadamente 5% a 600 °C. En los materiales basados en PTMO₂, el STPU 3 presenta un retardo de la degradación térmica, como consecuencia de la mayor concentración de segmentos rígidos.

Tabla 5.4. TGA: Principales Parámetros de Descomposición Térmica de las Cinco Películas de STPUs.

Muestras	TGA (Nitrógeno)				
	T _{5%} ^a (°C)	T _{máx} ^b (°C)	T _{máx} ^b (°C)	T _{máx} ^b (°C)	Char _{600°C} ^c (%)
STPU 1	300	340	415	570	3,6
STPU 2	308	350	410	580	5,6
STPU 3	300	340	410	550	3,0
STPU 4	306	345	400	540	0,8
STPU 5	298	350	405	535	0,8

^a Temperatura de 5% de pérdida de masa.

^b Temperatura del máximo de pérdida de masa.

^c Residuo carbonado a 600 °C.

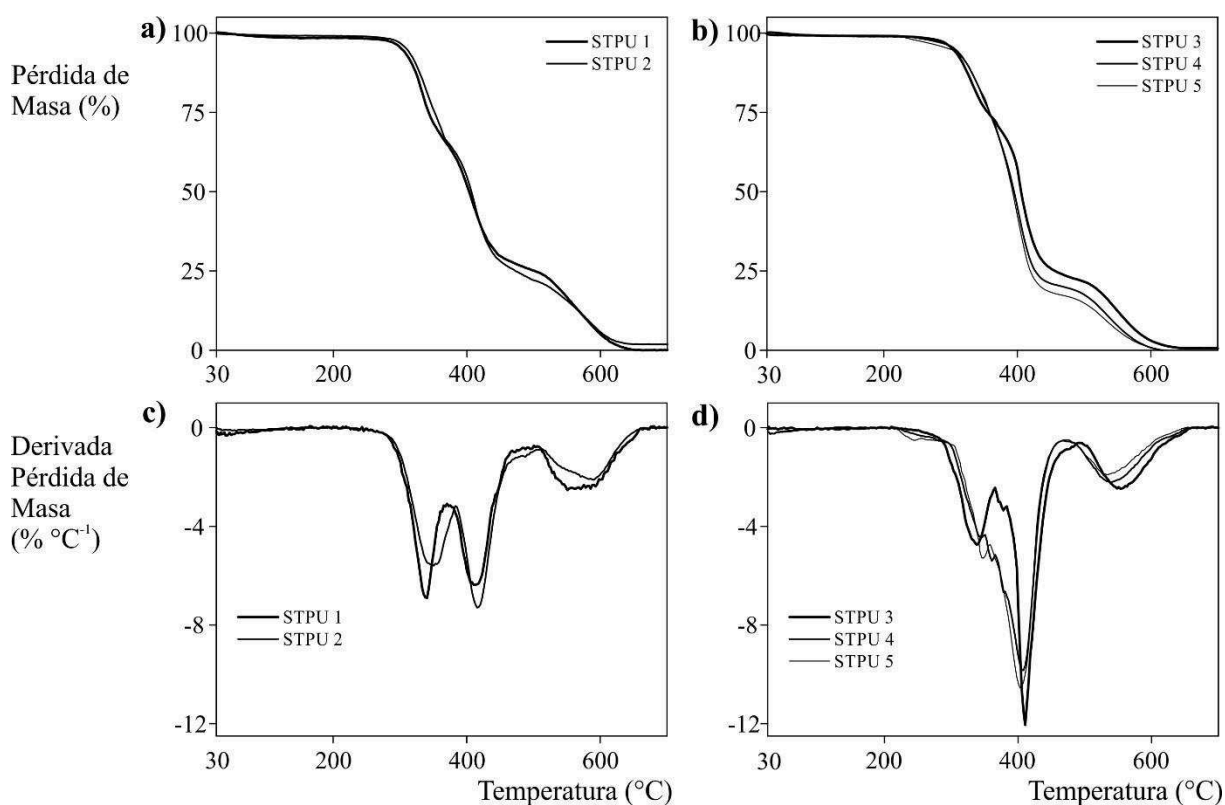


Figura 5.7. Termogramas obtenidos por TGA de las películas de STPUs: a,c) polímeros derivados de PTMO₁; y b,d) polímeros derivados de PTMO₂.

En las Figuras 5.8 y 5.9, se muestran los termogramas de DSC de los PTMO₁ y PTMO₂, respectivamente, y de los poliuretanos basados en estos macrodioles, obtenidos tanto por precipitación como por “casting”. Los STPUs se ensayaron por DSC realizando ciclos de calentamiento, enfriamiento y calentamiento. En la Tabla 5.5, se exponen los principales resultados obtenidos a partir de los termogramas de DSC.

Tabla 5.5. Principales Resultados de DSC, DMTA y Tensión-Deformación para las Cinco Películas de STPUs.

Muestras	DSC ^a					DMTA ^b					Tensión-Deformación		
	Segmentos Flexibles			Segmentos Rígidos		Segmentos Flexibles			Segmentos Rígidos		Módulo Secante	Máxima Tensión	Elongación a la Rotura
	T_g	T_c	T_m	T_g	T_m	T_g (°C)		T_m (°C)		T_g (°C)	(MPa)	(MPa)	(%)
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	$\tan\delta$	E''	$\tan\delta$	E''	$\tan\delta$			
STPU 1	-57,3	—	—	65,9	189,0	-3,00	-24,0	—	—	—	39,5	16,9	487
STPU 2	-47,5	—	—	63,4	137,9	-2,50	-14,8	—	—	—	10,2	5,05	332
STPU 3	-70,5	-19,5	16,1	—	—	-36,5	-44,2	-0,5	-3,5	71,9	13,8	8,89	716
STPU 4	-70,0	-15,5	16,5	—	—	-31,5	-43,0	0,5	2,0	60,0	3,37	11,3	2770
STPU 5	-70,3	-20,9	17,2	—	—	-17,5	-32,5	5,5	3,9	53,2	1,63	1,36	1660

^a Los valores de DSC se obtuvieron a partir de la curva de segundo calentamiento.

^b Los valores de DMTA se obtuvieron a partir de las curvas a 1 Hz.

En los termogramas correspondientes al STPU 1 (Figura 5.8), no se observan diferencias significativas entre los materiales obtenidos por precipitación y por “casting”. Además, durante el primer calentamiento, en cada termograma se visualizan tres transiciones, se asocian a la T_g de los segmentos flexibles y a las T_g y T_m de los segmentos rígidos. En el enfriamiento, se observa la cristalización de los segmentos rígidos, siendo esto más notable en el caso de los materiales obtenidos por “casting”. Finalmente, las transiciones del último calentamiento son similares a las del primer calentamiento.

Los termogramas para el STPU 2 obtenidos por precipitado y por “casting” exhiben diferencias en la región de los segmentos flexibles, debido a las técnicas de procesado utilizadas. La nueva transición del STPU 2 con respecto al STPU 1 se asocia a la T_m del segmento flexible.

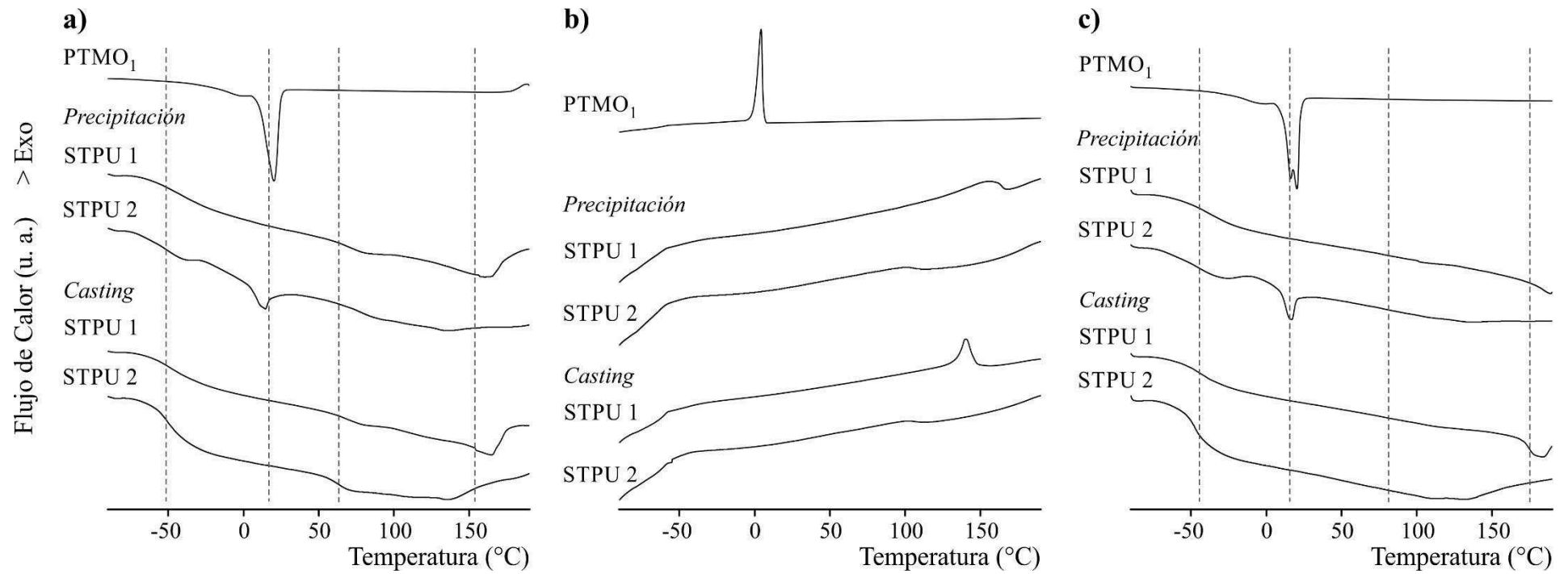


Figura 5.8. Termogramas de DSC del PTMO₁ y de los STPUs 1 y 2 obtenidos por precipitación y por “casting”: a) primer calentamiento; b) enfriamiento; y c) segundo calentamiento.

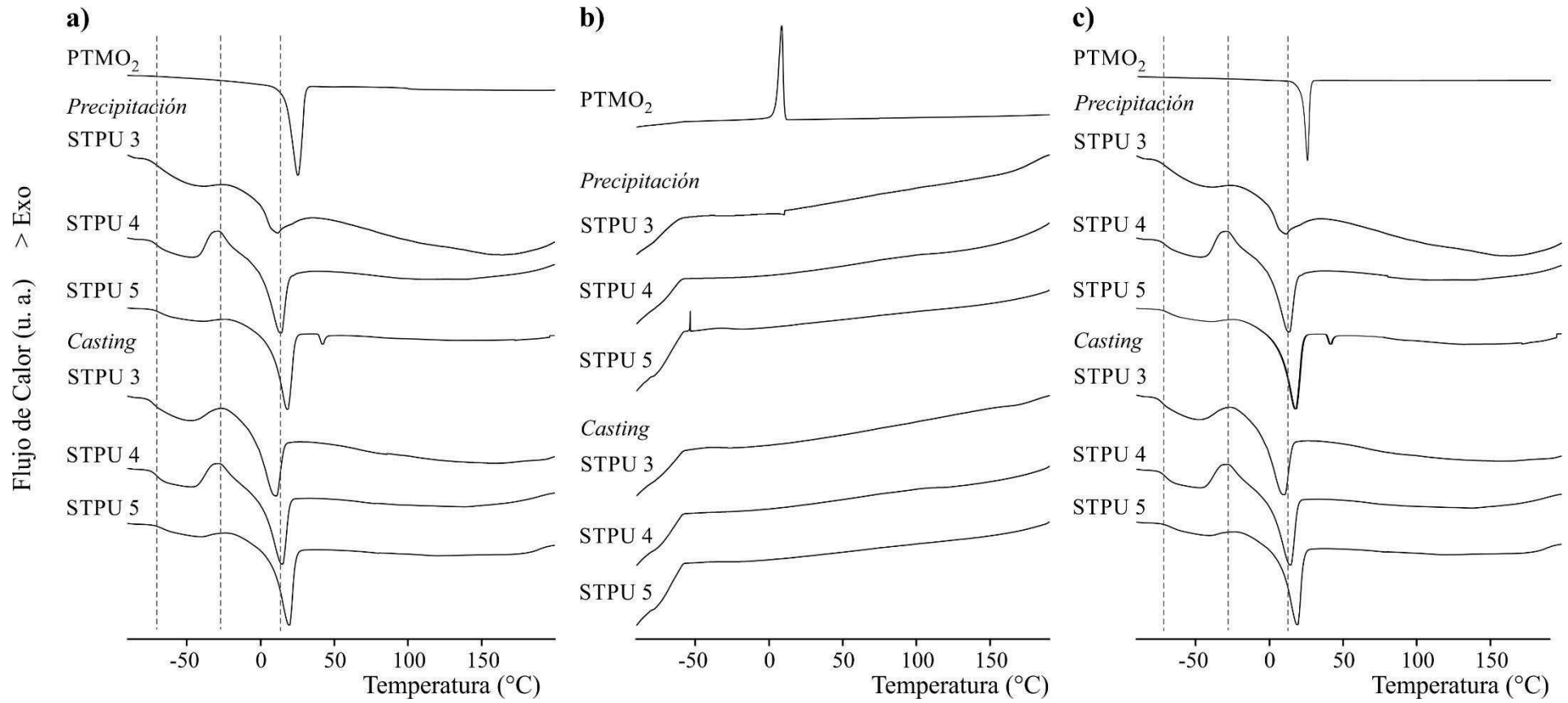


Figura 5.9. Termogramas de DSC del PTMO₂ y de los STPUs 3, 4 y 5 obtenidos por precipitación y por “casting”: a) primer calentamiento; b) enfriamiento; y c) segundo calentamiento.

Por otro lado, se puede notar que al aumentar el contenido de segmentos rígidos en el STPU 1 respecto al STPU 2, la T_g de los segmentos flexibles exhibe una disminución mientras que la T_g de los segmentos rígidos muestra un leve incremento. Esto posiblemente se debe a la cristalización del PTMO en el STPU 2 y/o a una mayor separación en microfases en el STPU 1, causado por la mayor concentración de puentes de hidrógeno. Estos resultados son acordes a los obtenidos por FTIR. Los valores estimados de las transiciones se muestran en la Tabla 5.5.

Para los STPUs basados en PTMO₂ obtenidos por precipitación y por “casting” (Figura 5.9) se observan también tres transiciones, pero asociadas a los segmentos flexibles. La variación en las intensidades de estas transiciones se debe al porcentaje de macrodiol: cuanto mayor es la concentración de PTMO más notables son las transiciones. Además, nótese que todos los STPUs exhiben menores valores de T_m que el PTMO₂ puro. Esto se debe a la presencia de segmentos rígidos, que dificulta el proceso de cristalización (Mondal y Hu, 2007). Las transiciones de los segmentos rígidos no pueden ser visualizados por esta técnica. Esto se debe a que la fracción másica de los segmentos rígidos son menores a la de los materiales basados en PTMO₁.

Finalmente, al comparar los STPUs con igual concentración molar de segmentos rígidos pero diferente tipo de macrodiol, la T_g de los segmentos flexibles aumentó para los STPUs con PTMO₁, posiblemente debido al menor largo de cadena y mayor números de dominios cristalinos de menor tamaño (Figura 5.6) que impiden el movimiento segmental. Estos resultados están en concordancia con los resultados de DRX y SEM.

5.3.3 CARACTERIZACIÓN TERMO-MECÁNICA

En la Tabla 5.5 y en la Figura 5.10 se presentan los resultados de tensión-deformación de las cinco películas de STPUs. Todas las muestras revelan un comportamiento elastomérico. El STPU 1 es el que exhibe mayor módulo secante y mayor resistencia a la tensión, debido a la mayor proporción de puentes de hidrógeno que conlleva a una mayor T_g (Tabla 5.5). Para los STPUs obtenidos a partir del PTMO₂, el material que contiene mayor proporción de segmentos rígidos (STPU 3) exhibe un mayor módulo secante, y el material con menor contenido de segmentos rígidos (STPU 5) presenta inferiores propiedades como resultado de una baja interacción de enlaces por puentes de hidrógeno y esto resulta acorde con los análisis llevado por FTIR. El STPU 4 exhibe: a) menor módulo secante que el STPU 3; y b) mayor resistencia a la tensión y gran deformación con respecto a los STPUs 3 y 5. Esto posiblemente se debe a

una cristalización inducida por tensión. Por otro lado, para un mismo contenido de segmentos rígidos (STPUs 2 y 3), al aumentar el largo de cadena del macrodiol, aumenta la elongación a la rotura.

