



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DISEÑO DE LAS PROPIEDADES DE DISPERSIONES DE
POLIURETANO COMO ADHESIVOS MEDIANTE EL
CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS

Juan Llorens Esteve



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE CIENCIA DE MATERIALES

FACULTAD DE CIENCIAS

**DISEÑO DE LAS PROPIEDADES DE DISPERSIONES DE
POLIURETANO COMO ADHESIVOS MEDIANTE EL
CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS**

JUAN LLORENS ESTEVE

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

**Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE**

Dirigida por:

JOSÉ MIGUEL MARTÍN MARTÍNEZ

JOSÉ ANTONIO JOFRE RECHE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universidad de Alicante
ADHESIÓN Y ADHESIVOS

José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, y José Antonio Jofre Reche, Doctor en Ciencia de Materiales e Investigador del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

HACEN CONSTAR:

Que Juan Llorens Esteve ha realizado en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo de tesis doctoral titulado **“DISEÑO DE LAS PROPIEDADES DE DISPERSIONES DE POLIURETANO COMO ADHESIVOS MEDIANTE EL CONTROL DEL PROCESO DE SÍNTESIS”** para optar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales.

Alicante, 19 de diciembre de 2017

Fdo. José Miguel Martín Martínez
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante

Fdo. José Antonio Jofre Reche
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Alicante

Agradecimientos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Profesor José Miguel Martín Martínez por depositar su confianza en mí al brindarme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral. También quiero mencionar al Doctor José Antonio Jofre Reche. Gracias a ambos por los consejos, el apoyo y la dedicación proporcionada durante todo este trabajo.

Mención especial merece siempre Toñy durante toda mi estancia en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos porque siempre he tenido la tranquilidad del que se sabe protegido por un ángel de la guarda.

Agradecido también al cuerpo técnico. Tanto a la técnica del laboratorio, Noemí, por su colaboración en las caracterizaciones de esta tesis doctoral, como al técnico del departamento, Jaime, por su profesionalidad y continua dedicación a la resolución de cualquier problema planteado.

Agradecido al Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante por poner a mi disposición el material y la infraestructura necesaria para la realización de este trabajo.

Agradezco a la empresa Synthesia Española S. A. (Barcelona) por suministrar el poliadipato de 1,4-butanodiol usado en esta tesis doctoral y a la empresa HOMA (Moscú, Rusia) por la financiación de dos proyectos de investigación que han posibilitado la realización de esta tesis doctoral.

Agradecido a mis compañeros del laboratorio por los momentos compartidos. A los que encontré en el inicio: Dolo, Andrés, Alejandra, Fernanda, Gabriel, Beatriz, Pili. A los que estuvieron de paso: Maribel, Ylenia, Carlos, Cristina. Y a los que vinieron más tarde:

Sara, Alfonso, Mónica. Incluyo aquí a todos los citados anteriormente porque también fueron compañeros.

A Patricia por aparecer para llenar mi vida de felicidad. A Patricia por vivir una tesis doctoral a mi lado. A Patricia por animarme cuando lo he necesitado. A Patricia por no dejar que me durmiera. A Patricia por quererme. A Patricia por quererla.

Agradecido infinitamente a mi padre y, muy especialmente, a mi madre. Por apoyarme y ayudarme en todo. Sin cuestionárselo. Siempre. Una vez más en esta tesis doctoral.

A mi hermana por su apoyo en la distancia y por mis dos sobrinas preciosas e inteligentes: Claudia y Fabia. Siempre se agradecen sus irrupciones cuando uno está escribiendo demasiado.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. POLIURETANOS.....	9
1.1.1. Historia de los poliuretanos.....	9
1.1.2. Poliuretanos ionoméricos.....	11
1.1.2.1. Dispersiones acuosas de poliuretano ionomérico	12
1.1.2.2. Reactivos para las dispersiones acuosas de poliuretano	15
1.1.2.2.1. Polioliol.....	15
1.1.2.2.2. Diisocianato	19
1.1.2.2.3. Extendedor de cadena	20
1.1.2.2.4. Disolvente	21
1.1.2.2.5. Emulsionante interno	22
1.1.2.2.6. Medio o fase dispersante	23
1.1.2.2.7. Catalizadores.....	23

1.1.2.3. Síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano	24
1.1.2.4. Formación de películas de poliuretano	29
1.1.2.5. Estructura de las películas de poliuretano ionoméricas	31
1.1.3. Aplicaciones de los poliuretanos.....	34
1.2. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	36
1.3. ESTADO DEL ARTE	39
1.3.1. Cambio estructural del polímero en la etapa de adición de agua	40
1.3.1.1. Mecanismo planteado por Dieterich y colaboradores	40
1.3.1.2. Mecanismo planteado por Chen y colaboradores	43
1.3.1.3. Mecanismo planteado por Sardon y colaboradores	45
1.3.2. Estabilidad de las dispersiones de poliuretano	45
1.3.3. Factores estudiados sin utilizar DoE.....	48
1.3.3.1. Influencia de la cantidad de emulsionante interno	48
1.3.3.2. Influencia de la cantidad de contraión.....	53
1.3.3.3. Influencia de la cantidad de acetona.....	53
1.3.3.4. Influencia de la temperatura durante la adición de agua.....	54
1.3.3.5. Influencia del caudal de agua	56
1.3.3.6. Influencia de la cantidad de agua	57
1.3.3.7. Influencia de la velocidad de agitación	57
1.3.4. Factores estudiados utilizando DoE.....	58
1.4. OBJETIVOS	59
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	63

2.1. MATERIALES	65
2.2. SÍNTESIS DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIURETANO.....	67
2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	71
2.3.1. Caracterización de las dispersiones de poliuretano	72
2.3.1.1. Contenido de sólidos	72
2.3.1.2. Tamaño medio y distribución de tamaños de partícula.....	72
2.3.1.3. Viscosidad	73
2.3.1.4. Medidas de pH.....	73
2.3.1.5. Estabilidad de las dispersiones	74
2.3.2. Caracterización de las películas de poliuretano	74
2.3.2.1. Espectroscopia IR-ATR.....	75
2.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	75
2.3.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	76
2.3.2.4. Reometría de platos paralelos	76
2.3.2.5. Análisis dinámico-térmico mecánico (DMA)	77
2.3.3. Propiedades adhesivas.....	78
2.4. APLICACIÓN DEL DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS	79
2.4.1. Diseños factoriales empleados	79
2.4.2. Herramientas analíticas utilizadas.....	83
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
3.1. DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIURETANO.....	90
3.1.1. Tamaño medio de partícula.....	90

3.1.2. Viscosidad.....	98
3.1.3. pH	102
3.1.4. Estabilidad.....	107
3.2. PELÍCULAS SOLIDAS DE POLIURETANO	113
3.2.1. Índice de enlaces de hidrógeno.....	113
3.2.2. Variables respuesta relacionadas con la cristalinidad.....	121
3.2.3. Variables respuesta relacionadas con la estabilidad térmica	137
3.2.4. Variable respuesta relacionada con la viscoelasticidad	157
3.3. PROPIEDADES DE ADHESIÓN	162
3.4. DISCUSIÓN GLOBAL DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	172
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	179
CAPÍTULO 5. INVESTIGACIÓN FUTURA.....	185
BIBLIOGRAFÍA	189
ANEXO A.....	211
ANEXO B.....	217

Resumen



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El desarrollo de las dispersiones de poliuretano se inició a nivel industrial en la década de los años 60 alentado por futuras legislaciones restrictivas respecto al uso de disolventes orgánicos y, desde el año 1968, se comercializa un alto número de dispersiones estables de poliuretano de tipo aniónico. El gran interés por la utilización de adhesivos ecológicos libres de disolventes a nivel industrial motivó un mayor interés en el conocimiento y mejora de los adhesivos de poliuretano en base acuosa. Por tanto, la investigación y desarrollo de este tipo de dispersiones acuosas como adhesivos comenzó hace décadas tanto a nivel industrial como académico.

Las dispersiones acuosas de poliuretano han sustituido a las anteriores soluciones de poliuretano en disolventes orgánicos en aplicaciones dominadas al inicio por estas últimas como los recubrimientos y los adhesivos. Las dispersiones de poliuretano como adhesivos se han utilizado en la unión de una gran variedad de sustratos poliméricos. Se han utilizado como adhesivos y también como recubrimientos. Los adhesivos de poliuretano ionoméricos muestran buena adhesión a superficies de caucho natural y sintético, y se utilizan ampliamente en la industria del calzado.

En esta tesis doctoral se estudian de manera global los factores implicados en el proceso de síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano mediante el método de la acetona analizando su influencia sobre las propiedades de las dispersiones, de las películas y del adhesivo obtenido a partir de ellas. El objetivo final es relacionar la influencia de dichos factores sobre el proceso de formación de las partículas de poliuretano y la estructura que adquieren en la dispersión, sobre la formación de las películas de poliuretano y sobre la estructura del adhesivo en la calidad de la unión adhesiva.

Se emplea el método de la acetona para la síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano porque es el más usado para la producción de dispersiones de poliuretano

para adhesivos al permitir la formación de estructuras controladas del poliuretano al estar disuelto en acetona, lo que permite controlar de manera precisa su peso molecular, condición indispensable para obtener buenas propiedades adhesivas.