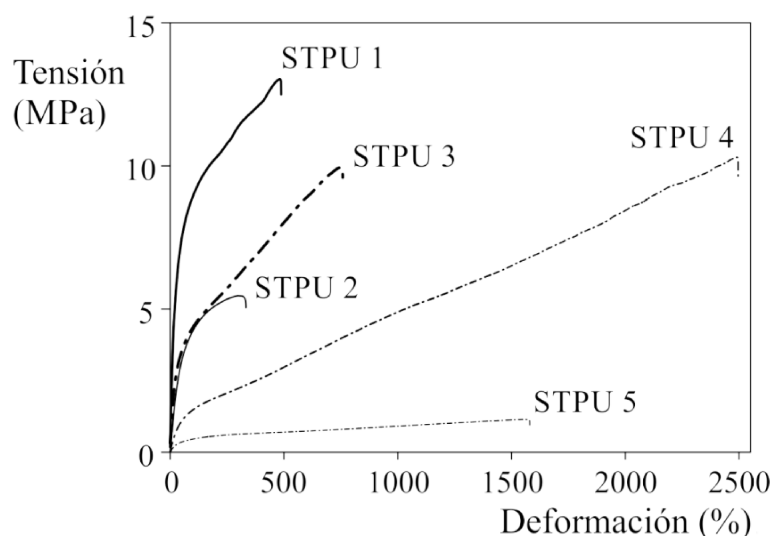


Figura 5.10. Ensayos de tensión-deformación (50 mm min^{-1}) de las cinco películas de STPUs.

En la Figura 5.11 y en la Tabla 5.6 se muestran los resultados de histéresis mecánica de los cinco materiales. Todos ellos presentan el mismo comportamiento. Al 10% de estiramiento de la longitud original los ciclos están superpuestos, y para los STPUs 2 y 3 se observa la histéresis más reducida, en concordancia con sus concentraciones similares de puentes de hidrógeno. Al 50 y 100% de estiramiento de la longitud original, los STPUs presentan una mayor histéresis mecánica en el primer ciclo. Luego, los otros ciclos son similares pero de menor área, esto está asociado a que la deformación aplicada conlleva a una reorganización de la morfología en microfases. La mayor histéresis en el primer ciclo para el 100% de estiramiento de la longitud original se observó en el STPU 1, que puede interpretarse por la alta interconectividad de los segmentos rígidos, que incrementa la deformación plástica e interrumpe el ordenamiento de los mismos al disociar enlaces puentes de hidrógeno (Caracciolo, 2009; Piril Ertem et al., 2012). Además, nótese que para la misma concentración molar de segmentos rígidos, la histéresis mecánica es menor para los materiales basados en PTMO₂.

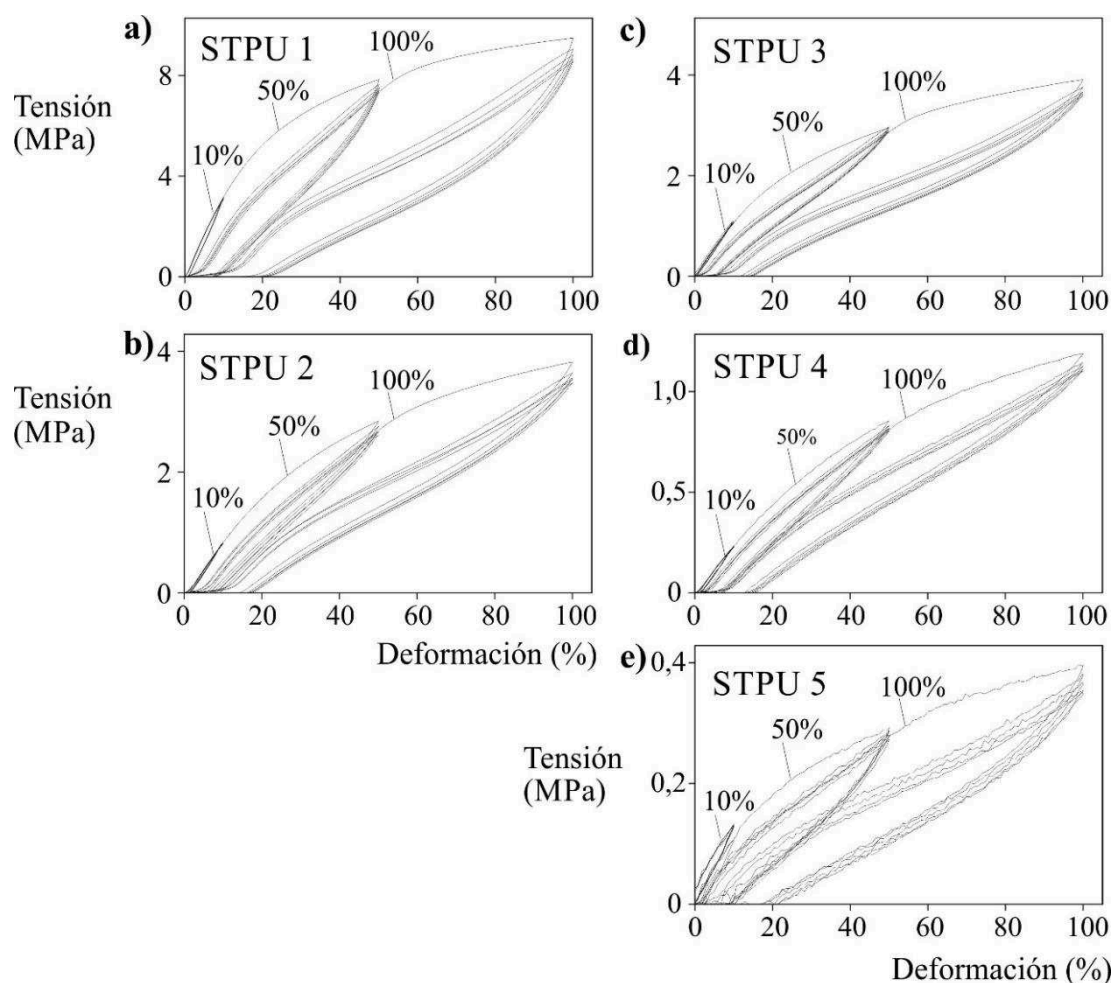


Figura 5.11. Ensayos de histéresis mecánica de las cinco películas.

Tabla 5.6. Porcentaje de Histéresis de los Cinco STPUs, al 100% de Estiramiento de la Longitud Original.

Muestras	%H al Final de Cada Ciclo				
	1	2	3	4	5
STPU 1	52,9	37,5	35,8	34,4	35,6
STPU 2	41,3	26,4	24,8	26,6	24,8
STPU 3	42,4	26,3	24,4	23,8	23,5
STPU 4	38,4	20,3	24,1	23,2	23,2
STPU 5	48,0	40,0	36,8	38,9	35,2

En la Tabla 5.5 y en las Figuras 5.12 y 5.13 se presentan los principales resultados del análisis por DMTA para las películas obtenidas por “casting” en función de la temperatura y a diferentes frecuencias (1, 10, 20, 30 y 40 Hz).

La temperatura asociada con los máximos de los picos de la $\tan\delta$ proporciona información acerca de las diferentes transiciones (T_g y T_m), y su altura, ancho y forma aportan información sobre el grado de orden y la movilidad molecular interna (Turi, 2012). Además, el

comportamiento por cristalización se puede determinar por la forma de la $\tan\delta$ (Mondal y Hu, 2007; Klinedinst et al., 2012; Turi, 2012). Como se observa en las Figuras 5.12 y 5.13, el ancho de la $\tan\delta$ abarca un rango de temperaturas donde pueden encontrarse las T_g s y T_m s de los segmentos flexibles y las T_g s de los segmentos rígidos. Por ello, resulta difícil predecir con exactitud las transiciones correspondientes. Las T_g y T_m de los segmentos flexibles y rígidos se estimaron según los máximos de $\tan\delta$ y E'' observados en los análisis llevados a cabo a 1 Hz, se resumen en la Tabla 5.5.

Con respecto a la Figura 5.12, se muestran los DMTA de los STPUs basados en PTMO₁. Se puede apreciar que la intensidad de la $\tan\delta$ es mayor para el STPU 2. Esto se debe a que el STPU 2 presenta un mayor contenido de segmentos flexibles que el STPU 1, y en consecuencia exhibe menores interacciones de tipo puentes de hidrógeno. Este resultado está en concordancia con los obtenidos por FTIR y DSC. Además, en ambos materiales la curva de la $\tan\delta$ es ancha; lo que puede estar asociado a la superposición de las transiciones de los segmentos flexibles y rígidos. Por otro lado, cuando se analiza el módulo de almacenamiento (E') para ambos materiales, las caídas coinciden con los máximos de la $\tan\delta$, pero no se logra visualizar cambios en la “plateau” entre la T_g de los segmentos flexibles y la T_g y T_m de los segmentos rígidos. También, en la gráfica del E' (Figura 5.13) se aprecia a bajas temperaturas un mayor módulo para el STPU 2, que podría deberse a una mayor concentración másica del macrodiol. A mayores temperaturas, el módulo es mayor para el STPU 1, debido al mayor contenido de segmentos rígidos, y esto está en concordancia con los resultados del ensayo de tensión-deformación.

En los ensayos por DMTA de los materiales basados en PTMO₂ (Figura 5.13), también se presentan picos de $\tan\delta$ anchos. En estos casos, se observan cuatro máximos que pueden estar asociados a las T_g y T_m de los segmentos flexibles, y a las T_g y T_m de los segmentos rígidos, respectivamente. Estos máximos se relacionan con los cuatro puntos de inflexión en las evoluciones de E' . También, se puede notar que la intensidad del pico de $\tan\delta$ aproximadamente a 0 °C aumenta con el contenido de segmentos flexibles, y esto está asociado a la fusión del PTMO₂. Esta tendencia coincide con los resultados de DSC. Los valores estimados de las transiciones se resumen en la Tabla 5.5.

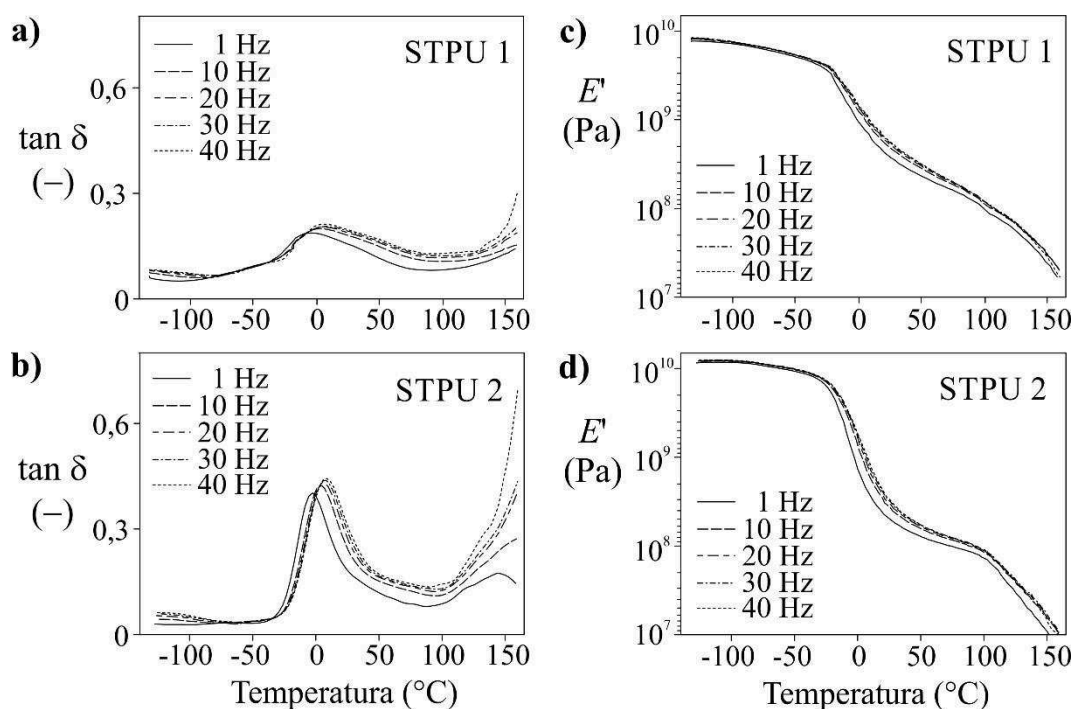


Figura 5.12. Evoluciones de $\tan \delta$ y módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los STPUs basados en PTMO₁, a frecuencias de 1, 10, 20, 30 y 40 Hz y velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹.

Por otra parte, para los materiales con igual concentración molar de segmentos rígidos pero diferente macrodiol, se puede observar que la T_m de los segmentos rígidos es mayor para los basados en PTMO₁. Esto se atribuye a las mayores interacciones por puentes de hidrógeno de estos materiales, lo que está en concordancia con los resultados de FTIR y DSC. Así, el STPU 1 exhibe una mayor T_m de segmentos rígidos respecto al STPU 3, y el STPU 2 respecto al STPU 4.

Finalmente, al aumentar la frecuencia de oscilación del ensayo, en todos los materiales se observa congelamiento de los deslizamientos de cadena, lo que genera comportamientos más rígidos con E' crecientes y mayores velocidades de fusión de los segmentos rígidos a temperaturas superiores a los 140 °C.

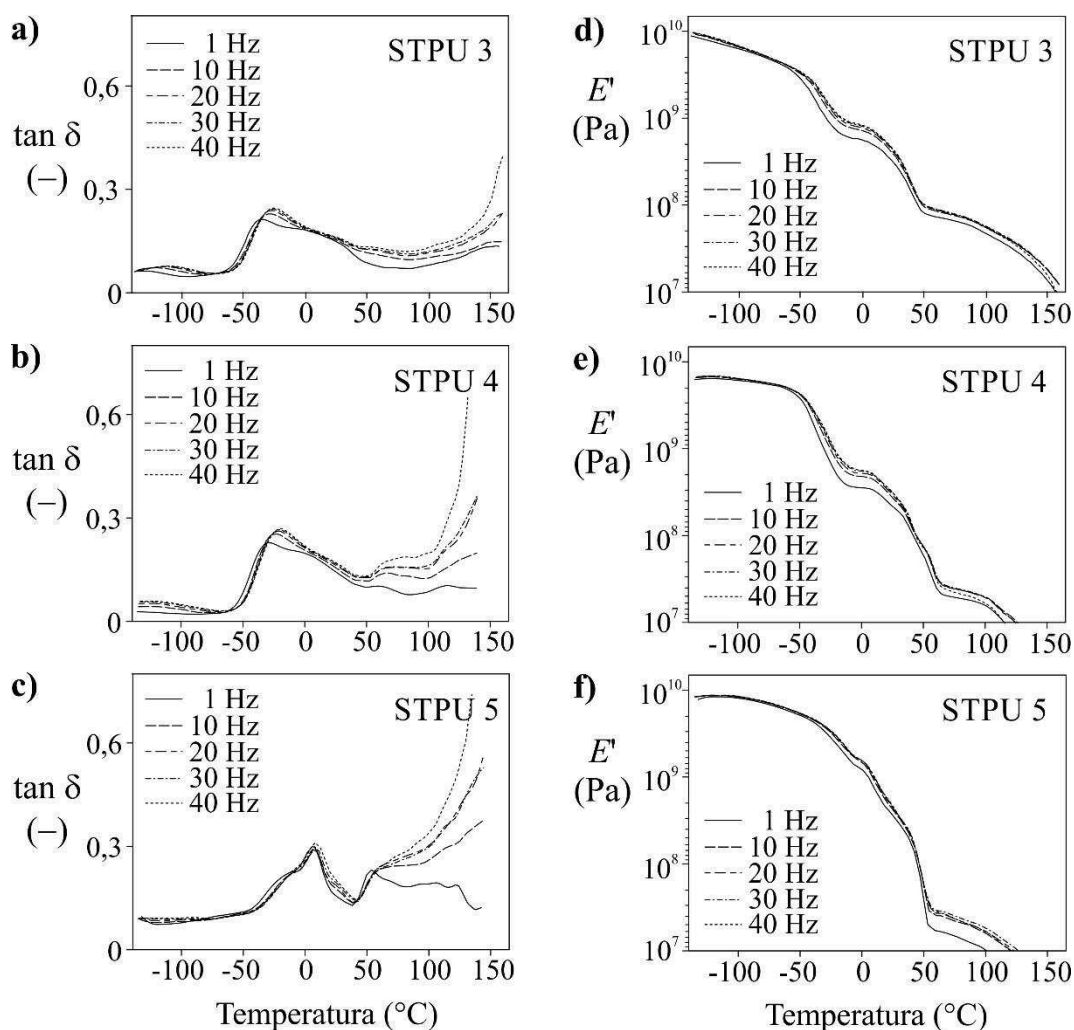


Figura 5.13. Evoluciones de $\tan \delta$ y módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para los STPUs basados en PTMO_2 , a frecuencias de 1, 10, 20, 30 y 40 Hz y velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

5.3.4 PROPIEDADES SUPERFICIALES

Los resultados para el ángulo de contacto y la tensión superficial se presentan en la Tabla 5.7 y en la Figura 5.14. Además, en la Figura 5.14b se muestra la región de tensión superficial recomendada para aplicaciones biomédicas. Para materiales basados en el mismo macrodiol, al aumentar el contenido de segmento rígido, disminuye el valor de ángulo de contacto y aumenta la tensión superficial. Por otro lado, el ángulo de contacto es mayor y la tensión superficial es menor para los STPUs basados en PTMO_2 , indicando menor polaridad y menor hidrofiliidad. Esto está en concordancia con la menor concentración de grupos uretano capaces de formar enlaces del tipo puentes de hidrógeno con el agua. Por otro lado, nótese que los valores de tensión superficial para los STPUs 3-5 se acercan a los valores recomendados para aplicaciones biomédicas (Fernández d'Arlas et al., 2015).

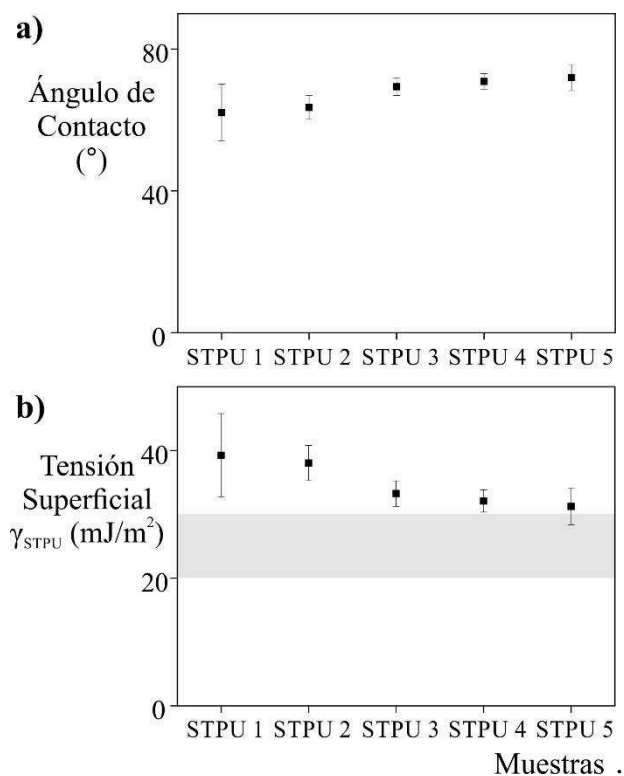


Figura 5.14. Ángulo de contacto (a) y tensión superficial (b) de las películas de STPUs.

Tabla 5.7. Ángulo de Contacto y Tensión Superficial de las Películas de STPUs.

Muestras	Ángulo de Contacto		Tensión Superficial	
	Media (°)	Desviación Estándar (°)	Media (mJ m ⁻²)	Desviación Estándar (mJ m ⁻²)
STPU 1	53,1	24,9	39,3	6,5
STPU 2	63,5	3,4	38,0	2,8
STPU 3	69,4	2,5	33,3	2,0
STPU 4	70,9	2,2	32,1	1,7
STPU 5	71,9	3,7	31,2	2,9

5.5 CONCLUSIONES

Este Capítulo presenta la síntesis, procesamiento y caracterización de cinco STPUs obtenidos a partir de MDI, PTMOs de masas molares diferentes y BD, con diferentes contenidos de segmentos rígidos. Las películas se obtuvieron por “casting” y la estructura química de los polímeros se caracterizó por FTIR y SEC. Además, las intensidades de absorbancia de los grupos carbonilo libres y asociados por puentes de hidrógeno obtenidas por FTIR se normalizaron y deconvolucionaron mediante curvas Gaussianas. Como era de esperar, la concentración de grupos carbonilo asociados por puentes de hidrógeno aumentó con el contenido de segmentos rígidos, y disminuyó para STPUs basados en el macrodiol de mayor largo de cadena.

La morfología de las películas se caracterizó por DRX y SEM. Por ambas técnicas se observó que los STPUs basados en PTMO₂ forman fases cristalinas de mayor tamaño y en menor proporción con respecto a los del PTMO₁. Además, se pudo deducir por DRX que los grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno analizados por FTIR corresponden a estructuras no ordenadas. El análisis por SEM de la superficie de las películas no permitió diferenciar a los segmentos rígidos unidos por puentes de hidrógeno con respecto a la fase amorfa. Para obtener mayor información acerca de la morfología de estos polímeros se deben usar otras técnicas, como microscopía de fuerza atómica (AFM) y/o microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los STPUs exhibieron similar estabilidad térmica y tres procesos de degradación bien diferenciados, típicos de los poliéter-uretanos. Las diferentes transiciones de los segmentos flexibles y rígidos de los STPUs se evaluaron por DSC y DMTA. Para los STPUs con igual concentración molar de segmentos rígidos y diferente tipo de macrodiol, la T_g de los segmentos flexibles y la T_g y T_m de los segmentos rígidos aumentaron para los STPUs basados en PTMO₁, posiblemente debido al mayor largo de cadena y mayor número de dominios cristalinos de menor tamaño (observados por SEM) que impiden el movimiento segmental y a las mayores interacciones por puentes de hidrógeno de estos materiales.

En cuanto a las propiedades de tensión-deformación, todas las muestras revelaron comportamientos elastoméricos. Para mayores contenidos de segmentos rígidos, el módulo aumentó debido a la alta interacción por puentes de hidrógeno, y para el mismo contenido de segmentos rígidos, aumentó la elongación a la rotura y la resistencia a la tensión para los STPUs basados en PTMO₂. En los ensayos de histéresis se observó que los materiales STPUs 2 y 3 exhibieron la menor histéresis al 10% de estiramiento de su longitud inicial, mientras que el

STPU 1 presentó la mayor histéresis en el primer ciclo al 100% de estiramiento de su longitud inicial, debido a una reorganización en microfases del segmento rígido.

Finalmente, se evaluó la tensión superficial de las películas a partir de mediciones del ángulo de contacto. La tensión superficial resultó menor para los STPUs basados en PTMO₂, indicando menor polaridad y menor hidrofiliidad, en concordancia con la menor concentración de grupos uretano capaces de formar puentes de hidrógeno. Además, los valores de tensión superficial de los STPUs basados en PTMO₂ se acercan a la región recomendada para aplicaciones biomédicas. Estos materiales podrían modificarse superficialmente con el fin de disminuir aún más la tensión superficial.

CAPÍTULO 6:

CONCLUSIONES

6.1 PRINCIPALES RESULTADOS

A pesar de que los STPUs lineales son materiales muy versátiles y se conocen desde hace décadas, hay escasa bibliografía sobre el estudio de sus procesos de síntesis. Esto se debe principalmente a los complejos procesos físico-químicos que tienen lugar durante la polimerización. La información existente en la literatura sobre constantes cinéticas para este tipo de sistemas es muy pobre y diversa, principalmente debido a los diferentes reactivos y condiciones de síntesis empleadas y a las diferentes cinéticas de reacción adoptadas. Por otro lado, los estudios relacionados a modelos matemáticos de procesos de síntesis de STPUs lineales son relativamente escasos, especialmente con respecto a la predicción de las distribuciones de masas molares (DMM) y de composición química (DCQ). La mayoría de los modelos publicados son estocásticos y en general se han aplicado para simular la síntesis de poliuretanos lineales de alta masa molar, mientras que los pocos modelos restantes son determinísticos y sólo fueron aplicados a la síntesis de oligómeros de baja masa molar.

Las investigaciones realizadas en esta Tesis han involucrado la síntesis de STPUs a partir de dos etapas, el seguimiento de la reacción y la estimación de constantes cinéticas para cada etapa, el desarrollo de modelos matemáticos, la caracterización físico-química de los materiales, y la evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas.

Se sintetizaron cinco STPUs de composiciones diferentes, a partir de MDI, dos PTMO de diferentes masas molares como macrodioles y BD como extensor de cadena. Al final de la Prepolimerización, tanto la concentración de reactivos empleada como la masa molar del macrodiol afectaron la estructura de los oligómeros obtenidos. Las reacciones se siguieron por FTIR, ^1H -RMN y SEC. La técnica de ^1H -RMN permitió seguir las concentraciones de grupos terminales isocianato y de grupos internos uretano, y la técnica de SEC la evolución de la DMM y sus medias; mediciones que luego se compararon con las predicciones de los modelos desarrollados en esta Tesis.

A partir de una cinética simple y de las mediciones de $^1\text{H-RMN}$, se estimaron constantes cinéticas “efectivas” para cada etapa de reacción y se compararon con las encontradas en la literatura. Se observaron diferencias notables en las constantes cinéticas, las cuales están asociadas a la calidad y la concentración de los reactivos, las condiciones de reacción, las mediciones y los mecanismos de reacción adoptados.

Se adaptó la teoría de Flory (1936, 1953) desarrollada para policondensaciones lineales a partir de dos monómeros del tipo AA + BB, a fin de considerar la presencia del macrodiol como reactivo y cuantificar las unidades de segmentos flexibles y rígidos generadas durante la reacción. A lo largo de la Prepolimerización, se observó una excelente concordancia entre las longitudes medias de los segmentos flexibles medidas y predichas, mientras que a lo largo de la etapa de Finalización, se observaron diferencias importantes. Estos errores pueden estar relacionados con las técnicas experimentales que parecen ser menos sensibles a altas masas molares.

Se desarrollaron dos modelos matemáticos novedosos que simulan la Prepolimerización basados en consideraciones determinísticas, que permiten predecir las propiedades moleculares de los oligómeros generados. Ambos modelos fueron empleados para simular las etapas de Prepolimerización de los experimentos. El primer modelo, denominado modelo de una fase (u homogéneo) tiene en cuenta la distribución de masas molares del macrodiol y permite calcular la evolución de las DMMs de las especies poliméricas y de la mezcla total de reacción a lo largo de la Prepolimerización. El modelo predijo adecuadamente los valores del número de moles de grupos terminales sin reaccionar y de grupos uretano generados, como así también la masa molar media en número de la mezcla de reacción global ($\bar{M}_{n,G}$). Sin embargo, este modelo subestimó la masa molar media en peso y en consecuencia, las dispersidades. El segundo modelo, denominado modelo de dos fases (u heterogéneo) fue extendido del modelo anterior, y emula la polimerización heterogénea considerando dos fases. Este modelo predijo adecuadamente la dispersidad de masas molares (\bar{M}_w/\bar{M}_n), sugiriendo un importante efecto de la heterogeneidad del sistema sobre la estructura molecular.

El modelo de una fase fue luego extendido a fin de considerar la incorporación del extensor de cadena y simular la etapa de Finalización. A diferencia de los modelos anteriores, el modelo homogéneo con algoritmo en dos etapas utilizado para la etapa de Finalización permite predecir no sólo la DMM sino también la DCQ del polímero, al considerar la contribución de los segmentos flexibles y rígidos a las especies poliméricas. Sin embargo, como

en la Prepolimerización, este modelo predice menores dispersidades de masas molares respecto a las mediciones.

Finalmente, se investigó el efecto de la receta de polimerización y de la masa molar del macrodiol sobre las propiedades de películas de STPUs obtenidas por “casting”. Se caracterizó la estructura molecular de los films mediante FTIR y SEC, y se evaluó la morfología y las propiedades térmicas y mecánicas. En todos los materiales se observaron estructuras cristalinas no ordenadas para los segmentos rígidos y cristalización de los segmentos flexibles a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Los materiales con mayor contenido de segmentos rígidos, como era de esperar, exhibieron mayores concentraciones de puentes de hidrógeno, y en consecuencia mayor T_g y módulo elástico. Los materiales con PTMO de mayor masa molar presentaron mayor cristalinidad en los segmentos flexibles, mayor elongación a la rotura, y menores valores de tensión superficial, cercanos a los recomendados para aplicaciones biomédicas.

6.2 TRABAJOS A FUTURO

En relación a posibles trabajos a futuro, el estudio de la cinética de este tipo de reacciones continúa siendo un área de interés. Desde este punto de vista, los procedimientos de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas, como así también los modelos matemáticos, podrían aplicarse a estudios más detallados incluyendo la variación de las condiciones de reacción, como la temperatura, tipo de solvente y concentración de reactivos, y el efecto sobre las propiedades moleculares, morfológicas, térmicas y mecánicas.

Por otro lado, resulta interesante extender los modelos desarrollados en esta Tesis a fin de simular otros procesos de síntesis de STPUs, lineales o ramificados, tanto en una como en dos etapas. Estos modelos podrían considerar algunos de los siguientes aspectos: reacciones intramoleculares, diferentes reactividades para los grupos terminales del diisocianato, diferentes reactividades para los grupos hidroxilo del macrodiol con respecto a los grupos hidroxilo del extensor de cadena, y la presencia de más de una fase. Eventualmente se podrían acoplar a los modelos desarrollados relaciones teóricas o empíricas de estructura-propiedades a fin de predecir propiedades físicas de interés y emplear estas herramientas para control y optimización de procesos a fin de obtener materiales con calidad pre-especificada.

Finalmente, respecto de los materiales finales, los mismos podrían ser utilizados para la formación de materiales compuestos de alta “performance” basados en STPUs y nanopartículas de celulosa, plata, o nanotubos de carbono.