La etapa más importante en la formación de las partículas o micelas de poliuretano en la dispersión durante la síntesis es la etapa de adición de agua. Por este motivo se han considerado en este estudio los factores que potencialmente afectan las propiedades de la dispersión de poliuretano durante esta etapa. Estos factores son la cantidad de acetona, la cantidad de contraión, la cantidad de emulsionante interno, la temperatura durante la adición de agua, el caudal de adición de agua, la velocidad de agitación y la cantidad de agua añadida.

En este trabajo se utiliza el diseño factorial de experimentos para estudiar estadísticamente la variación simultánea de todos los factores sobre cada propiedad analizada y obtener información acerca de los factores realmente influyentes en las dispersiones de poliuretano. Los factores se agrupan en dos estudios diferenciados. En un estudio se aplica un diseño factorial fraccional y en el otro un diseño factorial completo con puntos centrales. En el diseño factorial fraccional se estudian los factores cantidad de acetona, cantidad de contraión, temperatura durante la adición de agua, caudal de adición de agua, velocidad de agitación y cantidad de agua añadida. Para evitar que la composición del poliuretano afecte a los resultados en este estudio, se excluye el factor cantidad de emulsionante interno. En este estudio se obtiene información de la influencia de cada factor en diversas propiedades de los poliuretanos. En cambio, en el diseño factorial completo con puntos centrales se estudia la cantidad de acetona, cantidad de contraión y cantidad de emulsionante interno porque son factores que además de intervenir en la etapa de adición de agua son importantes durante el proceso de síntesis del polímero de poliuretano. Por este motivo, para estos factores se realiza separadamente este estudio más completo donde se analizan también la influencia de las interacciones entre los factores aportando información más fiable estadísticamente.

En la bibliografía existen estudios acerca de la influencia de los factores analizados en este trabajo sobre distintas propiedades de las dispersiones de poliuretano o de las películas sólidas obtenidas a partir de las mismas. Aunque existen algunas teorías sobre los mecanismos responsables de las estructuras que adoptan los poliuretanos y la influencia de algunos de los factores estudiados en este trabajo en las propiedades de los mismos, para otros factores se obtienen resultados contradictorios. La mayoría de los estudios publicados hasta ahora analizan los factores separadamente sin aplicar un

diseño factorial de experimentos por lo que no es posible analizar la influencia de las interacciones entre factores. Además, estos estudios suelen enfocarse sobre una propiedad en concreto lo que impide alcanzar conclusiones globales sobre el proceso de formación de la partícula o micela en la dispersión, el proceso de formación de la película sólida y del adhesivo, así como de la estructura del poliuretano en cada una de estas etapas. Además, la bibliografía publicada sobre el efecto de los diferentes factores en la adhesión de las dispersiones de poliuretano es bastante escasa, siendo uno de los aspectos más innovadores de este trabajo.

Esta tesis doctoral tiene como objeto final comprender los cambios estructurales por los que pasa el poliuretano desde su síntesis hasta su aplicación como adhesivo y conocer los factores responsables de dichos cambios estructurales para poder diseñar adhesivos de poliuretano en base acuosa con las propiedades deseadas.

Este trabajo de investigación se divide en los siguientes capítulos:

- 1) **Introducción.** Se realiza una introducción general sobre los poliuretanos y las dispersiones acuosas de poliuretano, sobre sus aplicaciones, sobre la síntesis y la formación de películas sólidas. Además, se introducen los conceptos básicos del diseño factorial de experimentos. Se presenta el estado del arte sobre la influencia de diferentes factores sobre las propiedades de las dispersiones acuosas, películas sólidas y adhesivos de poliuretano, así como se describen las teorías propuestas hasta la actualidad sobre las configuraciones estructurales que adopta el poliuretano durante su síntesis. Por último, se exponen los objetivos de la tesis doctoral.
- 2) **Materiales y técnicas experimentales.** Se realiza la descripción de los reactivos empleados, procedimiento de síntesis y se especifican los diseños factoriales de experimentos utilizados y los valores establecidos para cada nivel. Se describen las condiciones usadas en las técnicas experimentales de caracterización de las dispersiones y de las películas sólidas de poliuretano, y de las propiedades adhesivas. Por último, se exponen las herramientas analíticas del diseño factorial de experimentos empleadas en este trabajo.
- 3) **Resultados y discusión.** Se exponen y analizan los resultados experimentales obtenidos y su análisis crítico. En primer lugar se muestran los resultados de las variables respuesta que analizan las propiedades de las dispersiones acuosas de poliuretano, en segundo lugar, las que analizan las propiedades de las películas

sólidas de poliuretano y, en último lugar, las propiedades de las uniones adhesivas. Las variables respuesta analizadas para el estudio de las dispersiones de poliuretano son: tamaño medio de partícula, viscosidad, pH y estabilidad. Las variables respuesta analizadas para las películas sólidas de poliuretano son: índice de enlaces de hidrógeno, temperatura de fusión, entalpía de fusión, temperatura de transición vítrea, las 4 temperaturas de los máximos de descomposición térmica de los termogramas DTGA, y la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso. La única variable respuesta seleccionada para analizar la adhesión es la fuerza de pelado en T. En cada una de estas variables respuesta se exponen los resultados tanto del diseño factorial fraccional como del diseño factorial completo con puntos centrales. Posteriormente, se analizan en conjunto todos los resultados obtenidos y se proporciona una visión global de las transformaciones que sufre el poliuretano desde su síntesis hasta formar parte de una unión adhesiva, mencionando los cambios producidos debidos a la influencia de los factores estudiados.

Se concluye que todos los factores estudiados son significativos y modifican en diferente magnitud la estructura o algunas propiedades de la dispersión acuosa, de la película sólida o del adhesivo de poliuretano. La cantidad de emulsionante interno (DMPA) y la cantidad de contraión añadida (TEA) determinan el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano. La cantidad de acetona añadida, el caudal de agua, la temperatura durante la adición de agua y la velocidad de agitación afectan a la forma y estructura externa e interna que adquieren las partículas o micelas de poliuretano en la dispersión acuosa. El tamaño y estructura que adquieren las micelas de poliuretano en la etapa de adición de agua influye en todas las propiedades de las dispersiones, películas sólidas y uniones adhesivas. La cantidad de agua añadida también tiene influencia en alguna de las propiedades estudiadas.

- 4) **Conclusiones.** Se enumeran las conclusiones generales obtenidas en este trabajo de tesis doctoral.
- 5) **Bibliografía.** Se proporciona la bibliografía utilizada en la elaboración de la tesis doctoral.
- 6) **Investigación futura.** Se sugieren tareas y experimentos para completar y continuar el trabajo realizado en esta tesis doctoral.



Capítulo 1

Introducción

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este estudio se analiza mediante diseño factorial de experimentos la influencia de diferentes factores involucrados en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano en la estructura y propiedades de las dispersiones, de las películas sólidas y del adhesivo.

En este capítulo se revisan los conceptos básicos de los poliuretanos y las dispersiones de poliuretano, el diseño factorial de experimentos, se expone el estado del arte sobre los factores del proceso de síntesis que determinan las propiedades de los poliuretanos sintetizados, y los objetivos del trabajo.

1.1. POLIURETANOS

En este apartado se revisan los aspectos generales de los poliuretanos y las dispersiones de poliuretano.

1.1.1. Historia de los poliuretanos

Los poliuretanos fueron sintetizados inicialmente por Bayer [1,2] y se conocen ya durante 70 años aproximadamente, predominantemente como elastómeros y como espumas. El primer poliuretano, Perlon U, se obtuvo en 1937, gracias a las investigaciones de Otto Bayer, a partir de la reacción entre 1,6-diisocianato hexano y 1,4-butanodiol [1,2]. Este poliuretano se obtuvo en un intento de encontrar una fibra que compitiera con la poliamida nylon[®]. Los productos de poliuretano se introdujeron en el mercado a finales de

la década de los 40 y adquirieron una posición firme, principalmente como elastómeros y espumas.

Inicialmente se usaron prepolímeros de uretano (productos de la reacción de isocianatos y polioles) para la unión de cuero, madera y caucho. En la década de los 50, los usos de los adhesivos de poliuretano se expandieron a la unión de numerosos sustratos tales como vidrio, madera, plásticos y cerámicas. Posteriormente, en 1955, se desarrolló uno de los primeros adhesivos de uretano bicomponente para uniones metal/metal. En 1957 se usó por primera vez un adhesivo de poliuretano como "hot-melt" (termofusible) para la unión de chapas metálicas a contenedores. Entre 1958 y 1959 se desarrollaron los adhesivos de poliuretano termoplásticos. En años posteriores se desarrollaron nuevos adhesivos para la unión de diferentes sustratos y en 1970 aparecieron los adhesivos de poliuretano sensibles a la presión (PSAs). En 1984, Bostik desarrolló los adhesivos "hot-melt" reactivos [3,4].

Los poliuretanos emulsionados o dispersados en agua se conocen desde 1943. Aunque los primeros no se basaban en ionómeros y su estabilidad no era buena, marcaron el inicio del desarrollo de los sistemas de poliuretano exentos de disolventes orgánicos. La investigación a nivel industrial sobre los poliuretanos acuosos se inició en la década de los años 60, dando lugar a un gran número de patentes en distintos países. Du Pont comercializó en 1961 los primeros poliuretanos en base acuosa. A partir de esta fecha el ritmo investigador creció alentado por las futuras legislaciones restrictivas respecto al uso de disolventes orgánicos. La búsqueda de nuevos métodos de síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano llevó a obtener dispersiones basadas en poliuretanos ionoméricos. Los poliuretanos acuosos de tipo aniónico adquirieron mayor interés que los catiónicos. La primera dispersión estable de tipo iónico se comercializó en 1968 por Bayer AG. El interés por la investigación de las dispersiones de poliuretano creció considerablemente en los trabajos de Lorenz y colaboradores, Cooper y colaboradores, Frisch y colaboradores y Lipatov y colaboradores, entre otros [5-11]. También se han de resaltar las contribuciones de diversos investigadores de las compañías Bayer AG y Mobay Corp.