ABREVIATURAS

AFM	Microscopía de fuerza atómica;
BD	1,4-butanodiol;
BDI	Diisocianato de 1,4-butano;
-CH ₃	Grupo terminal metilo;
CHDI	Diisocianato de 1,4-ciclohexano;
CINa	Cloruro de sodio;
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono;
DBDI	Diisocianato de 4,4'-dibencilo;
DCQ	Distribución de composición química;
DEG	Dietilenglicol;
DI	Diisocianato;
DLC	Distribución de longitudes de cadena;
DMA	Análisis dinamomecánico;
DMAc	<i>N,N'</i> -dimetilacetamida;
DMF	Dimetilformamida;
DMM	Distribución de masas molares;
DMSO	Dimetilsulfóxido;
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado;
DR	Detector de índice de refracción;
DSC	Calorimetría diferencial de barrido;
DTG	Derivada del análisis termogravimétrico;
<i>E'</i>	Módulo de elasticidad;

E''	Módulo de pérdida;
EC	Extensor de cadena;
EDA	Etilendiamina;
EG	Etilenglicol;
Exp.	Experimento;
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier;
H	Hidrógeno;
HD	1,4-hexanodiol;
HDI	Diisocianato de 1,6-hexametileno;
HMDI	Diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano;
$^1\text{H-RMN}$	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno;
HTPB	Polibutadieno hidroxiterminado;
IPDI	Diisocianato de isoforona;
MD	Macrodiol;
MDI	Diisocianato de 4,4'-metilendifenilo / 4,4'-metilendifenil diisocianato;
N_2	Nitrógeno gaseoso;
-NCO	Grupo terminal isocianato;
NDI	Diisocianato de 1,5-naftaleno;
-NHCOO-	Grupo interno uretano;
-NHCOOCH ₃	Grupo uretano terminado en metilo;
-OH	Grupo terminal hidroxilo;
PBA	Poli(butilén adipato) diol;
PCL	Poli(ϵ -caprolactona) diol;
PCL- <i>b</i> -PHMC- <i>b</i> -PCL	Poli(ϵ -caprolactona- <i>b</i> -hexametileno carbonato- <i>b</i> -caprolactona) diol;
<i>m</i> -PDI	Diisocianato de 1,3-fenilo;
<i>p</i> -PDI	Diisocianato de 1,4-fenilo;
PDL	1,5-pentanodiol;

PDMS	Polidimetilsiloxano diol;
PEA	Poli(etilén adipato) diol;
PEB	Poli(etileno butileno) diol;
PEG / PEO	Poli(etilén glicol) / Poli(óxido de etileno) diol;
1,2-PG	1,2-propilenglicol;
1,3-PG	1,3-propilenglicol;
PHC	Poli(hexano-1,6-diol carbonato) diol;
PHEC	Poli(1,6-hexil-1,2-etilcarbonato);
PHMCD	Carbonato de polihexametileno diol;
PHMO	Poli(óxido de hexametileno);
PHMPMCD	Carbonato de polihexametileno-pentametileno diol;
PI	Isocianato de fenilo;
PIB	Poliisobutileno diol;
PLGA	Ácido poli(láctico- <i>co</i> -glicólico);
PPG / PPO	Polipropilén glicol / Poli(óxido de propileno) diol;
PPO-PEO	Poli(óxido de propileno) terminado en poli(óxido de etileno) diol;
PU	Poliuretano;
PTMO	Politetrametilén glicol / Poli(óxido de tetrametileno) diol;
RMN	Resonancia magnética nuclear;
SAXS	Dispersión de rayos X a bajo ángulo;
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño;
SEM	Microscopía electrónica de barrido;
SF	Segmento flexible;
SR	Segmento rígido;
St	Estireno;
STPU	Poliuretano termoplástico segmentado;
tan δ	Tangente de pérdida;

T_c	Temperatura de cristalización;
TDI	Diisocianato de tolueno;
2,4TDI	Diisocianato de 2,4-tolueno;
2,6-TDI	Diisocianato de 2,6-tolueno;
THF	Tetrahidrofurano;
T_g	Temperatura de transición vítrea;
TGA	Análisis termogravimétrico;
T_m	Temperatura de fusión.

NOMENCLATURA

A_a, A_b, A_f	Áreas bajo los picos a, b y f en los espectros de $^1\text{H-RMN}$, respectivamente;
A_s	Área bajo el duplete s en los espectros de $^1\text{H-RMN}$;
A_{ah}, A_l	Absorbancia del grupo carbonilo asociado por puentes de hidrógeno y libres, respectivamente;
A_e, A_r	Áreas bajo la curvas de estiramiento y recuperación, respectivamente;
A_I, A_{II}	Áreas bajo las bandas deconvolucionadas en el espectro de FTIR de los grupos carbonilos;
c	Concentración másica (g mol^{-1});
$C_{\text{DR,MDI}}, C_{\text{DR,PTMO}}$	Ganancia del refractómetro diferencial respecto del MDI y del PTMO, respectivamente;
E	Funcional del error;
$E\%$	Error fraccional de $\bar{M}_{w,p}$;
f	Fracción másica de segmento rígido en el polímero;
$g_{\text{Muestra Deriv.}}$	Masa de las muestras de $^1\text{H-RMN}$ derivatizadas (g);
$g_{\text{Mezcla de Reacción}}$	Masa de reactivos y productos (g);
$g_{\text{Prepol.}}$	Masa de reactivos y productos a lo largo de la Prepolimerización (g);
g_{St}	Masa de estándar interno estireno (g);
k'_i	Constante cinética “efectiva” en base molar ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$);
k'_1, k'_2	Constante cinética “efectiva” en base molar de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivametne ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$);
k_i	Constante cinética “efectiva” en base concentración molar ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$);
k_1, k_2	Constante cinética “efectiva” en base concentración molar de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$);

M_{BD}, M_{MDI}	Masa molar del BD y del MDI, respectivamente (g mol^{-1});
\bar{M}_n	Masa molar media en número (g mol^{-1});
$\bar{M}_{n,G}$	Masa molar media en número de la mezcla de reacción (g mol^{-1});
$\bar{M}_{n,G \text{ Prep.}}, \bar{M}_{n,G \text{ Fin.}}$	Masa molar media en número de la mezcla de reacción a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente (g mol^{-1});
$\bar{M}_{n,P}$	Masa molar media en número del polímero (g mol^{-1});
$\bar{M}_{n,P \text{ Prep.}}, \bar{M}_{n,P \text{ Fin.}}$	Masa molar media en número del polímero a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente (g mol^{-1});
$\bar{M}_{n,P,1}(t_{\text{final}}), \bar{M}_{n,P,2}(t_{\text{final}})$	Masa molar media en número del polímero en las fases 1 y 2, respectivamente (g mol^{-1});
$\bar{M}_{n,PTMO}$	Masa molar media en número del PTMO (g mol^{-1});
$M_{P_{x,R}^{AA}}, M_{P_{x,R}^{BA}}$ y $M_{P_{x,R}^{BB}}$	Masas molares de $P_{x,R}^{AA}, P_{x,R}^{BA}, P_{x,R}^{BB}$, respectivamente;
$M_{P_{y,x,R}^{AA}}, M_{P_{y,x,R}^{BA}}$ y $M_{P_{y,x,R}^{BB}}$	Masas molares de $P_{y,x,R}^{AA}, P_{y,x,R}^{BA}, P_{y,x,R}^{BB}$, respectivamente;
\bar{M}_w	Masa molar media en peso (g mol^{-1});
$\bar{M}_{w,G}$	Masa molar media en peso de la mezcla de reacción (g mol^{-1});
$\bar{M}_{w,G \text{ Prep.}}, \bar{M}_{w,G \text{ Fin.}}$	Masa molar media en peso de la mezcla de reacción a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente (g mol^{-1});
$\bar{M}_{w,P}$	Masa molar media en peso del polímero (g mol^{-1});
$\bar{M}_{w,P \text{ Prep.}}, \bar{M}_{w,P \text{ Fin.}}$	Masa molar media en peso del polímero a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente (g mol^{-1});
$\bar{M}_{w,P,1}(t_{\text{final}}), \bar{M}_{w,P,2}(t_{\text{final}})$	Masa molar media en peso del polímero en las fases 1 y 2, respectivamente;
\bar{M}_w / \bar{M}_n	Dispersidad de masas molares;
$\bar{M}_{w,G} / \bar{M}_{n,G}$	Dispersidad de masas molares de la mezcla de reacción;

$\bar{M}_{w,P} / \bar{M}_{n,P}$	Dispersidad de masas molares del polímero;
n_{BD} , n_{MDI} , n_{PTMO}	Moles de BD, MDI y PTMO, respectivamente;
$n_{-CH_3} _{^1H-RMN}$	Moles totales de grupos terminales metilo en las muestras de 1H -RMN;
n_{-NCO}	Moles totales de grupos terminales isocianato;
$n_{-NCO,Prep.}$, $n_{-NCO,Fin.}$	Moles totales de grupos terminales isocianato a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente;
$n_{-NCO,pico a}$, $n_{-NCO,pico b}$	Moles totales de grupos terminales isocianato estimados por 1H -RMN mediante los picos a y b , respectivamente;
$n_{-NCO,Teor.}$	Moles totales teóricos de grupos terminales isocianato;
$n_{-NHCOO-}$	Moles totales de grupos internos uretano;
$n_{-NHCOO-} _{^1H-RMN}$	Moles totales de grupos internos uretano en las muestras de 1H -RMN;
$n_{-NHCOO-,Prep.}$, $n_{-NHCOO-,Fin.}$	Moles totales de grupos internos uretano a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente;
$n_{-NHCOO-,pico f}$	Moles totales de grupos internos uretano estimados por 1H -RMN mediante los picos f ;
$n_{-NHCOO-,Teor.}$	Moles totales teóricos de grupos internos uretano;
n_{-OH}	Moles totales de grupos terminales hidroxilo;
$n_{-OH,Prep.}$, $n_{-OH,Fin.}$	Moles totales de grupos terminales hidroxilo a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente;
$n_{-OH,Teor.}$	Moles totales teóricos de grupos terminales hidroxilo;
$n_{St} _{^1H-RMN}$	Moles de estándar interno estireno en las muestras de 1H -RMN;
N	Número de mediciones;
p	Grado de avance;
$p_{Prep.}$, $p_{Fin.}$	Grado de avance a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente;
p_1 , p_2	Grado de avance de las fases 1 y 2, respectivamente;

$P_{x,R}^{AA}, P_{x,R}^{BA}, P_{x,R}^{BB}$	Especie polimérica en los modelos del Capítulo 3;
$P_{y,x,R}^{AA}, P_{y,x,R}^{BA}, P_{y,x,R}^{BB}$	Especie polimérica en el modelo del Capítulo 4;
$P_x^{AA}, P_x^{BA}, P_x^{BB}$	Topología polimérica polimérica en los modelos del Capítulo 3;
$P_{y,x}^{AA}, P_{y,x}^{BA}, P_{y,x}^{BB}$	Topología polimérica en el modelo del Capítulo 4;
P^{AA}, P^{BA} y P^{BB}	Sub-conjuntos de especies poliméricas;
P	Conjunto completo de especies poliméricas;
P_i, P_j	Especies poliméricas hipotéticas de masas molares M_i y de porcentaje en masa de segmentos rígidos $\%SR_j$, respectivamente;
\hat{r}	Velocidad de reacción;
r	Desbalance molar de la reacción, o relación entre el número inicial de grupos terminales en defecto y el número inicial de grupos terminales en exceso;
r_1, r_2	Desbalance molar de la reacción en las fases 1 y 2, respectivamente;
t	Tiempo de reacción (min.);
$t_{\text{Prep.}}, t_{\text{Fin.}}$	Tiempo de reacción a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización (min.);
t_{final}	Tiempo de reacción final (min.);
V_i	Volumen de reacción (L);
$V_{\text{Prep.}}, V_{\text{Fin.}}$	Volumen de reacción a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente (L);
w_1, w_2, w_3	Factores de peso;
x	Número total de unidades estructurales por molécula de polímero a lo largo de la Prepolimerización;
x_{int}	Número total de unidades estructurales internas por molécula a lo largo de la Prepolimerización;
$\bar{x}_{n,\text{Prep.}}$	Número de unidades estructurales medio en número a lo largo de la Prepolimerización;

X_{ah}	Fracción de grupos carbonilos asociados por puentes de hidrógeno;
$X_{PTMO_{sc},1}$	Fracción molar del PTMO sin considerar los extremos;
X_1, X_2	Fracciones molares de la receta total en las fases 1 y 2, respectivamente;
z	Número total de unidades estructurales por molécula de polímero a lo largo de la etapa de Finalización;
z_1, z_2	Número total de unidades estructurales internas “flexibles” y “rígidas” por molécula de polímero a lo largo de la etapa de Finalización, respectivamente;
$\bar{z}_{n,Fin.}$	Número de unidades estructurales medio en número a lo largo de la etapa de Finalización;
$\%H$	Porcentaje de histéresis;
$\%SR_p$	Porcentaje en masa de segmentos rígidos;
$\%SR_{P_{y,x,R}^{BA}}$	Porcentaje en masa de segmentos rígidos en cada especie $P_{y,x,R}^{BA}$;
[]	Indica concentración molar (mol L ⁻¹).

Superíndices

0	Indica inicial;
A	Grupo terminal isocianato;
B	Grupo terminal hidroxilo.

Supraíndices

r	Número de unidades repetitivas del PTMO;
R	Número total de unidades repetitivas del PTMO en la cadena polimérica;
x	Número total de secuencias reaccionadas de PTMO;
y	Número total de unidades reaccionadas de BD.

Letras Griegas

$\Delta r_1/r, \Delta r_2/r$	Variaciones fraccionales del desbalance molar global en las fases 1 y 2, respectivamente;
ϵ_{ah}	Coefficientes de absorción del grupo carbonilo asociado por puentes de hidrógeno y libre, respectivamente;
γ_{STPU}	Tensión superficial del polímero (mJ m^{-2});
$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	Tensión superficial del agua (mJ m^{-2});
θ	Ángulo de contacto agua-poliuretano;
ω_{MDI}	Fracción másica del MDI sin reaccionar;
$\omega_{\text{MDI,Prep.}}, \omega_{\text{MDI,Fin.}}$	Fracción másica del MDI sin reaccionar a lo largo de la Prepolimerización y de la Finalización, respectivamente;
$\omega_{\text{máx. SR en SF}}$	Máxima fracción másica de segmentos rígidos mezclados en la fase blanda;
ω_1, ω_2	Fracciones másicas en las fases 1 y 2, respectivamente.

REFERENCIAS

1. Ahmad, M., Luo, J., Xu, B., Purnawali, H., King, P.J., Chalker, P.R., Fu, Y., Huang, W., Miraftab, M., "Synthesis and characterization of polyurethane-based shape-memory polymers for tailored Tg around body temperature for medical applications", *Macrom Chem. Phys.*, 212, 592-602 (2011).
2. Amin Ferril, R.C., Procesos para la síntesis de poliuretanos en base acuosa: modelado, validación y simulación, Tesis para la obtención del título: Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (2016).
3. Anzuino, G., Pirro, A., Rossi, O., Polo Friz, L., "Reaction of diisocyanates with alcohols. II. Uncatalyzed reactions", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 13, 1657-1666 (1975a).
4. Anzuino, G., Pirro, A., Rossi, O., Polo Friz, L., "Reaction of diisocyanates with alcohols. II. Catalyzed reactions", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 13, 1667-1675 (1975b).
5. ASTM D 638-03, "Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl number of polyols" (2004).
6. ASTM D 4274-99, "Standard test method for tensile properties of plastics" (2000).
7. Aust, N., Gobec, G., "Size exclusion chromatography as a method for routine check-up and quality control of industrial thermoplastic polyurethane systems - Correlation between molecular weight and mechanical and thermal properties", *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 119-125 (2001).
8. Avar, G., Meier-Westhues, U., Casselmann, H., Achten, D. Chapter 24: Polyurethanes. *Polymer Science: a Comprehensive Reference*. Elsevier, Amsterdam, 10, 411-441 (2012).
9. Bagdi, K., Molnár, K., Kállay, M., Schön, P., Vancsó, J.G., Pukánszky, B., "Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties", *Eur. Polym. J.*, 48, 1854-1865 (2012).
10. Bajsic, E.G., Rek, V., Sendijarevic, A., Sendijarevic, V., Frish, K.C., "The effect of different molecular weight of soft segments in polyurethanes on photooxidative stability", *Polym. Degrad. Stab.*, 52, 223-233 (1996).
11. Baker, J.W., Holdsworth, J.B., "The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol", *J. Chem. Soc.*, 713-726 (1947).