El gran interés por la utilización de adhesivos ecológicos exentos de disolventes a nivel industrial motivó un mayor interés en el conocimiento y mejora de los adhesivos de poliuretano en base acuosa. Los procedimientos de síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano más utilizados en la industria son el de la acetona y el de emulsión del prepolímero. Sin embargo, el más usado para la producción de dispersiones de

poliuretano para adhesivos es el método de la acetona ya que permite que el poliuretano se cree de forma más homogénea, lo que permite un control preciso de su peso molecular, condición indispensable para obtener buenas propiedades adhesivas. Además, en el campo de los adhesivos, se prefieren las dispersiones de poliuretano aniónicas obtenidas con poliésteres y poliisocianatos alifáticos ya que proporcionan mejores propiedades de adhesión y mayor estabilidad al color por exposición a la luz [12,13].

La característica esencial que distingue a los poliuretanos consiste en que sus propiedades pueden ser modificadas ampliamente mediante la selección apropiada de materias primas, catalizadores, aditivos, métodos de síntesis, procesamiento y métodos de acabado. Su particular estructura compuesta por microfases diferenciadas formadas por segmentos duros de cadena corta y segmentos blandos que son flexibles, ofrecen una gran elasticidad y una resistencia razonable a los esfuerzos mecánicos y a la abrasión, así como la dureza. Los poliuretanos pueden presentarse tanto como materiales rígidos como flexibles en materiales compactos o en espumas. Existen dos factores principales que restringen su aplicabilidad: su limitada estabilidad a temperaturas por encima de 90 °C y su inflamabilidad, esta última particularmente en espumas de poliuretano [1].

1.1.2. Poliuretanos ionoméricos

En este apartado se revisa la composición de los poliuretanos ionoméricos, su estructura en la dispersión, los procesos de síntesis de las dispersiones, la formación de las películas sólidas a partir de ellas y la estructura de dichas películas.

El término poliuretano incluye a todos los polímeros que contienen un número significativo de grupos uretano (Figura 1.1) no necesariamente repetidos de forma regular, sin tener en cuenta la naturaleza del resto de la macromolécula [14].

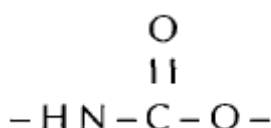


Figura 1.1. Grupo uretano [14].

Estos polímeros se obtienen por reacción de alcoholes (-OH) con isocianatos (-NCO) mediante una reacción de poliadición o policondensación. Si se utilizan reactivos bifuncionales se obtienen poliuretanos lineales (termoplásticos) cuya fórmula estructural se representa en la Figura 1.2. Si se incrementa la funcionalidad de los mismos se obtienen polímeros con cadenas entrecruzadas, dando lugar a estructuras reticuladas (termoestables) [15].

Además de los grupos uretano, un poliuretano típico puede contener grupos hidrocarbonados aromáticos o alifáticos, grupos éster, éter, amida, urea, carbonato y otros en función de los reactivos utilizados en la síntesis [16].

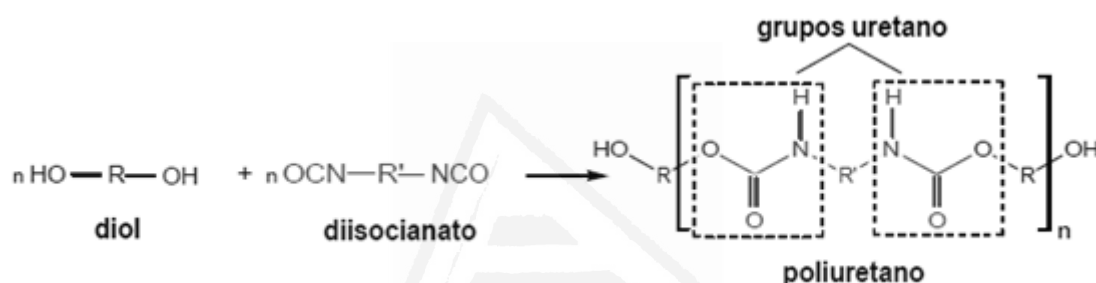


Figura 1.2. Estructura general de un poliuretano lineal [17].

1.1.2.1. Dispersiones acuosas de poliuretano iomérico

A diferencia de los adhesivos en base disolvente, las dispersiones son sistemas multifásicos. Un sistema disperso contiene diversas fases, una continua (el medio dispersante) y al menos una segunda fase finamente repartida (fase dispersa). En el caso que ambas fases sean líquidas la dispersión se llama “emulsión”. En cambio, la dispersión se llama “suspensión” cuando existe un material sólido en una fase líquida continua, y “aerosol” cuando la fase dispersa es un sólido o un líquido y la fase continua un gas [18,19].

Las dispersiones acuosas de poliuretano son sistemas heterogéneos estables de partículas de polímero en agua. El polímero es la fase dispersa, interna o discontinua, mientras que el agua es la fase continua o externa [20].

Un poliuretano iomérico se caracteriza por la presencia, además, de una pequeña cantidad de centros iónicos en un entorno macromolecular relativamente no polar. Así, un

La introducción de grupos iónicos en la estructura macromolecular permite producir emulsiones acuosas estables con un tamaño medio de partícula en torno a 0.01-0.2 μm [22]. De esta manera, las dispersiones de poliuretano consisten esencialmente en un poliuretano o poli(uretano-urea) de alto peso molecular modificado por la incorporación de grupos hidrófilos en forma de partículas submicrométricas más o menos esféricas. El efecto estabilizador de los centros iónicos durante el proceso de dispersión del ionómero en agua se debe a la formación de minúsculas esferas como consecuencia de la agregación de los segmentos hidrófobos en el centro de la partícula, mientras que la interfase que rodea el agua es rica en grupos iónicos. Esto origina un hidrosol estable o dispersión acuosa, representada esquemáticamente en la Figura 1.4 [21]. En la práctica, se requiere un porcentaje mínimo de grupos iónicos para formar dispersiones estables [22].

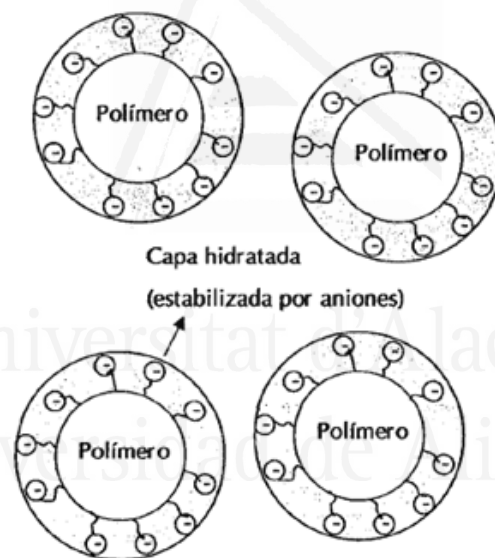


Figura 1.4. Estructura física de las dispersiones acuosas de poliuretano [14].

Las partículas o micelas de polímero separadas por agua son termodinámicamente inestables ya que el área de contacto polímero-agua es muy elevada. Este estado es muy inestable y tiende a producir la coalescencia de las micelas para minimizar la superficie de contacto entre ambas fases, que, por su diferente naturaleza, serían inmiscibles. La coalescencia de las micelas se evita debido a que éstas se estructuran de forma que los grupos iónicos en el poliuretano están apuntando hacia el exterior, integrados físicamente

con el agua, formándose una doble capa eléctrica que mantiene las micelas separadas debido a repulsión electrostática [18,20]. Generalmente, las dispersiones aniónicas se utilizan en la fabricación de adhesivos debido a su mayor estabilidad, mejor compatibilidad con pequeñas cantidades de disolventes orgánicos y adecuada mojabilidad [23].

1.1.2.2. Reactivos para las dispersiones acuosas de poliuretano

La síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano requiere tres componentes básicos: polioli, diisocianato y extendedor de cadena. Además, requiere el uso adicional de emulsionantes capaces de conferir dispersibilidad en agua [22,24]. Otros reactivos, como disolventes orgánicos, son empleados en algunos procedimientos de síntesis para disminuir la viscosidad del prepolímero. El empleo de catalizadores también es común. A continuación se detallan los principales reactivos utilizados en la síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano.

1.1.2.2.1. Polioli

Los polioles tienen un importante efecto en las propiedades de las dispersiones de poliuretano [25,26]. Las propiedades más importantes de los polioles son su peso molecular, su contenido de grupos hidroxilo primarios, su funcionalidad y su viscosidad. Los polioles empleados para la síntesis de poliuretanos termoplásticos lineales deben ser bifuncionales [27]. Se trata de moléculas de tamaño relativamente grande y de peso molecular comprendido entre 400 y 6000 g/mol (los más comunes están en un rango entre 1000 y 2000 g/mol) [28].

Los polioles más empleados en la síntesis de poliuretanos termoplásticos son poliésteres y poliéteres.