12. Baker, J.W., Gaunt, J., "The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part II. The base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols", *J. Chem. Soc.*, 9-18 (1949a).
13. Baker, J.W., Gaunt, J., "The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part III. The "spontaneous" reaction of phenyl isocyanate with various alcohols. Further evidence relating to the anomalous effect of dialkylanilines in the base-catalysed reactio", *J. Chem. Soc.*, 19-24 (1949b).
14. Baker, J.W., Gaunt, J., "The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part IV. The evidence of infra-red absorption spectra regarding alcohol-amine association in the base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols", *J. Chem. Soc.*, 24-27 (1949c).
15. BASF Corporation. *Polyurethane MDI Handbook* (2000).
16. Bil, M., Ryszkowska, J., Kurzydowski, K.J., "Effect of polyurethane composition and the fabrication process on scaffold properties", *J. Mater. Sci.*, 44, 1469-1476 (2009).
17. Burel, F., Feldman, A., Bunel, C., "Hydrogenated hydroxy-functionalized polyisoprene (H-HTPI) and isocyanurate of isophorone diisocyanates (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy", *Polymer*, 46, 15-25 (2005).
18. Camargo, R.E., Macosko, C.W., Tirrell, M., Wellinghoff, S.T., "Phase separation studies in RIM polyurethanes catalyst and hard segments crystallinity effects", *Polymer*, 26, 1145-1154 (1985).
19. Campos, E., Cordeiro, R., Santos, A.C., Matos, C., Gil, M.H., "Design and characterization of bi-soft segmented polyurethane microparticles for biomedical application", *Colloid Surf. B*, 88, 477-482 (2011).
20. Caracciolo, P.C., Buffa, F., Abraham, G.A., "Effect of the hard segment chemistry and structure on the thermal and mechanical properties of novel biomedical segmented poly(esterurethanes)", *J. Mater. Sci. - Mater. M.*, 20, 145-155 (2009).
21. Caraculacu, A.A., Coseri, S., "Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms", *Prog. Polym. Sci.*, 26, 799-851 (2001).
22. Case, L.C., "Molecular distributions in polycondensations involving unlike reactants. II. Linear distributions", *J. Polym. Sci.*, 29, 455-495 (1958).
23. Castagna, A.M., Fragiadakis, D., Lee, H., Choi, T., Runt, J., "The role of hard segment content on the molecular dynamics of poly(tetramethylene oxide)-based polyurethane copolymers", *Macromolecules*, 44, 7831-7836 (2011).

24. Castagna, A.M., Pangon, A., Choi, T., Dillon, G.P., Runt, J., “The role of soft segment molecular weight on microphase separation and dynamics of bulk polymerized polyureas”, *Macromolecules*, 45, 8438-8444 (2012).
25. Castro, J.M., López- Serrano, F., Camargo, R.E., Macosko, C.W., Tirrell, M., “Onset of phase separation in segmented urethane polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2067-2076 (1981).
26. Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E., “Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR”, *Ind. Crop. Prod.*, 27, 168-174 (2008).
27. Cauich-Rodríguez, J.V., Chan-Chan, L.H., Hernandez-Sánchez, F., Cervantes-Uc, J.M. Capítulo 3: Degradation of polyurethanes for cardiovascular applications. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*. InTech (2013).
28. Chang, M.C., Chen, S.A., “Kinetics and mechanism of urethane reactions: phenyl isocyanate–alcohol systems”, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 25, 2543-2559 (1987).
29. Chattopadhyay, D.K., Sreedhar, B., Raju, K.V.S.N., “Effect of chain extender on phase mixing and coating properties of polyurethane ureas”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1772-1779 (2005).
30. Chen, C.H.Y., Briber, R.M., Thomas, E.L., Xu, M., MacKnight, W.J., “Structure and morphology of segmented polyurethanes: 2. Influence of reactant incompatibility”, *Polymer*, 24, 1333-1340 (1983).
31. Chen, W.P., Schlick, S., “Study of phase separation in polyurethanes using paramagnetic labels: effect of soft-segment molecular weight and temperature”, *Polymer*, 31, 308-314 (1990).
32. Chen, W.P., Kenney, D.J., Frisch, K.C., Wong, S.W., Moore, R., “Study of phase-separation in polyurethane using paramagnetic labels. Effect of soft segment molecular-weight, structure, and thermal history”, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 29, 1513-1524 (1991).
33. Chern, C.S., “Curing kinetics of polyurethane reactions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 2189-2205 (1990).
34. Cho, J.W., Jung, Y.C., Chung, Y.C., Chun, B.C., “Improved mechanical properties of shape-memory polyurethane block copolymers through the control of the soft-segment arrangement”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 2410-2415 (2004).
35. Choi, K.Y., McAuley, K.B. Chapter 7: Step-growth polymerization. *Polymer Reaction Engineering*. J. Asúa, Wiley-Blackwell, Oxford, Gran Bretaña, 273-314 (2008).

36. Chokki, Y., "Studies on the structure of polyurethane elastomers, 4. NMR spectra of linear polyurethane based on 2,4-tolylenediisocyanate", *Die Makrom. Chem.*, 175, 3425-3436 (1974).
37. Chokki, Y., Nakabayashi, M., Sumi, M., "Studies on the Structure of Polyurethane Elastomers III. Characterization of linear polyurethanes by NMR-Spectroscopy: components and molecular weight", *Die Makrom. Chem.*, 153, 189-200 (1972).
38. Christenson, C.P., Harthcock, M.A., Meadows, M.D., Spell, H.L., Howard, W.L., Creswick, M.W., Guerra, R.E., Turner, R.B., "Model MDI/butanediol polyurethanes: molecular structure, morphology, physical and mechanical properties", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 24, 1401-1439 (1986).
39. Chu, B., Gao, T., Li, Y., Wang, J., Desper, C.R., Byrne C.A., "Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: effects of soft segment length and structure", *Macromolecules*, 25, 5724-5729 (1992).
40. Coleman, M.M., Lee, K.H., Skrovanek, D.J., Painter, P.C., "Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane", *Macromolecules*, 19, 2149-2157 (1986).
41. Corcuera, M.A., Rueda, L., Saralegui, A., Martín, M., Fernández- d'Arlas, B., Mondragon, I., Eceiza, A., "Effect of diisocyanate structure on the properties and microstructure of polyurethanes based on polyols derived from renewable resources", *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 3677-3685 (2011).
42. Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Gandini, A., Neto, C.P., "Urethanes and polyurethanes from suberin: 1. Kinetic study", *Ind. Crop. Prod.*, 6, 163-167 (1997).
43. Costa, V., Nohales, A., Félix, P., Guillem, C., Gutiérrez, D., "Structure-property relationships of polycarbonate diol-based polyurethanes as a function of soft segment content and molar mass", *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41704 (2015).
44. Coutinho, F., Rezende, L.C., Quijada, R., "Kinetic study of the reaction between hydroxylated polybutadienes and isocyanates. 1. Reaction with tolylene diisocyanate (TDI)", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 24, 727-735 (1986).
45. Crawford, D.M., Bass, R.G., Haas, T.W., "Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers", *Thermochim. Acta*, 323, 53-63 (1998).
46. Cunliffe, A.V., Davis, A., Farey, M., Wright, J., "The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono-alcohols", *Polymer*, 26, 301-306 (1985).

47. Cysewski, P., Król, P., Shyichuk, A., “First principle simulations of ethylene glycol addition to diisocyanates”, *Macromol. Theor. Sim.*, 16, 541-547 (2007).
48. Das, S., Cox, D.F., Wilkes, G.L., Klinedinst, D.B., Yilgor, I., Yilgor, E., Beyer, F., “Effect of symmetry and H-bond strength of hard segments on the structure-property relationships of segmented, nonchain extended polyurethanes and polyureas”, *J. Macromol. Sci. B*, 46, 853-875 (2007a).
49. Das, S., Yilgor, I., Yilgor, E., Inci, B., Tezgel, O., Beyer, F., Wilkes, G.L., “Structure-property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: effect of soft segment molecular weight”, *Polymer*, 48, 290-301 (2007b).
50. Delebecq, E., Pascault, J.P., Boutevin, B., Ganachaud, F., “On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane”, *Chem. Rev.*, 113, 80-118 (2013).
51. Dubois, C., Desilets, S., Ait- Kadi, A., Tanguy, P., “Bulk polymerization of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) with tolylene diisocyanate (TDI): a kinetics study using ^{13}C -NMR spectroscopy”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 827-834 (1995).
52. Dušek, K., Špirková, M., Havlíček, I., “Network formation of polyurethanes due to side reaction”, *Macromolecules*, 23, 1774-1781 (1990).
53. Eceiza, A., Zabala, J., Egiburu, J.L., Corcuera, M.A., Mondragon, I., Pascault, J.P., “Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol”, *Eur. Polym. J.*, 35, 1949-1958 (1999).
54. Eceiza, A., de La Caba, K., Gascón, V., Corcuera, M.A., Mondragón, I., “The influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics with tolyl isocyanate”, *Eur. Polym. J.*, 37, 1685-1693 (2001).
55. Eceiza, A., de La Caba, K., Kortaberria, G., Gabilondo, N., Marieta, C., Corcuera, M.A., Mondragon, I., “Influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics of polycarbonate diols with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate”, *Eur. Polym. J.*, 41, 3051-3059 (2005).
56. Eceiza, A., Larranaga, M., De la Caba, K., Kortaberria, G., Marieta, C., Corcuera, M.A., Mondragon, I., “Structure-property relationships of thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 3092-3103 (2008a).
57. Eceiza, A., Martin, M.D., De la Caba, K., Kortaberria, G., Gabilondo, N., Corcuera, M.A., Mondragon, I., “Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: mechanical and thermal properties”, *Polym. Eng. Sci.*, 48, 297-306 (2008b).

58. Eisenbach, C.D., Baumgartner, M., Günter, C. Chapter: Polyurethane Elastomers with Monodisperse Segments and their Model Precursors: Synthesis and Properties. *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity*, J. Lal. y J.E. Mark, Springer, Boston, Estados Unidos, 51-87 (1986).
59. Elizalde, L.E., de los Santos-Villarreal, G., Santiago-García, J.L., Aguilar-Vega, M. Chapter 3: Step-growth polymerization. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, John Wiley & Sons, Inc., 43-63 (2013).
60. Ephraim, S., Woodward, A. E., Mesrobian, R.B., “Kinetic studies of the reaction of phenyl isocyanate with alcohols in various solvents”, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1326-1328 (1958).
61. Fernández d'Arlas, B., Rueda, L., De la Caba, K., Mondragon, I., Eceiza, A. “Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI”, *Polym. Eng. Sci.*, 48, 519-529 (2008).
62. Fernández d'Arlas, B., Rueda, L., Fernández, R., Khan, U., Coleman, J.N., Mondragon, I., Eceiza, A., “Inverting polyurethanes synthesis: effects on nano/micro-structure and mechanical properties”, *Soft Mater.*, 9, 79-93 (2011).
63. Fernández d'Arlas, B., Alonso-Varona, A., Palomares, T., Corcuera, M.A., Eceiza, A., “Studies on the morphology, properties and biocompatibility of aliphatic diisocyanate-polycarbonate polyurethanes”, *Polym. Degrad. Stabil.*, 122, 153-160 (2015).
64. Fernández d'Arlas, B., Eceiza, A., “Structure-property relationship in high urethane density polyurethanes”, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 54, 739-746 (2016a).
65. Fernández d'Arlas, B., Balko, J., Baumann, R.P., Pösel, E., Dabbous, R., Eling, B., Thurm-Albrecht, T., Müller, A.J., “Tailoring the morphology and melting points of segmented thermoplastic polyurethanes by self-nucleation”, *Macromolecules*, 49, 7952-7964 (2016b).
66. Fernández d'Arlas, B., Baumann, R.P., Pösel, E., Müller, A.J., “Influence of composition on the isothermal crystallisation of segmented thermoplastic polyurethanes”, *Cryst. Eng. Comm.*, 19, 4720-4733 (2017).
67. Flory, P.J., “Molecular size distribution in linear condensation polymers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1877-1885 (1936).
68. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, New York (1953).
69. Gandhi, K.S., Babu, S.V., “Kinetics of step polymerization with unequal reactivities”, *AIChE J.*, 25, 266-272 (1979).

70. Gandhi, K.S., Babu, S.V., "Step polymerization with unequal reactivities of functional groups", *Macromolecules*, 13, 791-798 (1980).
71. Garrett, J.T., Siedlecki, C.A., Runt, J., "Microdomain morphology of poly(urethane urea) multiblock copolymers", *Macromolecules*, 34, 7066-7070 (2001).
72. Garrett, J.T., Xu, R., Cho, J., Runt, J., "Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions", *Polymer*, 44, 2711-2719 (2003).
73. Gaymans, R.J., "Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: novel semi-crystalline materials", *Prog. Polym. Sci.*, 36, 713-748 (2011).
74. Gogolewski, S., "Selected topics in biomedical polyurethanes. A review", *Colloid Polym. Sci.*, 267, 757-785 (1989).
75. Gorna, K., Polowinski, S., Gogolewski, S., "Synthesis and characterization of biodegradable poly(ϵ -caprolactone urethane)s. I. Effect of the polyol molecular weight, catalyst, and chain extender on the molecular and physical characteristics", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 40, 156-170 (2002).
76. Greenshields, J.N., Peter, R.H., Stepto, R.F.T., "Reaction of hexamethylene di-isocyanate with alcohols", *J. Chem. Soc.*, 5101-5110 (1964).
77. Grepinet, B., Pla, F., Hobbes, P.H., Swaels, P.H., Monge, T.H., "Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. I. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a monoalcohol", *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 705-712 (2000).
78. Grepinet, B., Pla, F., Hobbes, P.H., Monge, T.H., Swaels, P.H., "Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. II. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a polyether diol", *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 3149-3160 (2001).
79. Gupta, S.K., Kumar, A., Bhargava, A., "Molecular weight distribution and moments for condensation polymerization of monomers having reactivity different from their homologues", *Polymer*, 20, 305-310 (1979).
80. Gupta, S.K., Kumar, A., *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, Springer US, New York (1987).
81. Hager, S.L., MacRury, T.B., Gerkin, R.M. Critchfield, F.E. Chapter 12: Urethane block polymers. Kinetics of formation and phase development. *Urethane Chemistry and Applications*, K.N. Edwards, W.F. Gum, J.E. Johnson, F.E. Bailey, Jr., R.S. Graff, W.G. Glasser, D. Klempner, K.C.Frisch, American Chemical Society, 149-166 (1981).

82. Hailu, K., Guthausen, G., Becker, W., König, A., Bendfeld, A., Geissler, E., “In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements”, *Polym. Test.*, 29, 513-519 (2010).
83. Hanahata, H., Kamide, K., “Monomer sequence length distributions of hard segments of linear segmented poly(urethane-urea)s. 1: Chromatographic study”, *Polym. Int.*, 38, 227-286 (1995a).
84. Hanahata, H., Kamide, K., “Monomer sequence length distributions of hard segments of linear segmented poly(urethane-urea)s 2: Computer simulation by the Monte Carlo method”, *Polym. Int.*, 38, 287-298 (1995b).
85. He, Y., Zhang, X., Zhang, X., Huang, H., Chang, J., Chen, H., “A recycling model of excess toluene diisocyanate isomers in the preparation of polyurethane prepolymer”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 2176-2183 (2013).
86. He, Y., Xie, D., Zhang, X., “The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas”, *J. Mater. Sci.*, 49, 7339-7352 (2014).
87. Heintz, A.M., Duffy, D.J., Hsu, S.L., Suen, W., Chu, W., Paul, C.W., “Effects of reaction temperature on the formation of polyurethane prepolymer structures”, *Macromolecules*, 36, 2695-2704 (2003).
88. Hernandez, R., Weksler, J., Padsalgikar, A., Choi, T., Angelo, E., Lin, J.S., Runt, J., “A comparison of phase organization of model segmented polyurethanes with different intersegment compatibilities”, *Macromolecules*, 41, 9767-9776 (2008). Hsieh, A.J., Chantawansri, T.L., Hu, W., Strawhecker, K.E., Casem, D.T., Eliason, J.K., Nelson, K.A., Parsons, E.M., “New insight into microstructure-mediated segmental dynamics in select model poly(urethane urea) elastomers”, *Polymer*, 55, 1883-1892 (2014).
89. Huang, X.Y., Yu, W., Sung, C.S.P., “Studies of model urethane reactions and cure in polyurethanes by UV absorption and fluorescence spectroscopy”, *Macromolecules*, 23, 390-398 (1990).
90. Huynh, T.T.N., Padois, K., Sonvico, F., Rossi, A., Zani, F., Pirot, F., Falson, F., “Characterization of a polyurethane-based controlled release system for local delivery of chlorhexidine diacetate”, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 74, 255-264 (2010).
91. IAL Consultants, “PU chemicals and products in South America 2016” (2016).
92. Ionescu, M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Reino Unido (2005).