Los poliéteres (Figura 1.5) son oligómeros que contienen la función éter (-C-O-C-). Se obtienen mediante la reacción de adición de éteres cíclicos (óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano) en presencia de un iniciador (etilenglicol, propilenglicol, glicerol) para controlar la funcionalidad, usando una base fuerte como catalizador (Figura 1.6). Los poliéteres pueden presentar una gran variedad de funcionalidades, pesos

moleculares e hidrofobicidad, dependiendo del tipo de iniciador, la cantidad y el tipo de éter cíclico empleado [4,15,29].

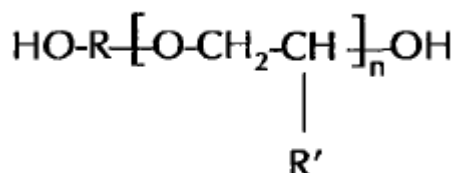


Figura 1.5. Estructura química de un poliéter [14].

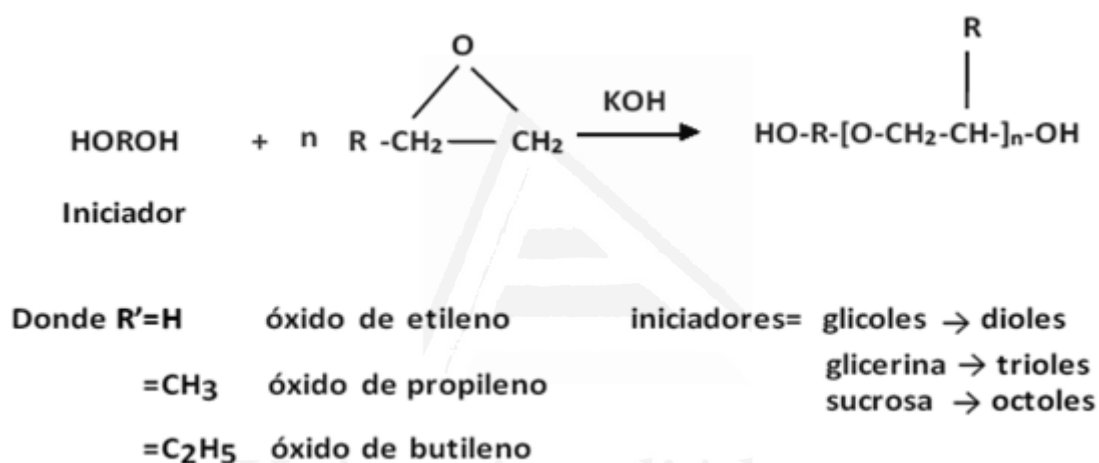


Figura 1.6. Síntesis de polioles de poliéter [17].

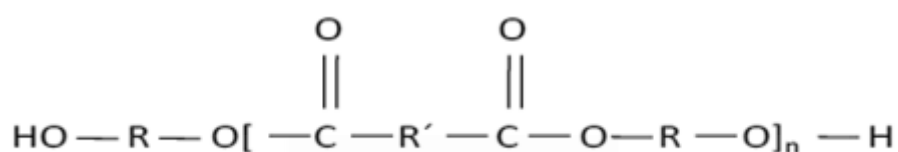
Los poliéteres pueden ser líquidos poco viscosos o sólidos, con pesos moleculares entre 200 y 20.000 g/mol [26]. Aunque las propiedades mecánicas de los poliuretanos basados en poliéteres son en general inferiores que las de los poliuretanos basados en poliésteres, los primeros son más resistentes a la hidrólisis incluso en presencia de ácidos o bases fuertes, pero poseen una baja estabilidad térmica [4].

Los poliésteres más comunes en la síntesis de los poliuretanos son los poliadipatos y las policaprolactonas. Su estructura general se muestra en la Tabla 1.1.

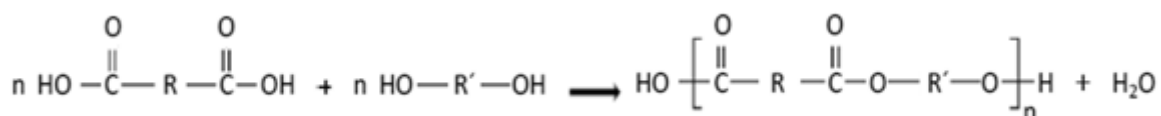
Tabla 1.1. Estructura general de los poliésteres usados en la síntesis de poliuretanos.

Poliadipatos	$\text{HO-R-[-OOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOR-]}_n\text{-OH}$
Policaprolactonas	$\text{HO-[-(CH}_2\text{)}_5\text{COO-]}_m\text{-R-[-OOC(CH}_2\text{)}_5\text{-]}_n\text{-OH}$

Son moléculas que contienen el grupo éster (-COO-) como unidad de repetición de cadena, cuya estructura química se muestra en la Figura 1.7.

**Figura 1.7.** Estructura química de un poliéster [17].

Los poliésteres son compuestos de policondensación que se obtienen por reacción de esterificación de un ácido dicarboxílico con un dialcohol, produciéndose la eliminación de una molécula de agua. La condensación debe ser un proceso controlado para asegurar que los polioles contengan grupos hidroxilo terminales y facilitar su reacción con isocianatos. Esta reacción se esquematiza en la Figura 1.8.

**Figura 1.8.** Reacción de esterificación de un ácido carboxílico, donde R y R' son radicales orgánicos [17].

Antes de ser utilizados, se debe realizar una eliminación completa del agua, ya que son higroscópicos y deben ser protegidos de la humedad atmosférica. En general, los polioles tipo poliéster se sintetizan a partir de un diácido (como el ácido adípico en el caso de los poliésteres de poliadipato glicol) y un exceso de un glicol (1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o neopentilglicol, entre otros) [27,28]. La estructura y el peso molecular de los

poliadipatos se pueden ajustar combinando el ácido adípico con distintos compuestos hidroxilados en distintas proporciones y controlando las condiciones de reacción. Para obtener un poliadipato adecuado para la producción de poliuretanos cuya cadena termine con grupos OH, es necesario usar un exceso molar del componente hidroxilado en la reacción de policondensación [27]. Para la síntesis de poliuretanos se suelen utilizar poliésteres de peso molecular entre 400 y 6000 g/mol.

La viscosidad y el estado físico de los poliésteres se determinan por el tipo y la funcionalidad de los reactivos de partida, así como por el grado de policondensación y la densidad de entrecruzamiento.

Los poliésteres son ampliamente usados en la síntesis de los adhesivos de poliuretano, debido a su excelente combinación de propiedades adhesivas y cohesivas. Con respecto a los poliéteres, los adhesivos basados en poliésteres presentan mayor resistencia mecánica bajo tracción y mayor resistencia al calor. Sin embargo, se sacrifica la resistencia hidrolítica, la flexibilidad a baja temperatura y la resistencia química. Una de las áreas más importantes de aplicación de los poliésteres es en la preparación de adhesivos termoplásticos en base disolvente orgánico para la industria del calzado [27].

Se han realizado diversos intentos para conseguir poliésteres con una estabilidad hidrolítica mejorada, principalmente policaprolactonas. Las policaprolactonas se obtienen mediante la reacción de polimerización de adición de una ϵ -caprolactona en presencia de un iniciador. La reacción tiene la ventaja de que no se genera agua como subproducto. Estos poliésteres ofrecen mejor resistencia a la hidrólisis que los poliésteres convencionales pero suelen poseer mayor viscosidad y son más caros que los poliéteres de peso molecular comparable [15].

Otro tipo de polioles usados en la síntesis de poliuretanos son los policarbonato dioles (Figura 1.9). Se obtienen por reacciones de condensación entre un dialcohol y un dialquil carbonato usando un catalizador que actúa como ácido de Lewis. Se obtienen alcoholes ligeros como subproductos. Durante los últimos años la demanda del uso de policarbonato diol como polioliol en la síntesis de poliuretanos ha ido creciendo notablemente [30]. El empleo de policarbonato diol como polioliol proporciona poliuretanos con propiedades mecánicas excelentes, además de una resistencia superior a la hidrólisis y a la oxidación que en los poliuretanos obtenidos con poliéteres o poliésteres [26,31]. La mayoría de los policarbonato dioles son sólidos a temperatura ambiente, por lo que se requiere un proceso de fundido previo al inicio de la síntesis de las dispersiones

del poliuretano, lo que supone un consumo de energía y de tiempo. Los poliuretanos sintetizados con estos polioles se suelen utilizar en la síntesis de adhesivos, recubrimientos y elastómeros de altas prestaciones [28].



Figura 1.9. Estructura química de un policarbonato diol.

1.1.2.2.2. Diisocianato

En la síntesis de poliuretanos se utilizan diisocianatos (contienen dos grupos NCO en la molécula si se quieren obtener poliuretanos lineales), alifáticos o aromáticos, siendo los isocianatos alifáticos los más utilizados para la síntesis de dispersiones de poliuretano [32,33]. Entre los diferentes diisocianatos cabe destacar el HDI (1,6-hexametilendiisocianato), IPDI (isoforondiisocianato), H₁₂MDI (4,4'-diciclohexilmetano diisocianato) y TMXDI (tetrametil-xililen-diisocianato) (Figura 1.10).