93. Janik, H., Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Chapter 9: Polyurethanes. *Handbook of Thermoset Plastics*. Tercera Edición, H. Dodiuk y H. Goodman, William Andrew Inc., Estados Unidos , 253-289 (2014).
94. Johnson, A.F., O'Driscoll, K.F., "Monte Carlo simulation of sequence distributions in step growth copolymerization", *Eur. Polym. J.*, 20, 979-983 (1984).
95. Kalajahi, A.E., Rezaei, M., Abbasi, F., Sadeghi, G.M.M., "The effect of chain extender type on the physical, mechanical, and shape memory properties of poly(ϵ -caprolactone)-based polyurethane-ureas", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1-9 (2017).
96. Kamide, K., Hanahata, H., "Formation of cross-links during prepolymerisation reaction of methylene-bis(4-phenylisocyanate) with poly(tetramethyleneoxide) in *N,N*-dimethylacetamide", *Polym. Int.*, 31, 131-143 (1993).
97. Ketata, N., Sanglar, C., Waton, H., Alamercery, S., Delolme, F., Paisse, O., Raffin, G., Grenier-Loustalot, M.F., "Synthesis, mechanisms and kinetics formation of bi-component polyurethanes", *Polym. Polym. Compos.* 12, 645-665 (2004).
98. Kim, S.G., Lee, D.S., "Effect of polymerization procedure on thermal and mechanical properties of polyether based thermoplastic polyurethanes", *Macrom. Res.*, 10, 365-368 (2002).
99. Klinedinst, D.B., Yilgor, I., Yilgor, E., Zhang, M., Wilkes, G.L., "The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments", *Polymer*, 53, 5358-5366 (2012).
100. Korley, L.T.J., Pate, B.D., Thomas, E.L., Hammond, P.T., "Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes", *Polymer*, 47, 3073-3082 (2006).
101. Kothandaraman, H., Nasar, A.S., "The kinetics of the polymerization reaction of toluene diisocyanate with polyether polyols", *J. Macromol. Sci. Pure*, 31, 339-350 (1994).
102. Kreye, O., Mutlu, H., Meier, M.A.R., "Sustainable routes to polyurethane precursors", *Green Chem.*, 15, 1431-1455 (2013).
103. Król, P., "Generalization of kinetics in the reaction of isocyanates and polyols for modeling a process-yielding linear polyurethane, 1", *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 739-749 (1995).
104. Król, P., "Experimental verification of the kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes, claiming dependence of oligomer reactivities on molecular weights. III", *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 2207-2219 (1996).

105. Król, P., “Kinetic model for the process giving linear polyurethanes, with consideration of substitution effects and different chemical reactivities of functional groups in toluene 2,4-diisocyanate”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 169-181 (1998).
106. Krol, P., “Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers”, *Prog. Mat. Sci.*, 52, 915-1015 (2007).
107. Krol, P. *Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*. VSP, Leiden (2008).
108. Krol, P., Atamanczuk, B., Pielichowski, J., “Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 2139-2146 (1992).
109. Król, P., Galina, H., Kaczmarek, K., “A three parameter kinetic model of formation of linear polyurethane from 2,4-toluenediisocyanate and butane-1,4-diol”, *Macromol. Theor. Sim.*, 8, 129-136 (1999).
110. Król, P., Gawdzik, A., “Basic kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes. II”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 729-743 (1995).
111. Król, P., Pilch-Pitera, B., “Study on the synthesis of urethane oligomers as intermediate products for the production of linear polyurethanes”, *Eur. Polym. J.*, 37, 251-266 (2001).
112. Król, P., Pilch-Pitera, B., “A study on the synthesis of urethane oligomers”, *Eur. Polym. J.*, 39, 1229-1241 (2003a).
113. Król, P., Pilch-Pitera, B., “Kinetic study on the reaction of 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate with 1-butanol in the presence of styrene, as a model reaction for the process that yields interpenetrating polyurethane–polyester networks”, *Polymer*, 44, 5075-5101 (2003b).
114. Król, P., Pilch-Pitera, B., “Phase structure and thermal stability of crosslinked polyurethane elastomers based on well-defined prepolymers”, *Polym. Polym. Compos.*, 104, 1464-1474 (2007).
115. Król, P., Wojturska, J., “Kinetic study on the reaction of 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate with 1-butanol in the presence of styrene, as a model reaction for the process that yields interpenetrating polyurethane–polyester networks”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 327-336 (2003).
116. Kuchanov, S., Slot, H., Stroeks, A., “Development of a quantitative theory of polycondensation”, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 563-633 (2004).

117. Kultys, A., Rogulska, M., Głuchowska, H., “The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender”, *Polym. Int.*, 60, 652-659 (2011).
118. Lai, Y.C., Quimm, E.T., Valint P.L., “Control of hard segment size in polyurethane formation”, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 33, 1767-1772 (1995).
119. Laporta, M., Pegoraro, M., Bianchi, F., Consolati, G., Zanderighi, L., “Composition, preparation procedure and physical properties of linear homogeneous polyurethanes for membranes”, *Polym. Int.*, 54, 644-658 (2005).
120. Lee, B.S., Chun, B.C., Chung, Y.C., Sul, K.I., Cho, J.W., “Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect”, *Macromolecules*, 34, 6431-6437 (2001).
121. Lee, D., Speckhard, T.A., Sorensen, A.D., Cooper, S.L., “Methods for determining the molecular weight and solution properties of polyurethane block copolymers”, *Macromolecules*, 19, 2383-2390 (1986).
122. Lee, H.S., Hsu, S.L., “An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes”, *Macromolecules*, 22, 1100-1105 (1989).
123. Lee, H.S., Wang, Y.K., Hsu, S.L., “Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes”, *Macromolecules*, 20, 2089-2095 (1987).
124. Lee, H.S., Wang, Y.K., MacKnight, W.J., Hsu, S.L., “Spectroscopic analysis of phase-separation kinetics in model polyurethanes”, *Macromolecules*, 21, 270-273 (1988).
125. Lesar, M., Žigon, M., Malavašič, T., “Study of the reaction between 1,5-naphthalene diisocyanate and polycaprolactone in different solvents”, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 33, 1573-1580 (1995).
126. Li, Y., Gao, T., Chu, B., “Synchrotron SAXS studies of the phase-separation kinetics in a segmented polyurethane”, *Macromolecules*, 25, 1737-1742 (1992a).
127. Li, Y., Gao, T., Liu, J., Linliu, K., Desper, C.R., Chu, B., “Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing”, *Macromolecules*, 25, 7365-7372 (1992b).
128. Li, Y., Ren, Z., Zhao, M., Yang, H., Chu, B., “Multiphase structure of segmented polyurethanes: effects of hard-segment flexibility”, *Macromolecules*, 26, 612-622 (1993).
129. Lin, J.R., Chen, L.W., “Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes. I. Influence of the hard-segment content”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1563-1574 (1998a).

130. Lin, J., Chen, L., “Study on shape-memory behavior of polyether-based Polyurethanes. II . Influence of soft-segment molecular weight”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1575-1586 (1998b).
131. Liu, Z., Wu, X., Yang, X., Liu, D., Jun, C., Sun, R., Li, F., “Synthesis and characterization of novel blood-compatible soluble chemically cross-linked polyurethanes with excellent mechanical performance for biomedical applications”, *Biomacromolecules*, 6, 1713-1721 (2005).
132. Lopez-Serrano, F., Castro, J.M., Macosko, C.W., Tirrell, M., “Kinetic study by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil”, *Polymer*, 21, 263-273 (1980).
133. Lu, G., Kalyon, D.M., “Rheology and extrusion of medical-grade thermoplastic polyurethane”, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1863-1877 (2003).
134. Madbouly, S.A., Otaigbe, J.U., “Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films”, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 1283-1332 (2009).
135. Majoros, L.I., Dekeyser, B., Hoogenboom, R., Fijten, M.W., Geeraert, J., Haucourt, N., Schubert, U.S., “Kinetic study of the polymerization of aromatic polyurethane prepolymers by high-throughput experimentation”, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 48, 570-580 (2010).
136. Matsui, T., Kamatani, H., Arimatsu, Y., Kaji, A., Hattori, K., Suzuki, H., “Side reactions of phenylisocyanate in N,N-dimethylacetamide”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2443-2452 (1991).
137. Merline J.D., Reghunadhan Nair, C.P., Gouri, C., Bandyopadhyay, G.G., Ninan, K.N., “Polyether polyurethanes: synthesis, characterization, and thermoresponsive shape memory properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 4082-4092 (2008).
138. Meuse, C.W., Yang, X., Yang, D., Hsu, S.L., “Spectroscopic analysis of ordering and phase-separation behavior of model polyurethanes in a restricted geometry”, *Macromolecules*, 25, 925-932 (1992).
139. Miller, D.R., Macosko, C.W., “Average property relations for nonlinear polymerization with unequal reactivity”, *Macromolecules*, 11, 656-662 (1978).
140. Miller, D.R., Macosko, C.W., “Substitution effects in property relations for stepwise polyfunctional polymerization”, *Macromolecules*, 13, 1063-1069 (1980).

141. Miller, J.A., Speckhard, T.A., Cooper, S.L., “Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers: 2. Modeling of premature phase separation during reaction using the two-phase ideal reaction model”, *Macromolecules*, 19, 1568-1574 (1986).
142. Miller, J.A., Speckhard, T.A., Homan, J.G., Cooper, S.L., “Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers: 3. Modelling of premature phase separation during reaction and differing reactivities of the chain extender and polyol using the simple sinking pool model”, *Polymer*, 28, 758-767 (1987).
143. Mondal, S., Hu, J.L., “Shape memory study of thermoplastic segmented polyurethane: influence of hard segment”, *J. Elastomers Plast.*, 39, 81-91 (2007).
144. Mondal, S., Martin, D., “Hydrolytic degradation of segmented polyurethane copolymers for biomedical applications”, *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 1553-1561 (2012).
145. Monaghan, S., Pethrick, R.A., “Solven effects in polyurethane cure: a model study”, *Macromolecules*, 45,3928-3938 (2012).
146. Nanda, V.S., Jain, S.C., “Effect of variation of the bimolecular rate constant with chain length on the statistical character of condensation polymers”, *J. Chem. Phys.*, 49, 1318-1320 (1968).
147. Nozaki, S., Hirai, T., Higaki, Y., Yoshinaga, K., Kojio, K., Takahara, A., “Effect of chain architecture of polyol with secondary hydroxyl group on aggregation structure and mechanical properties of polyurethane elastomer”, *Polymer*, 116, 423-428 (2017).
148. Odian, G. Capítulo 2: Step polymerization. *Principles of Polymerization*, Cuarta Edición, John Wiley & Sons, New Jersey, 39-197 (2004).
149. Oprea, S., “The effect of chain extenders structure on properties of new polyurethane elastomers”, *Polym. Bull.*, 67, 753-766 (2010).
150. O'Sickey, M.J., Lawrey, B.D., Wilkes, G.L., “Structure-property relationships of poly(urethane urea)s with ultra-low monol content poly(propylene glycol) soft segments: I. Influence of soft segment molecular weight and hard segment content”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 229-243 (2002a).
151. O'Sickey, M.J., Lawrey, B.D., Wilkes, G.L., “Structure-property relationships of poly(urethane-urea)s with ultra-low monol content poly(propylene glycol) soft segments. Part II. Influence of low molecular weight polyol components”, *Polymer*, 43, 7399-7408 (2002b).
152. Peebles, L.H., “Sequence length distribution in segmented block copolymers”, *Macromolecules*, 7, 872-882 (1974).

153. Peebles, L.H., “Hard block length distribution in segmented block copolymers”, *Macromolecules*, 9, 58-61 (1976).
154. Petróvic, Z., Budinski-Simendic, J., “Study of the effect of soft-segment length and concentration on properties of polyetherurethanes. I. The effect on physical and morphological properties”, *Rubber Chem. Technol.*, 58, 685-700 (1985).
155. Pilch-Pitera, B., Król, P., Pikus, S., “Supramolecular structure of crosslinked polyurethane elastomers based on well-defined polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 3292-3299 (2008).
156. Piril Ertem, S., Yilgor, E., Kosak, C., Wilkes, G.L., Zhang, M., Yilgor, I., “Effect of soft segment molecular weight on tensile properties of poly(propylene oxide) based polyurethaneureas”, *Polymer*, 53, 4614-4622 (2012).
157. Pissis, P., Kanapitsas, A., Savelyev, Y.V., Akhranovich, E.R., Privalko, E.G., Privalko, V.P., “Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. II. Dielectric study”, *Polymer*, 39, 3425-3429 (1998).
158. Polo, M.L., Spontón, M.E., Jaramillo, F., Estenoz, D.A., Meira, G.R., “Linear segmented polyurethanes: a kinetics study”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 45747 (2017).
159. Pongkitwitoon, S., Hernandez, R., Weksler, J., Padsalgikar, A., Choi, T., Runt, J., “Temperature dependent microphase mixing of model polyurethanes with different intersegment compatibilities”, *Polymer*, 50, 6305-6311 (2009).
160. Prisacariu, C. *Polyurethane Elastomers: from Morphology to Mechanical Aspects*. Springer Science & Business Media, New York (2011).
161. Prisacariu, C., Scortanu, E., “Influence of the type of chain extender and urethane group content on the mechanical properties of polyurethane elastomers with flexible hard segments”, *High Perform. Polym.*, 23, 308-313 (2011).
162. Prisacariu, C., Scortanu, E., Agapie, B., “Effect of the hydrogen bonding on the inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 113-119 (2013a).
163. Prisacariu, C., Scortanu, E., Coseri, S., Agapie, B., “Effect of soft segment polydispersity on the elasticity of polyurethane elastomers”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 2316-2322 (2013b).
164. Pukánszky, B., Bagdi, K., Tóvölgyi, Z., Varga, J., Botz, L., Hudak, S., Dóczy, T., “Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers: effect of specific interactions on structure and properties”, *Eur. Polym. J.*, 44, 2431-2438 (2008).

165. Ramirez, D., Nanclares, J., Spontón, M., Polo, M., Estenoz, D., Jaramillo, F., “Effect of cooling induced crystallization upon the properties of segmented thermoplastic polyurethanes”, *J. Polym. Eng.*, 37, 471-480 (2016).
166. Rochery, M., Vroman, I., Lam, T.M., “Kinetic model for the reaction of IPDI and macrodiols: study on the relative reactivity of isocyanate groups” *J. Macrom. Sci. Pure Appl. Chem.*, A37, 259-275 (2000).
167. Rui, M., Costa, P.F.N., Bachmann, R. Chapter 3: Polycondensation. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, T. Meyer y J. Keurentjes, Weinheim, Alemania, 57-151 (2005).
168. Ryan, A., Willkomm, W.R., Bergstrom, T.B., Macosko, C., “Dynamics of (micro)phase separation during fast, bulk copolymerization: some synchrotron SAXS experiments”, *Macromolecules*, 24, 2883-2889 (1991).
169. Sáenz-Pérez, M., Lizundia, E., Laza, J.M., García-Barrasa, J., Vilas, J.L., León, L.M., “Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) based polyurethanes: thermal, shape-memory and mechanical behavior”, *RSC Adv.*, 73, 69094-69102 (2016).
170. Sáenz-Pérez, M., Laza, J.M., García-Barrasa, J., Vilas, J.L., León, L.M., “Influence of the soft segment nature on the thermomechanical behaviour of shape memory polyurethanes”, *Polym. Eng. Sci.*, 58, 238-244 (2017).
171. Saltzman, W.M. *Tissue Engineering: Engineering Principles for the Design of Replacement Organs and Tissues*. Oxford university press, New York (2004).
172. Sami, S., Yildirim, E., Yurtsever, M., Yurtsever, E., Yilgor, E., Yilgor, I., Wilkes, G.L., “Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: computational and experimental study”, *Polymer*, 55, 4563-4576 (2014).
173. Saralegi, A., Rueda, L., Fernández-d’Arlas, B., Mondragon, I., Eceiza, A., Corcuera M.A., “Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties”, *Polym. Int.*, 62, 106-115 (2013).
174. Sarmoria, C., Vallés, E.M., Miller, D.R., “Validity of some approximations used to model intramolecular reaction in irreversible polymerization”, *Macromolecules*, 23, 580-589 (1990).
175. Sato, M., “The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol”, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3893-3897 (1960).

176. Sato, M., "The rate of the reaction of isocyanates with alcohols. II", *J. Org. Chem.*, 27, 819-825 (1962).
177. Savelyev, Y.V., Akhranovich, E.R., Grekov, A.P., Privalko, E.G., Korskanov, V.V., Shtompel, V.I., Privalko, V.P., Pissis, P., Kanapitsas, A., "Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes. I. Phase morphology", *Polymer*, 39, 3425-3429 (1998).
178. Seavey, K., Liu, Y., Chapter 5: Reaction kinetics. *Step-Growth Polymerization Process Modeling and Product Design*. 135-197 (2008).
179. Senich, G.A., MacKnight, W.J., "Fourier transform infrared thermal analysis of a segmented polyurethane", *Macromolecules*, 13, 106-110 (1980).
180. Sheth, J.P., Klinedinst, D.B., Wilkes, G.L., Yilgor, I., Yilgor, E., "Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments", *Polymer*, 46, 7317-7322 (2005a).
181. Sheth, J.P., Klinedinst, D.B., Pechar, T.W., Wilkes, G.L., Yilgor, E., Yilgor, I., "Time-dependent morphology development in a segmented polyurethane with monodisperse hard segments based on 1,4-phenylene diisocyanate", *Macromolecules*, 38, 10074-10079 (2005b).
182. Sheth, J.P., Unal, S., Yilgor, E., Yilgor, I., Beyer, F.L., Long, T.E., Wilkes, G.L., "A comparative study of the structure-property behavior of highly branched segmented poly(urethane urea) copolymers and their linear analogs", *Polymer*, 46, 10180-10190 (2005c).
183. Shiau, L.D., "The average properties of block copolymers formed via the one-prepolymer method and the two-prepolymer method", *Macromol. Theor. Sim.*, 10, 179-186 (2001).
184. Shirasaka, H., Inoue, S.I., Asai, K., Okamoto, H., "Polyurethane urea elastomer having monodisperse poly(oxytetramethylene) as a soft segment with a uniform hard segment", *Macromolecules*, 33, 2776-2778 (2000).
185. Sobczak, M., "Biodegradable polyurethane elastomers for biomedical applications - Synthesis methods and properties", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 54, 155-172 (2015).
186. Sonnenschein, M.F., *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. Volumen 11, John Wiley & Sons. (2014).
187. Spaans, C.J., De Groot, J.H., Belgraver, V.W., Pennings, A.J., "A new biomedical polyurethane with a high modulus based on 1,4-butanediisocyanate and epsilon-caprolactone", *J. Mat. Sci. Mater. Med.e*, 9, 675-678 (1998a).

188. Spaans, C.J., De Groot, J.H., Dekens, F.G., Pennings, A.J., "High molecular weight polyurethanes and a polyurethane urea based on 1,4-butanediisocyanate", *Polym. Bull.*, 41, 131-138 (1998b).
189. Speckhard, T.A., Miller, J.A., Cooper, S.L., "Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers: 1. Natural compositional heterogeneity under ideal polymerization conditions", *Macromolecules*, 19, 1558-1567 (1986).
190. Speckhard, T.A., Homan, J.G., Miller, J.A., Cooper, S.L., "Monte Carlo simulation study of the polymerization of polyurethane block copolymers: 4. Modelling of experimental data", *Polymer*, 28, 768-776 (1987).
191. Spelt, J.K., Neumann, A.W., "The theory of surface tension components and the equation of state approach", *Pror. Colloid Polym. Sci.*, 77, 26-39 (1988).
192. Spirkova, M., Dušek, K., "Extent of side reactions and gelation of polyether polyurethanes", *Polym. Bull. (Berl.)*, 22, 191-198 (1989).
193. Sun, X.D., Sung, C.S.P., "Cure characterization in polyurethane and model urethane reactions by an intrinsic fluorescence technique", *Macromolecules*, 29, 3198-3202 (1996).
194. Sung, C.S.P., Schneider, N.S., "Infrared studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes", *Macromolecules*, 8, 68-73 (1975).
195. Takahara, A., Coury, A.J., Hergenrother, R.W., Cooper, S.L., "Effect of soft segment chemistry on the biostability of segmented polyurethanes. I. In vitro oxidation", *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, 341-356 (1991).
196. Takahara, A., Hergenrother, R.W., Coury, A.J., Cooper, S.L., "Effect of soft segment chemistry on the biostability of segmented polyurethanes. II. In vitro hydrolytic degradation and lipid sorption", *J. Biomed. Mater. Res.*, 26, 801-818 (1992).
197. Thompson, C.M., Taylor, S.G., McGee, W.W., "Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics. I. The effect of catalyst", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 28, 333-344 (1990).
198. Thompson, C.M., Taylor, S.G., McGee, W.W., "Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics II. The effects of stoichiometry and type of diisocyanate", *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 32, 113-120 (1994).
199. Versteegen, R.M., Sijbesma, R.P., Meijer, E.W., "Synthesis and characterization of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments", *Macromolecules*, 38, 3176-3184 (2005).

200. Versteegen, R.M., Kleppinger, R., Sijbesma, R.P., Meijer, E.W., "Properties and morphology of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments", *Macromolecules*, 39, 772-783 (2006).
201. Xu, M., MacKnight, W.J., Chen, C.H.Y., Thomas, E.L., "Structure and morphology of segmented polyurethanes: 1. Influence of incompatibility on hard-segment sequence length", *Polymer*, 24, 1327-1332 (1983).
202. Xu, W., Zhang, R., Liu, W., Zhu, J., Dong, X., Guo, H., Hu, G.H., "A multiscale investigation on the mechanism of shape recovery for IPDI to PPDI hard segment substitution in polyurethane", *Macromolecules*, 49, 5931-5944 (2016).
203. Yang, J.H., Chun, B.C., Chung, Y.C., Cho, J.H., "Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment", *Polymer*, 44, 3251-3258 (2003).
204. Yang, P.F., Han, Y.D., Li, T.D., Li J.Y., "Effects of solvent polarity on the reaction rate of phenol with tolylene-2,4-diisocyanate", *Polym. Polym. Compos.*, 123, 580-584 (2012).
205. Yeager, F.W., Becker, J.W., "Determination of composition and molecular weight of polyester urethanes by high resolution proton magnetic resonance spectrometry", *Anal. Chem.*, 49, 722-724 (1977).
206. Yilgor, I., Orhan, E.H., Baysal, B.M., "Kinetics of the reaction of a glycol with a diisocyanate", *Makromol. Chem.*, 179, 109-112 (1978).
207. Yilgor, I., Eynur, T., Yilgor, E., Wilkes, G.L., "Influence of soft segment molecular weight on the mechanical hysteresis and set behavior of silicone-urea copolymers with low hard segment contents", *Polymer*, 52, 266-274 (2011).
208. Yilgor, I., Yilgor, E., Guler, I.G., Ward, T.C., Wilkes, G.L., "FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes", *Polymer*, 47, 4105-4114 (2006).
209. Yilgor, I., Yilgor, E., "Structure-morphology-property behavior of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas prepared without chain extenders", *Polym. Rev.*, 47, 487-510 (2007).
210. Yilgor, I.; Yilgor, E.; Wilkes, G.L., "Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review", *Polymer*, 58, A1-A36 (2015).

211. Zhu, S., Hamielec, A., Chapter 4.32: Polymerization kinetic modeling and macromolecular reaction engineering. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 779-831 (2012).
212. Zion Research Analysis, Polyurethane (Flexible Foam, Rigid Foam, Coatings, Adhesives, Sealants, and Elastomers) Market for Furniture, Building & Construction, Electronics, Automotive, Footwear, Packaging, Other Applications - Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2014 - 2020, <http://www.marketresearchstore.com/report/polyurethane-market-z47737> (2016).

APÉNDICE A: MODELO DE UNA FASE. MASAS MOLARES Y CONCENTRACIONES MOLARES GLOBALES

Las siguientes expresiones calculan las masas molares ($M_{P_{x,R}^{BA}}$, $M_{P_{x,R}^{AA}}$ y $M_{P_{x,R}^{BB}}$) de las especies poliméricas ($P_{x,R}^{BA}$, $P_{x,R}^{AA}$ y $P_{x,R}^{BB}$); sus estructuras químicas se muestran en la Tabla 3.2:

$$M_{P_{x,R}^{BA}} = x M_{MDI} + R M_r + x M_{H_2O} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (A.1)$$

$$M_{P_{x,R}^{AA}} = (x+1) M_{MDI} + R M_r + x M_{H_2O} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (A.2)$$

$$M_{P_{x,R}^{BB}} = (x-1) M_{MDI} + R M_r + x M_{H_2O} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (A.3)$$

donde M_{MDI} ($= 250,25 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar del MDI; M_{H_2O} ($= 18 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar de los grupos terminales $-OH$ y $-H$ en el PTMO; y M_r ($= 72 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar de la unidad repetitiva del PTMO.

Las siguientes expresiones se utilizaron para calcular las masas molares medias del polímero total:

$$\bar{M}_{n,P}(t) = \frac{\sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{x,R}^{AA}] (t) \times M_{P_{x,R}^{AA}} \right\} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{x,R}^{BA}] (t) \times M_{P_{x,R}^{BA}} \right\} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{x,R}^{BB}] (t) \times M_{P_{x,R}^{BB}} \right\}}{\sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{AA}] (t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{BA}] (t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{x,R}^{BB}] (t)} \quad (A.4)$$

$(x, R = 1, 2, \dots)$

$$\bar{M}_{w,P}(t) = \frac{\sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{x,R}^{AA}} (t) \times M_{P_{x,R}^{AA}} \right\} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{x,R}^{BA}} (t) \times M_{P_{x,R}^{BA}} \right\} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{x,R}^{BB}} (t) \times M_{P_{x,R}^{BB}} \right\}}{\sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{AA}} (t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{BA}} (t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{x,R}^{BB}} (t)} \quad (A.5)$$

$(x, R = 1, 2, \dots)$

Similarmente, para la mezcla de reacción global que incluye el MDI, se tiene:

$$\bar{M}_{n,G}(t) = \frac{[\text{MDI}^{\text{AA}}](t) \times M_{\text{MDI}} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ [\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}](t) \times M_{\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}} \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ [\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}](t) \times M_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}} \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ [\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}](t) \times M_{\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}} \}}{[\text{MDI}^{\text{AA}}](t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}](t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}](t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}](t)} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.6})$$

$$\bar{M}_{w,G}(t) = \frac{c_{\text{MDI}^{\text{AA}}}(t) \times M_{\text{MDI}} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ c_{\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}}(t) \times M_{\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}} \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ c_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}}(t) \times M_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}} \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ c_{\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}}(t) \times M_{\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}} \}}{c_{\text{MDI}^{\text{AA}}}(t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}}(t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}}(t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}}(t)} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.7})$$

Los moles de grupos terminales sin reaccionar ($n_{\text{-NCO}}$ y $n_{\text{-OH}}$) y los moles de grupos uretano generados ($n_{\text{-NHCOO-}}$) se obtuvieron a través de:

$$n_{\text{-NCO}}(t) = 2 n_{\text{MDI}^{\text{AA}}}(t) + 2 \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}}(t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}}(t) \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.8})$$

$$n_{\text{-OH}}(t) = 2 \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}}(t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}}(t) \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.9})$$

$$n_{\text{-NHCOO-}}(t) = \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ (2x) \times n_{\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}}(t) \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ (2x-1) \times n_{\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}}(t) \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ (2x-2) \times n_{\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}}(t) \} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.10})$$

Finalmente, las concentraciones molares de grupos terminales sin reaccionar ($[-\text{NCO}]$ y $[-\text{OH}]$) y de grupo uretano generados ($[-\text{NHCOO-}]$) están dadas por:

$$[-\text{NCO}](t) = 2 [\text{MDI}^{\text{AA}}](t) + 2 \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}](t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}](t) \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.11})$$

$$[-\text{OH}](t) = 2 \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}](t) + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}](t) \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.12})$$

$$[-\text{NHCOO-}](t) = \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ (2x) \times [\text{P}_{x,R}^{\text{AA}}](t) \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ (2x-1) \times [\text{P}_{x,R}^{\text{BA}}](t) \} + \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \{ (2x-2) \times [\text{P}_{x,R}^{\text{BB}}](t) \} \quad (x, R = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.13})$$

APÉNDICE B: MODELO DE UNA FASE.

BALANCE DE MASA

A partir del mecanismo de las Ecs (3.I)-(3.VI) de la Tabla 3.4, se deriva el siguiente balance de masa para el MDI sin reaccionar y para las especies poliméricas $\mathbf{P}_{x,R}^{BA}$, $\mathbf{P}_{x,R}^{AA}$ y $\mathbf{P}_{x,R}^{BB}$. En el miembro derecho de las Ecs (B.1)-(B.4), los factores (1, 2 o 4) cuantifican las probabilidades de reacción entre las especies reactivas.

$$\frac{d[\mathbf{MDI}^{AA}]}{dt}(t) = -4k_1[\mathbf{MDI}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) - 2k_1[\mathbf{MDI}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{P}_{x,R}^{BA}]}{dt}(t) &= 4k_1[\mathbf{MDI}^{AA}](t) \times [\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) + k_1 \sum_{x_1=1}^x \sum_{R_1=1}^R \left\{ [\mathbf{P}_{x_1,R_1}^{BA}](t) \times [\mathbf{P}_{(x-x_1),(R-R_1)}^{BA}](t) \right\} + \\ &+ 4k_1 \sum_{x_1=1}^x \sum_{R_1=1}^R \left\{ [\mathbf{P}_{x_1,R_1}^{AA}](t) \times [\mathbf{P}_{(x-x_1),(R-R_1)}^{BB}](t) \right\} - \\ &- 2k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) \times [\mathbf{MDI}^{AA}](t) - 2k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) - \\ &- 2k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{AA}](t) - 2k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) \\ &(x, R = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{P}_{x,R}^{AA}]}{dt}(t) &= 2k_1[\mathbf{MDI}^{AA}](t) \times [\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) + 2k_1 \sum_{x_1=1}^x \sum_{R_1=1}^R \left\{ [\mathbf{P}_{x_1,R_1}^{BA}](t) \times [\mathbf{P}_{(x-x_1),(R-R_1)}^{AA}](t) \right\} - \\ &- 2k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) - 4k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) \\ &(x, R = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{P}_{x,R}^{BB}]}{dt}(t) &= 2k_1 \sum_{x_1=1}^x \sum_{R_1=1}^R \left\{ [\mathbf{P}_{x_1,R_1}^{BA}](t) \times [\mathbf{P}_{(x-x_1),(R-R_1)}^{BB}](t) \right\} - \\ &- 4k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) \times [\mathbf{MDI}^{AA}](t) - 2k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{BA}](t) - \\ &- 4k_1[\mathbf{P}_{x,R}^{BB}](t) \times \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\mathbf{P}_{x,R}^{AA}](t) \\ &(x, R = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

APÉNDICE C: MODELO DE DOS FASES

La función $\bar{M}_{n,G}(p)$ total permanece no se ve afectada por la distribución de los reactivos, y se puede recuperar su expresión de la Ec. (3.13a) aplicando el siguiente procedimiento matemático: i) obtener las expresiones para $\bar{M}_{n,G,1}^0$ y $\bar{M}_{n,G,2}^0$ aplicando la Ec. (3.13c) en las fases 1 y 2 con $(n_{-OH,1}^0, n_{-NCO,1}^0)$ y $(n_{-OH,2}^0, n_{-NCO,2}^0)$, respectivamente; ii) obtener expresiones para $\bar{M}_{n,G,1}(p)$ y $\bar{M}_{n,G,2}(p)$ aplicando la Ec. (3.13a) en las fases 1 y 2 con $(r_1, p_1, \bar{M}_{n,G,1}^0)$ y $(r_2, p_2, \bar{M}_{n,G,2}^0)$, respectivamente; iii) reemplazar los resultados del punto i) y las Ecs. (3.15b) y (3.17a) en los resultados del punto ii); y finalmente iv) reemplazar las expresiones obtenidas para $\bar{M}_{n,G,1}(p)$ y $\bar{M}_{n,G,2}(p)$ en:

$$\bar{M}_{n,G} = \frac{n_{-OH,1}^0 + n_{-NCO,1}^0}{n_{-OH}^0 + n_{-NCO}^0} \times \bar{M}_{n,G,1} + \frac{n_{-OH,2}^0 + n_{-NCO,2}^0}{n_{-OH}^0 + n_{-NCO}^0} \times \bar{M}_{n,G,2} \quad (C.1)$$

APÉNDICE D: MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS. MASAS MOLARES Y CONCENTRACIONES MOLARES GLOBALES

Las expresiones de la Tabla D.1 permiten calcular las masas molares $M_{P_{y,x,R}^{BA}}$, $M_{P_{y,x,R}^{AA}}$ y $M_{P_{y,x,R}^{BB}}$ de las distintas especies poliméricas $P_{y,x,R}^{BA}$, $P_{y,x,R}^{AA}$ y $P_{y,x,R}^{BB}$, dichas expresiones se basaron en las estructuras químicas mostradas en las Tablas 4.1a,b.