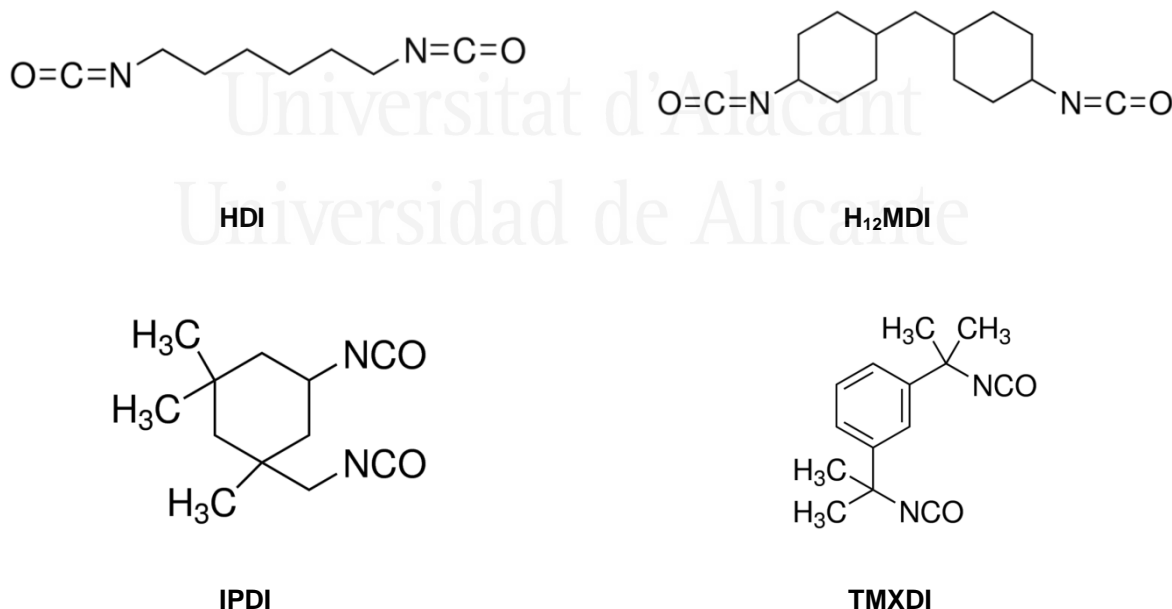


Figura 1.10. Diisocianatos utilizados en las síntesis de poliuretano [34].

A pesar de que los diisocianatos alifáticos son menos reactivos que los diisocianatos aromáticos, aportan mayor estabilidad frente a la luz. En la obtención de un prepolímero de uretano, necesario para la producción de una dispersión, se exige un estricto control de la cinética de reacción para evitar tanto reacciones secundarias no deseables, como la presencia de diisocianato libre sin reaccionar, lo que originaría problemas de estabilidad de la dispersión. Los diisocianatos con grupos NCO muy reactivos y con reactividad muy similar al MDI (metileno diisocianato) no permiten controlar adecuadamente su cinética de reacción. Este hecho dificulta la utilización de diisocianatos aromáticos en la síntesis de dispersiones de poliuretano [32,35].

El diisocianato utilizado en este trabajo es el IPDI (isoforon diisocianato) que es muy utilizado en la preparación de recubrimientos basados en poliuretanos que requieren buena estabilidad a la luz. Este diisocianato se caracteriza por poseer dos grupos isocianato, uno primario y otro secundario, con diferentes reactividades (distinto impedimento estérico). A pesar de que los isocianatos son tóxicos, la baja volatilidad de este isocianato hace más fácil y seguro su manejo con respecto a otros isocianatos [36]. Se presenta como una mezcla de isómeros cis/trans, siendo el isómero principal el trans [37].

La síntesis del IPDI a nivel industrial se lleva a cabo, principalmente, por un proceso de fosgenación de isoforon amina, siguiendo el procedimiento que se muestra en la Figura 1.11 [36,37].

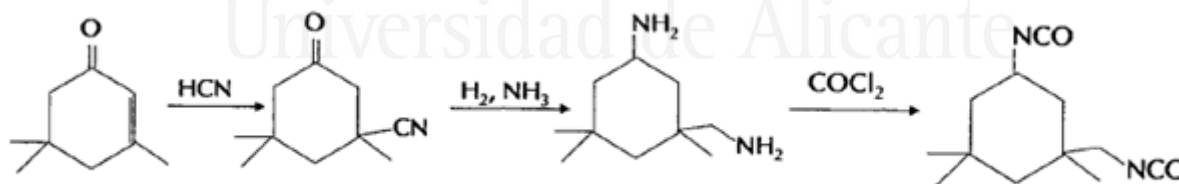


Figura 1.11. Síntesis del isocianato alifático IPDI [37].

1.1.2.2.3. Extendedor de cadena

Los extendedores de cadena son compuestos de cadena corta que facilitan el alargamiento de las unidades macromoleculares del prepolímero durante la síntesis de los poliuretanos. Los más utilizados suelen ser glicoles, agua o diaminas [38]. Se

adicionan normalmente en una cantidad suficiente para permitir la formación de segmentos duros y evitar que existan grupos NCO libres en el poliuretano. Si el extendedor de cadena es un diol, se forman grupos uretano (-NH-CO-O-), mientras que si es una diamina, se forman grupos urea (-HN-CO-NH-) obteniéndose en este caso poli(uretano-urea)s [38].

Entre los extendedores de cadena más comunes cabe destacar el etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etilendiamina, hidracina y dimetilhidracina.

El uso de diaminas en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano está muy extendido debido a su mayor reactividad con el grupo isocianato que la de los dioles, lo que permite llevar a cabo la extensión de cadena en agua. Por ello, el uso de diaminas como extendedores de cadena es bastante habitual en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano [33,39,40].

Cuando se utilizan dioles como extendedores de cadena, la extensión de cadena se ha de realizar antes de la etapa de adición de agua, para evitar la competencia entre los grupos hidroxilo del extendedor de cadena y el agua por los grupos NCO del prepolímero. Sin embargo, cuando se utiliza un extendedor de cadena con grupos amina (-NH₂), el prepolímero puede ser dispersado en agua y seguidamente se puede realizar la extensión de cadena [41].

1.1.2.2.4. Disolvente

Cuando se realiza la síntesis de dispersiones de poliuretano con el método de la acetona se precisa incorporar un disolvente para reducir la alta viscosidad del prepolímero alcanzada durante la síntesis y facilitar la dispersión del prepolímero en agua. Posteriormente, el disolvente es eliminado mediante evaporación. Los requisitos que debe reunir dicho disolvente para la síntesis de dispersiones de poliuretano son los siguientes [17]:

- No reaccionar con los otros componentes usados en la síntesis.
- Ser miscible en agua.
- Poseer alta solubilidad con el prepolímero.
- Poseer alto punto de ebullición.

El disolvente más utilizado en la síntesis de dispersiones de poliuretano es la acetona. No obstante, se pueden utilizar otros disolventes como metil etil cetona (MEK), tetrahidrofurano (THF) o N-metil-2-pirrolidona (NMP), entre otros [14].

1.1.2.2.5. Emulsionante interno

Para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano es necesario emplear un surfactante. Un surfactante se caracteriza por poseer dos grupos con naturaleza polar opuesta en la misma molécula: un grupo hidrófobo, que repele el agua, y un grupo hidrófilo, fácilmente soluble en agua. Los surfactantes son agentes superficiales activos que por su naturaleza se acumulan en la interfase entre dos fases diferentes, disminuyendo la tensión interfacial y ayudando al proceso de emulsión [42,43].

Las dispersiones acuosas de poliuretano pueden prepararse adicionando emulsionantes externos o, más frecuentemente y con mejores resultados en cuanto a estabilidad y propiedades, introduciendo monómeros hidrófilos en la estructura del prepolímero que actúan como emulsionantes internos [20,44].

La concentración de emulsionante en el polímero influye de gran manera en su solubilidad o capacidad de dispersión en agua. Para altas concentraciones de emulsionante, el polímero puede solubilizarse en agua, mientras que para bajas concentraciones, el polímero se dispersa en agua [22,24].

Los grupos hidrófilos que existen en los emulsionantes internos pueden ser de tipo iónico o no-iónico.

En los poliuretanos aniónicos se introducen grupos carboxilato o sulfónico. Para ello, parte del polioliol es reemplazado por un monómero que contiene grupos carboxílicos o sulfónicos. En el caso de la utilización de grupos funcionales ionizables, como un ácido carboxílico, se requiere una base adecuada para su neutralización.

En los poliuretanos catiónicos se introducen aminas terciarias protonadas o alquiladas. Para ello, se usa un monómero que contiene grupos amina terciaria. Posteriormente se crean los centros iónicos mediante protonación con ácidos fuertes o por cuaternización con agentes alquilantes.

En los poliuretanos no-iónicos se introducen cadenas de óxido de etileno. Para ello, se sustituyen los sitios iónicos por unidades de óxido de polietileno [14].

Entre los compuestos más habituales que contienen grupos hidrófilos para la síntesis de dispersiones de poliuretano aniónicas cabe destacar el ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y la sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico (AAS) (Figura 1.12) [17].

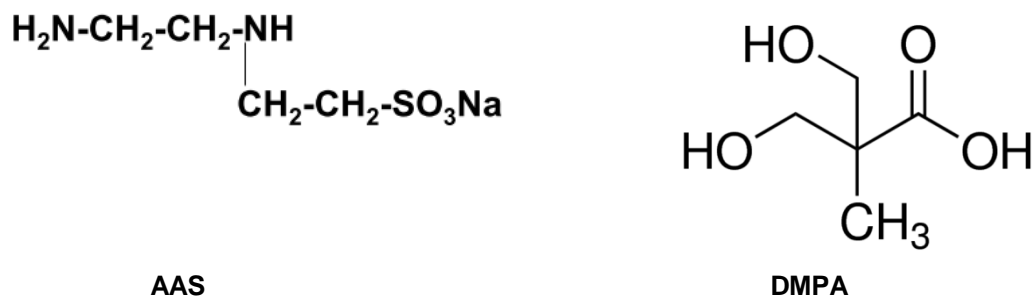


Figura 1.12. Moléculas con grupos hidrófilos utilizados como emulsionantes internos en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano aniónicas [34].

1.1.2.2.6. Medio o fase dispersante

En las dispersiones de poliuretano, la fase dispersante es el agua. Se ha de evitar la presencia de electrolitos debido a la baja estabilidad que imparten a las dispersiones. Una alta cantidad de electrolito puede causar coagulación, produciéndose la formación de grumos en la dispersión [20]. Por esta razón, para la preparación de las dispersiones de poliuretano se recomienda la utilización de agua desionizada.

1.1.2.2.7. Catalizadores

Los catalizadores utilizados en la síntesis de poliuretanos son principalmente de dos tipos [45,46]:

- 1) Complejos organometálicos de Sn, Bi, Hg, Fe o Co.
- 2) Aminas terciarias (por ejemplo trietilamina o trietilendiamina).

En ambos casos, la actividad catalítica es una combinación de efectos electrónicos y estéricos. El efecto electrónico aumenta con la capacidad de la molécula de catalizador de donar o aceptar electrones. De este modo, en las aminas terciarias cuanto más fuerte sea su carácter como base de Lewis, mayor suele ser su poder catalítico. Asimismo, los metales de transición con orbitales electrónicos vacíos (ácidos de Lewis) también son

buenos catalizadores, ya que permiten que los reactivos se coordinen al centro metálico, activando enlaces para interactuar con los reactivos. Los efectos estéricos debidos a las interacciones entre los sustituyentes en el catalizador y los reactivos también determinan la actividad catalítica en la síntesis de poliuretanos.

Los catalizadores, además de aumentar la velocidad de reacción, pueden modificar el orden o la preferencia de reactividad de los reactivos. Por ejemplo, las aminas terciarias catalizan tanto la reacción del grupo isocianato con el grupo hidroxilo como la reacción del grupo isocianato con el agua. Sin embargo, los complejos organometálicos, y especialmente los de estaño, son mucho más eficientes que las aminas en la reacción del grupo isocianato con el grupo hidroxilo [15]. En la síntesis de dispersiones de poliuretano se pueden utilizar ambos tipos de catalizadores [47,48], aunque se prefiere la utilización de complejos de estaño como el dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) (Figura 1.13) [49].

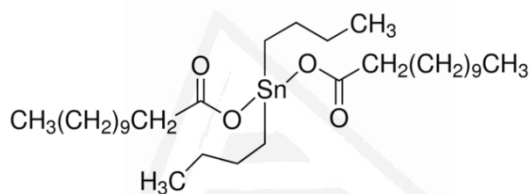


Figura 1.13. Dilaurato de dibutilestaño utilizado como catalizador en la síntesis de dispersiones de poliuretano [34].

1.1.2.3. Síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano

Las dispersiones acuosas de poliuretano pueden ser preparadas de dos formas:

- 1) Dispersiones acuosas de poliuretano obtenidas mediante la estabilización con emulsionantes externos. Dependiendo del tipo de emulsionante externo utilizado, estas dispersiones pueden ser aniónicas, catiónicas o no iónicas. Su preparación requiere aplicar altas fuerzas de cizalla. Tales dispersiones juegan, sin embargo, un papel poco importante en la síntesis de adhesivos [22,44,49,50].
- 2) Dispersiones acuosas de poliuretano obtenidas a partir del ionómero. En este caso la estabilización de la dispersión se consigue mediante la incorporación de grupos iónicos en la molécula de polímero (emulsionante interno). De igual manera, en función de la carga de los grupos, se distingue entre dispersiones aniónicas, catiónicas o no-iónicas [22,51].

Las partículas de las dispersiones obtenidas a partir de un poliuretano emulsionado externamente tienden a ser grandes (mayores de 1-2 μm), lo que produce sedimentación y pobres propiedades de formación de la película/coalescencia de micelas. Por el contrario, las principales ventajas del procedimiento de emulsión interna son que el proceso de dispersión requiere menores fuerzas de cizalla y se obtienen partículas de tamaño menor, que suponen mejor estabilidad de la dispersión y buena capacidad de formación de película. En muchos casos, por ejemplo, en la preparación de dispersiones de poliuretano con alto contenido en sólidos, el mecanismo de estabilización interno puede favorecerse mediante la incorporación de una pequeña proporción de surfactante externo [22,51].

Existen varias rutas de síntesis de dispersiones acuosas obtenidas a partir de ionómeros de poliuretano, en las que la composición química tiene un papel menos importante que la tecnología para convertir el polímero parcialmente hidrófilo en una dispersión acuosa. Por ello, las condiciones y las técnicas usadas en la síntesis de poliuretano afectan de manera extraordinaria tanto la estructura del polímero como las características de la dispersión [13].

Las principales rutas de síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano iónicas son las siguientes :

- 1) Método de la acetona.
- 2) Método de emulsión del prepolímero.
- 3) Método del fundido.
- 4) Método de cetamina/cetazina.

En todos los métodos, la primera etapa consiste en la formación de un prepolímero con grupos isocianato terminales de peso molecular medio. El prepolímero se obtiene por reacción de polioles con un exceso estequiométrico de poliisocianato. La principal diferencia entre los diferentes métodos de síntesis radica en la manera en la que se realiza la extensión de cadena y se consigue la viscosidad adecuada para realizar la dispersión. El polímero a dispersar se funcionaliza con grupos dispersantes/solubilizantes en agua que pueden ser introducidos en el prepolímero antes de la extensión de cadena o como parte del extendedor de cadena [22,52].

Para conseguir que el prepolímero de uretano tenga baja viscosidad se usa uno de los siguientes métodos [17]:

- El prepolímero de uretano posee bajo peso molecular, por lo que requiere una etapa de extensión de cadena en la etapa de dispersión para conseguir un elevado peso molecular (método de cetamina/cetazina y método del prepolímero).
- El prepolímero de uretano se disuelve en un disolvente que debe ser eliminado tras la formación de la dispersión acuosa (método de la acetona).
- El prepolímero de uretano se calienta para facilitar la dispersión en agua (método del fundido) [22].

Dependiendo del proceso usado, se obtiene distinta estructura de los poliuretanos. En el método de emulsión del prepolímero y del fundido, los poliuretanos o poliuretano-ureas son normalmente entrecruzados, mientras que los obtenidos con el método de la acetona no lo son. Esto es importante ya que la resistencia mecánica y la resistencia al agua de la película sólida de poliuretano dependen extraordinariamente del grado de entrecruzamiento. Por esta razón, se han propuesto diversos agentes de entrecruzamiento para dispersiones acuosas de poliuretano.

El método de la acetona y el de emulsión del prepolímero son los más utilizados en la actualidad. El método de la acetona es el más empleado en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano para su uso como adhesivos [24], y a continuación se describe de forma más detallada.

En la Figura 1.14 se muestra esquemáticamente el método de la acetona. Este procedimiento se caracteriza por la utilización de un disolvente orgánico en el que se disuelve el prepolímero antes de realizar la etapa de extensión de cadena. De esta manera, la extensión de cadena del prepolímero se lleva a cabo en disolución para evitar una viscosidad excesiva. El disolvente utilizado debe ser inerte, miscible con el agua y tener un punto de ebullición relativamente bajo (acetona, metil etil cetona (MEK), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidona (NMP)). El disolvente más utilizado es la acetona, por lo que comúnmente recibe el nombre de método de la acetona.

Tras la extensión de cadena, se adiciona agua a la disolución del poliuretano en acetona. El aumento de la cantidad de agua provoca la precipitación del poliuretano formándose la dispersión sin necesidad de agitar con elevada cizalla. El disolvente orgánico es después

eliminado por destilación. Se obtiene una dispersión acuosa de poliuretano de alto peso molecular exenta de disolventes orgánicos.