Las masas molares medias del polímero total pueden calcularse a partir de las siguientes expresiones:

$$\bar{M}_{n,P}(t) = \frac{\sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{y,x,R}^{AA}] (t) \times M_{P_{y,x,R}^{AA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{y,x,R}^{BA}] (t) \times M_{P_{y,x,R}^{BA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{y,x,R}^{BB}] (t) \times M_{P_{y,x,R}^{BB}} \right\}}{\sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{AA}] (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BA}] (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BB}] (t)} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots)$$

(D.16)

$$\bar{M}_{w,P}(t) = \frac{\sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{y,x,R}^{AA}} (t) \times M_{P_{y,x,R}^{AA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{y,x,R}^{BA}} (t) \times M_{P_{y,x,R}^{BA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{P_{y,x,R}^{BB}} (t) \times M_{P_{y,x,R}^{BB}} \right\}}{\sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{y,x,R}^{AA}} (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{y,x,R}^{BA}} (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{P_{y,x,R}^{BB}} (t)} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots)$$

(D.17)

Similarmente, para la mezcla de reacción global que incluye el MDI, se tiene:

$$\bar{M}_{n,G}(t) = \frac{[MDI^{AA}] (t) \times M_{MDI} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{y,x,R}^{AA}] (t) \times M_{P_{y,x,R}^{AA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{y,x,R}^{BA}] (t) \times M_{P_{y,x,R}^{BA}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ [P_{y,x,R}^{BB}] (t) \times M_{P_{y,x,R}^{BB}} \right\}}{[MDI^{AA}] (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{AA}] (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BA}] (t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [P_{y,x,R}^{BB}] (t)} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots)$$

(D.18)

Tabla D.1. Expresiones para las Masas Molares de las Especies Poliméricas $P_{y,x,R}^{BA}$, $P_{y,x,R}^{AA}$ y

$P_{y,x,R}^{BB}$.

Prepolimerización

$$P_{0,x,R}^{BA} \quad M_{P_{y,x,R}^{BA}} = x M_{MDI} + R M_r + x M_{H_2O} \quad (y = 0) ; (x = 1, 2, \dots) ; (R = 1, 2, \dots) \quad (D.1)$$

$$P_{0,x,R}^{AA} \quad M_{P_{y,x,R}^{AA}} = (x + 1) M_{MDI} + R M_r + x M_{H_2O} \quad (y = 0) ; (x = 1, 2, \dots) ; (R = 1, 2, \dots) \quad (D.2)$$

$$P_{0,x,R}^{BB} \quad M_{P_{y,x,R}^{BB}} = (x - 1) M_{MDI} + R M_r + x M_{H_2O} \quad (y = 0) ; (x = 2, 3, \dots) ; (R = 1, 2, \dots) \quad (D.3)$$

Finalización

$$P_{y,x,R}^{BA} \quad M_{P_{y,x,R}^{BA}} = M_{P_{y,x,R}^{BA},SF} + M_{P_{y,x,R}^{BA},SR} + M_{P_{y,x,R}^{BA},GT} \quad (D.4)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{BA},SF} = x M_{MDI} + x M_{H_2O} + R M_r \quad (x = 0, 1, \dots) ; (R = 0, 1, \dots) \quad (D.5)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{BA},SR} = (y - 1) M_{MDI} + (y + 1) M_{BD} \quad (y = 1, 2, \dots) \quad (D.6)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{BA},GT} = M_{MDI} + M_{BD} \quad (D.7)$$

$$P_{y,x,R}^{AA} \quad M_{P_{y,x,R}^{AA}} = M_{P_{y,x,R}^{AA},SF} + M_{P_{y,x,R}^{AA},SR} + M_{P_{y,x,R}^{AA},GT} \quad (D.8)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{AA},SF} = x M_{MDI} + x M_{H_2O} + R M_r \quad (x = 0, 1, \dots) ; (R = 0, 1, \dots) \quad (D.9)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{AA},SR} = (y - 1) M_{MDI} + (y - 1) M_{BD} \quad (y = 1, 2, \dots) \quad (D.10)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{AA},GT} = 2 M_{MDI} + M_{BD} \quad (D.11)$$

$$P_{y,x,R}^{BB} \quad M_{P_{y,x,R}^{BB}} = M_{P_{y,x,R}^{BB},SF} + M_{P_{y,x,R}^{BB},SR} + M_{P_{y,x,R}^{BB},GT} \quad (D.12)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{BB},SF} = x M_{MDI} + x M_{H_2O} + R M_r \quad (x = 0, 1, \dots) ; (R = 0, 1, \dots) \quad (D.13)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{BB},SR} = (y - 2) M_{MDI} + (y - 2) M_{BD} \quad (y = 2, 3, \dots) \quad (D.14)$$

$$M_{P_{y,x,R}^{BB},GT} = M_{MDI} + 2 M_{BD} \quad (D.15)$$

donde M_{MDI} ($= 250,25 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar de MDI; M_{BD} ($= 90,12 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar de BD; M_{H_2O} ($= 18 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar de los grupos terminales $-OH$ y $-H$ en el PTMO; y M_r ($= 72 \text{ g mol}^{-1}$) es la masa molar de la unidad repetitiva del PTMO. Los subíndices SF, SR y GT indican segmento flexible, segmento rígido y grupos terminales, respectivamente.

$$\bar{M}_{w,G}(t) = \frac{c_{\text{MDI}^{\text{AA}}}(t) \times M_{\text{MDI}} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}}(t) \times M_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}}(t) \times M_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}} \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ c_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}}(t) \times M_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}} \right\}}{c_{\text{MDI}^{\text{AA}}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} c_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}}(t)} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots)$$

(D.19)

Los moles de grupos terminales sin reaccionar ($n_{\text{-NCO}}$ y $n_{\text{-OH}}$) y los moles de grupos uretano generados ($n_{\text{-NHCOO-}}$) se estiman a través de:

$$n_{\text{-NCO}}(t) = 2 n_{\text{MDI}^{\text{AA}}}(t) + 2 \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}}(t) \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (\text{D.20})$$

$$n_{\text{-OH}}(t) = 2 n_{\text{BD}^{\text{BB}}}(t) + 2 \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}}(t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}}(t) \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (\text{D.21})$$

$$n_{\text{-NHCOO-}}(t) = \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ (2x + 2y) \times n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}}(t) \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ (2x + 2y - 1) \times n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}}(t) \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ (2x + 2y - 2) \times n_{\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}}(t) \right\} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (\text{D.22})$$

Finalmente, las concentraciones molares de grupos terminales sin reaccionar ($[-\text{NCO}]$ y $[-\text{OH}]$) y de grupo uretano generados ($[-\text{NHCOO-}]$) resultan:

$$[-\text{NCO}](t) = 2 [\text{MDI}^{\text{AA}}](t) + 2 \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}](t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}](t) \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (\text{D.23})$$

$$[-\text{OH}](t) = 2 \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}](t) + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} [\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}](t) \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (\text{D.24})$$

$$[-\text{NHCOO-}](t) = \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ (2x + 2y) \times [\text{P}_{y,x,R}^{\text{AA}}](t) \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ (2x + 2y - 1) \times [\text{P}_{y,x,R}^{\text{BA}}](t) \right\} + \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} \sum_{\forall R} \left\{ (2x + 2y - 2) \times [\text{P}_{y,x,R}^{\text{BB}}](t) \right\} \quad (y, x, R = 0, 1, \dots) \quad (\text{D.25})$$

APÉNDICE E: MODELO HOMOGÉNEO CON ALGORITMO EN DOS ETAPAS. BALANCES DE MASA

Para la etapa de Prepolimerización, y a partir del mecanismo de las Ecs. (4.I)-(4.VI) de la Tabla 4.3, se deriva el siguiente balance de masa para el MDI sin reaccionar y para las topologías poliméricas $P_{0,x}^{BA}$, $P_{0,x}^{AA}$ y $P_{0,x}^{BB}$. En el miembro derecho de las Ecs. (E.1)-(E.4), los factores (1, 2 o 4) cuantifican las probabilidades de reacción entre las especies reactivas.

$$\frac{d[\text{MDI}^{AA}]}{dt}(t) = -4k_1[\text{MDI}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{BB}](t) - 2k_1[\text{MDI}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{BA}](t) \quad (\text{E.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{0,x}^{BA}]}{dt}(t) &= 4k_1[\text{MDI}^{AA}](t) \times [P_{0,x}^{BB}](t) + k_1 \sum_{x_1=1}^x \left\{ [P_{0,x_1}^{BA}](t) \times [P_{0,(x-x_1)}^{BA}](t) \right\} + \\ &+ 4k_1 \sum_{x_1=1}^x \left\{ [P_{0,x_1}^{AA}](t) \times [P_{0,(x-x_1)}^{BB}](t) \right\} - 2k_1 [P_{0,x}^{BA}](t) \times [\text{MDI}^{AA}](t) - \\ &- 2k_1 [P_{0,x}^{BA}](t) \times \sum_{\forall R} [P_{0,x}^{BA}](t) - 2k_1 [P_{0,x}^{BA}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{AA}](t) - \\ &- 2k_1 [P_{0,x}^{BA}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{BB}](t) \\ &(x = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{0,x}^{AA}]}{dt}(t) &= 2k_1[\text{MDI}^{AA}](t) \times [P_{0,x}^{BA}](t) + 2k_1 \sum_{x_1=1}^x \left\{ [P_{0,x_1}^{BA}](t) \times [P_{0,(x-x_1)}^{AA}](t) \right\} - \\ &- 2k_1 [P_{0,x}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{BA}](t) - 4k_1 [P_{0,x}^{AA}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{BB}](t) \\ &(x = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{0,x}^{BB}]}{dt}(t) &= 2k_1 \sum_{x_1=1}^x \left\{ [P_{0,x_1}^{BA}](t) \times [P_{0,(x-x_1)}^{BB}](t) \right\} - \\ &- 4k_1 [P_{0,x}^{BB}](t) \times [\text{MDI}^{AA}](t) - 2k_1 [P_{0,x}^{BB}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{BA}](t) - \\ &- 4k_1 [P_{0,x}^{BB}](t) \times \sum_{\forall x} [P_{0,x}^{AA}](t) \\ &(x = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Similarmente, para la etapa de Finalización, y a partir del mecanismo de las Ecs. (4.VII)-(4.XV) de la Tabla 4.3, se deriva el siguiente balance de masa para el MDI y el BD sin reaccionar y para las topologías poliméricas $P_{y,x}^{BA}$, $P_{y,x}^{AA}$ y $P_{y,x}^{BB}$.

$$\begin{aligned} \frac{d[BD^{BB}]}{dt}(t) = & -4k_2[BD^{BB}](t) \times [MDI^{AA}](t) - 2k_2[BD^{BB}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BA}](t) \\ & - 4k_2[BD^{BB}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{AA}](t) \end{aligned} \quad (E.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MDI^{AA}]}{dt}(t) = & -4k_2[MDI^{AA}](t) \times [BD^{BB}](t) - 2k_2[MDI^{AA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BA}](t) \\ & - 4k_2[MDI^{AA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BB}](t) \end{aligned} \quad (E.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{1,0}^{BA}]}{dt}(t) = & 4k_2[MDI^{AA}](t) \times [BD^{BB}](t) - 2k_2[P_{1,0}^{BA}](t) \times [BD^{BB}](t) - \\ & - 2k_2[P_{1,0}^{BA}](t) \times [MDI^{AA}](t) - 2k_2[P_{1,0}^{BA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BA}](t) - \\ & - 2k_2[P_{1,0}^{BA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{AA}](t) - 2k_2[P_{1,0}^{BA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BB}](t) \end{aligned} \quad (E.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{y,x}^{BA}]}{dt}(t) = & 4k_2[MDI^{AA}](t) \times [P_{y,x}^{BB}](t) + 4k_2[BD^{BB}](t) \times [P_{y-1,x}^{AA}](t) + \\ & + k_2 \sum_{y_1=0}^y \sum_{x_1=0}^x \left\{ [P_{y_1,x_1}^{BA}](t) \times [P_{(y-y_1),(x-x_1)}^{BA}](t) \right\} + \\ & + 4k_2 \sum_{y_1=1}^y \sum_{x_1=1}^x \left\{ [P_{y_1,x_1}^{AA}](t) \times [P_{(y-y_1),(x-x_1)}^{BB}](t) \right\} - \\ & - 2k_2[P_{y,x}^{BA}](t) \times [BD^{BB}](t) - 2k_2[P_{y,x}^{BA}](t) \times [MDI^{AA}](t) - \\ & - 2k_2[P_{y,x}^{BA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BA}](t) - 2k_2[P_{y,x}^{BA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{AA}](t) - \\ & - 2k_2[P_{y,x}^{BA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BB}](t) \\ & (y, x = 0, 1, \dots) \end{aligned} \quad (E.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{y,x}^{AA}]}{dt}(t) = & 2k_2[MDI^{AA}](t) \times [P_{y,x}^{BA}](t) + 2k_2 \sum_{y_1=0}^y \sum_{x_1=0}^x \left\{ [P_{y_1,x_1}^{BA}](t) \times [P_{(y-y_1),(x-x_1)}^{AA}](t) \right\} - \\ & - 4k_2[P_{y,x}^{AA}](t) \times [BD^{BB}](t) - 2k_2[P_{y,x}^{AA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BA}](t) - \\ & - 4k_2[P_{y,x}^{AA}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [P_{y,x}^{BB}](t) \\ & (y, x = 0, 1, \dots) \end{aligned} \quad (E.9)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\mathbf{P}_{y,x}^{\text{BB}}](t)}{dt} &= 2k_2 [\mathbf{BD}^{\text{BB}}](t) \times [\mathbf{P}_{y,x}^{\text{BA}}](t) + 2k_2 \sum_{y_1=0}^y \sum_{x_1=0}^x \left\{ [\mathbf{P}_{y_1,x_1}^{\text{BA}}](t) \times [\mathbf{P}_{(y-y_1),(x-x_1)}^{\text{BB}}](t) \right\} - \\
 &\quad - 4k_2 [\mathbf{P}_{y,x}^{\text{BB}}](t) \times [\mathbf{MDI}^{\text{AA}}](t) - 2k_2 [\mathbf{P}_{y,x}^{\text{BB}}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [\mathbf{P}_{y,x}^{\text{BA}}](t) - \\
 &\quad - 4k_2 [\mathbf{P}_{y,x}^{\text{BB}}](t) \times \sum_{\forall y} \sum_{\forall x} [\mathbf{P}_{y,x}^{\text{AA}}](t) \\
 &\quad (y, x = 0, 1, \dots)
 \end{aligned} \tag{E.10}$$