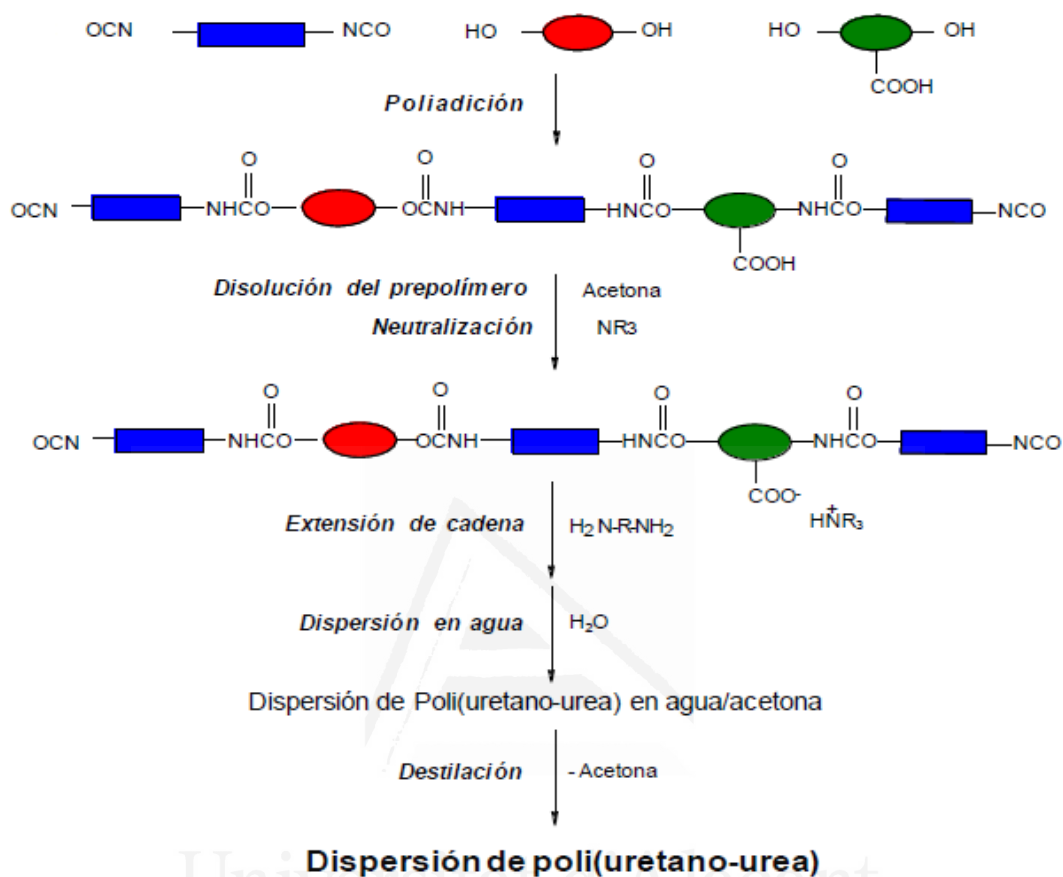


Figura 1.14. Etapas del proceso de síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano mediante el método de la acetona [17].

Este proceso es sencillo y muy reproducible, ya que la formación del polímero se lleva a cabo homogéneamente en disolución. Además, este procedimiento permite el reordenamiento de las macromoléculas durante la etapa de dispersión, lo que permite que los grupos iónicos se dispongan en la superficie de la partícula y no queden centros iónicos embebidos dentro de la misma. Sin embargo, este método está limitado por el hecho de que el polímero no está reticulado para que sea soluble en acetona, por lo que los poliuretanos resultantes no son muy resistentes a los disolventes. La necesidad de eliminar el disolvente es otra desventaja de este método, además de los relativamente bajos volúmenes de producción [12,13,50,53].

Durante la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano se han de considerar las diferentes posibilidades de reacción del grupo isocianato. El isocianato puede reaccionar con alcoholes, ácidos carboxílicos, agua, uretanos y ureas para generar distintos productos, algunos de los cuales se muestran en la Figura 1.15. En el proceso de síntesis de poliuretanos, la reacción más importante del grupo isocianato es la adición de alcoholes con formación del grupo uretano. Sin embargo, el agua residual de los reactivos o, en caso de que el prepolímero se disperse en agua, puede dar lugar a la reacción del grupo isocianato con la misma [4,36].

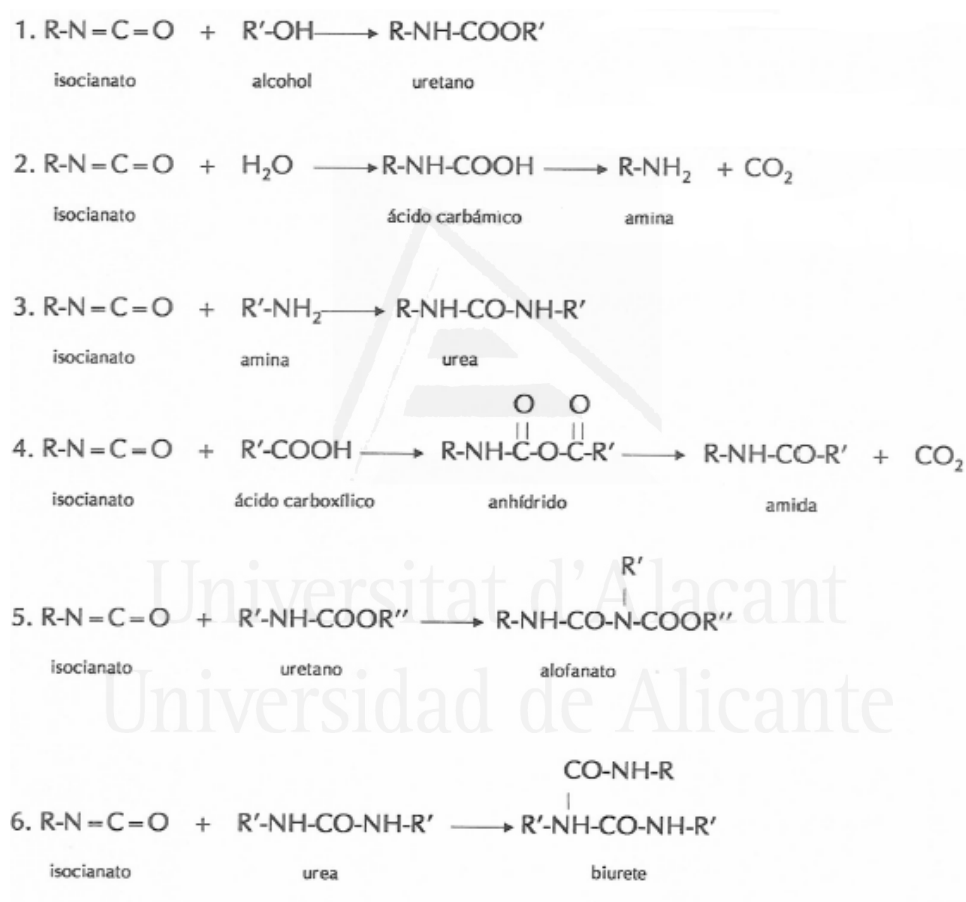


Figura 1.15. Reacciones del grupo isocianato [14].

Si el agua reacciona con el isocianato se forma ácido carbámico que, al ser inestable, se descompone en dióxido de carbono y amina, que es más reactiva que el alcohol con el grupo isocianato. Las aminas alifáticas y aminas primarias y secundarias son reactivos nucleófilos que reaccionan rápidamente con el grupo isocianato, dando lugar a grupos

urea. Un exceso de isocianato puede provocar la formación de biuret y alofanatos, ya que el átomo de nitrógeno de la urea posee un par de electrones libres que lo hace buen nucleófilo para permitir su reacción con moléculas de isocianato formando el grupo biurete; lo mismo sucede con el nitrógeno del grupo uretano que reacciona con el isocianato produciendo grupos alofanato. Estas reacciones se producen a temperaturas superiores a 100 °C y deben evitarse cuando se quieren obtener poliuretanos lineales termoplásticos. Es importante que se produzca la eliminación completa de la humedad durante la síntesis del prepolímero, ya que se puede formar urea por reacción de los grupos isocianato con el agua [36,54].

El grupo isocianato también puede reaccionar con ácidos carboxílicos produciendo un anhídrido inestable que se descompone dando una amida y dióxido de carbono. Los ácidos carboxílicos son generalmente menos reactivos con los isocianatos que los alcoholes y el agua. La baja reactividad del ácido carboxílico y su impedimento estérico permiten utilizar DMPA como reactivo en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano.

Una característica especial de los isocianatos es su capacidad para dimerizar o trimerizar (oligomerización). Los isocianatos de arilo dimerizan en presencia de catalizadores de fósforo mediante una adición con el $C\equiv N$ del grupo NCO, dando un dímero simétrico [36]. La trimerización se produce tanto en isocianatos alifáticos como en aromáticos. Los catalizadores que producen dimerización, como la trialquilfosfina, también son capaces de inducir trimerización, al igual que algunos ácidos, aminas y carboxilatos. El producto de la trimerización es un isocianurato trisustituido [4,36].

1.1.2.4. Formación de películas de poliuretano

A pesar de que las dispersiones acuosas de poliuretano poseen menores cantidades de disolvente que los adhesivos en base disolvente orgánico, éstas secan más lentamente. El aumento del contenido en sólidos es una manera de disminuir el tiempo de secado, principalmente sobre sustratos no porosos.

El proceso de eliminación del disolvente es crucial para la obtención de películas de poliuretano con buenas propiedades. El proceso de formación de la película sólida a partir de dispersiones acuosas poliméricas es mucho más difícil de controlar y es más crítico que en las disoluciones del polímero en disolventes orgánicos. Las dispersiones de

poliuretano forman las películas sólidas de poliuretano por un proceso de coalescencia en el cual las partículas o micelas individuales de polímero se unen conforme el agua se pierde durante el secado. Posteriormente, las partículas se deforman e interdifunden idealmente a escala molecular (Figura 1.16) [55]. El proceso de coalescencia depende, en gran medida, de parámetros como el tamaño de partícula o la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero, de manera que se favorece por una disminución en el tamaño de partícula, un descenso en la T_g del polímero, un incremento de la temperatura, la adición de co-disolventes, la ausencia de entrecruzamientos y el aumento de la energía superficial. Por otra parte, el proceso de formación de películas sólidas a partir de disoluciones poliméricas (acuosas y no acuosas) es mucho menos crítico, ya que la formación de la película tiene lugar a temperatura ambiente, sin que la T_g del polímero tenga gran influencia, debido a que la interpenetración molecular se produce antes de que tenga lugar la eliminación del disolvente [45].

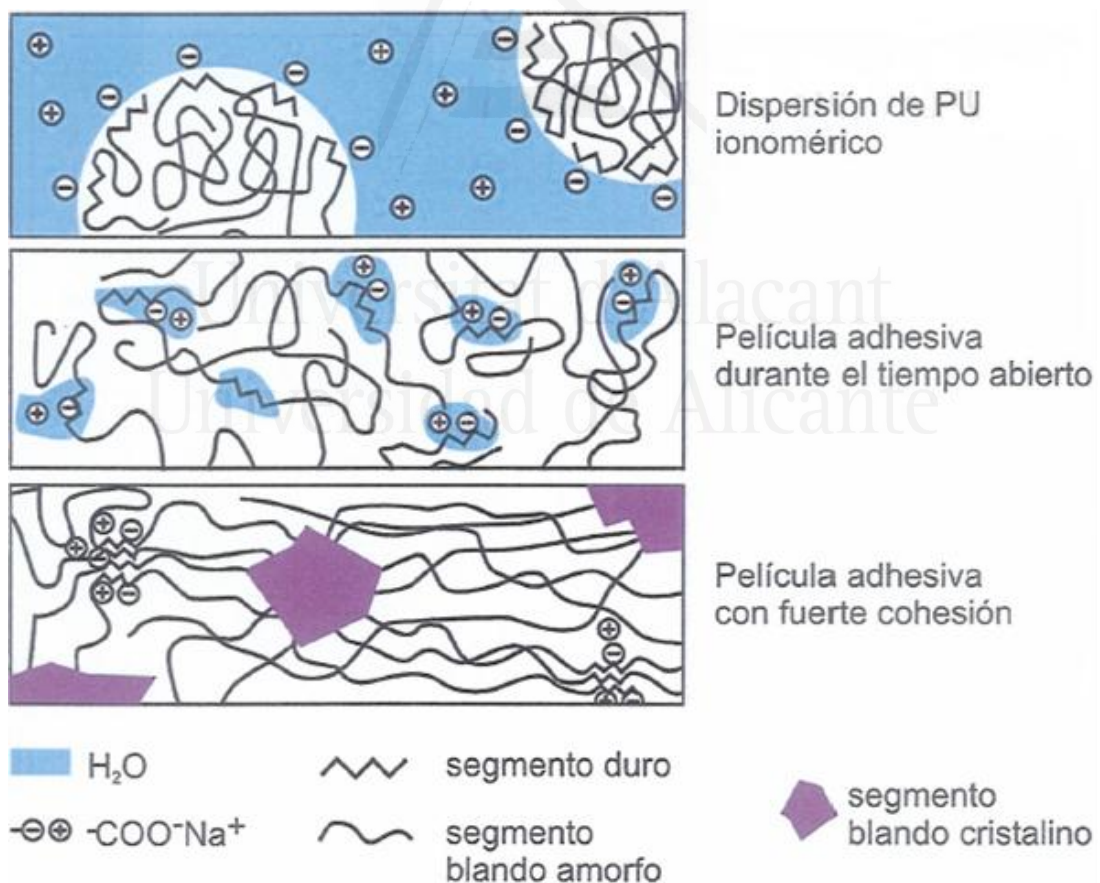


Figura 1.16. Cambios morfológicos producidos en las dispersiones de poliuretano durante el proceso de formación de películas sólidas de poliuretano [14].

Durante el proceso de coalescencia o formación de la película sólida, el poliéster en las micelas de las partículas de poliuretano cristaliza para producir una película homogénea físicamente entrecruzada, que alcanza un estado final de menor movilidad. Distintos parámetros pueden influir en la movilidad del polímero y, por tanto, afectar al proceso de formación de la película. A continuación se citan algunos de ellos:

- En dispersión acuosa, la formación de cristales de poliéster está desfavorecida por impedimento estérico.
- La adición de resinas a una dispersión acuosa de poliuretano retrasa la pérdida de movilidad debido a que la resina ralentiza la cristalización del polímero durante la formación de la película. La incorporación de resinas aumenta el tiempo abierto (tiempo de auto-cohesión) de la película sólida.
- La presencia de agua también afecta a la movilidad del polímero y, por tanto, a la formación de la película sólida. En poliuretanos ionoméricos, la estructura en dominios está estabilizada por enlaces de hidrógeno y reforzada por interacciones coulombicas entre grupos iónicos. La presencia de pequeñas cantidades de agua residuales en la película sólida actúa como plastificante debido a que interacciona con los grupos polares en el poliuretano (uretano, éster, urea, carboxilato) impidiendo la formación de la estructura en dominios característica de los poliuretanos. Como consecuencia, esta estructura sólo se completa cuando el agua se ha eliminado completamente, lo que ocurre después de varios días a temperatura ambiente.

1.1.2.5. Estructura de las películas de poliuretano ionoméricas

La configuración de un elastómero de poliuretano corresponde a una estructura primaria segmentada de copolímeros en bloque $(AB)_n$ constituida por segmentos blandos y duros (Figura 1.17). Los segmentos blandos corresponden al polioli (poliéter o poliéster), son flexibles, apolares, y poseen peso molecular relativamente alto, mientras que los dominios duros presentan una estructura rígida constituida por unidades de oligoureano u oligourea formadas a partir de la reacción entre el grupo isocianato y un diol o diamina de cadena corta, o agua [21].

Los segmentos blandos y duros no sólo difieren en dureza y flexibilidad sino también en polaridad, compatibilidad y grado de interacción [21]. Así, existe una incompatibilidad

entre los segmentos duros y los segmentos blandos, lo que genera una separación de fases (segregación).

Dependiendo de la naturaleza química y la longitud de los segmentos duros (estructura primaria) y del grado de segregación, se forman zonas próximas tridimensionales organizadas a través de espaciamiento paralelo en la dirección diagonal a la cadena (estructura secundaria). Esta estructura se caracteriza principalmente por la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos uretano adyacentes. Otra característica importante es la interacción electrón- π entre grupos aromáticos adyacentes de los isocianatos aromáticos simétricos [56].

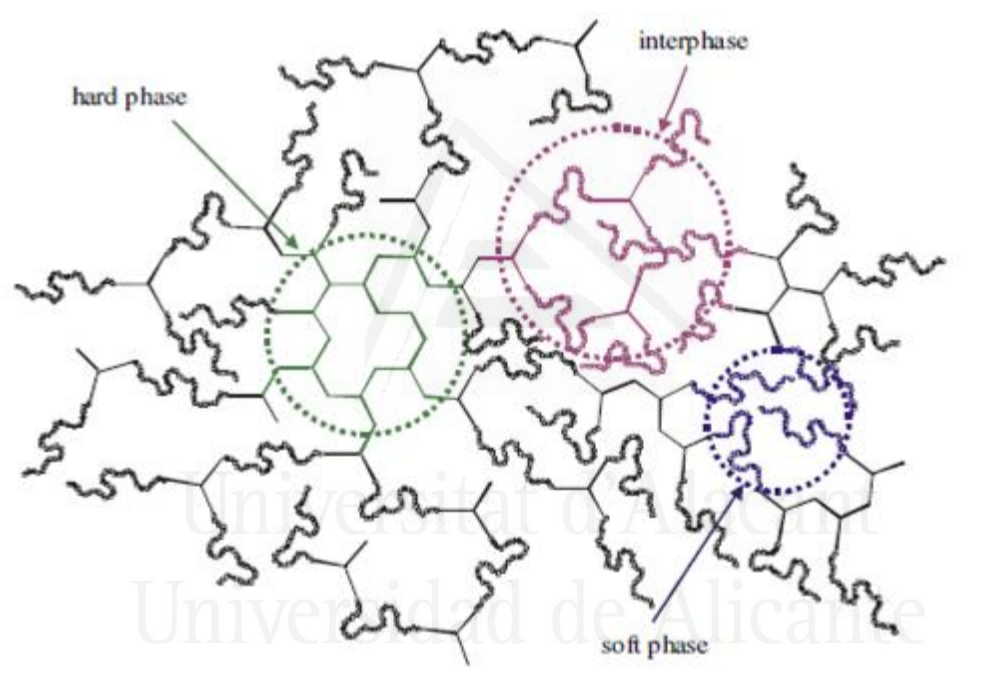


Figura 1.17. Estructura segmentada de un poliuretano termoplástico [57].

La matriz de segmentos blandos flexibles confiere una alta deformabilidad al poliuretano. Por el contrario, los segmentos duros confieren propiedades mecánicas debido a la creación de enlaces de hidrógeno. Los segmentos duros, que actúan como sitios de entrecruzamiento físico, están unidos covalentemente a los segmentos blandos e inhiben el flujo plástico de las cadenas, confiriéndole propiedades elastoméricas [21,56].

Las propiedades de los poliuretanos segmentados dependen extraordinariamente del grado de separación de fases. El grado de segregación entre los segmentos duros y

blandos depende de las interacciones (afinidad) entre los segmentos duros entre sí y/o con los segmentos blandos. La segregación, por tanto, es menos pronunciada en poliéster-uretanos que en poliéter-uretanos y es más pronunciada en polibutadieno-uretanos. La afinidad entre los segmentos duros también depende, de gran manera, de la simetría del diisocianato o del extendedor de cadena. La estructura de los segmentos afecta a la simetría y, por tanto, a la formación de estructuras organizadas [56].

Los ionómeros de poliuretano segmentado contienen además de las cadenas de poliéter o poliéster de relativamente baja polaridad y los grupos uretano y urea (ambos polares y capaces de proporcionar interacciones inter-catenarias mediante enlaces de hidrógeno), una pequeña cantidad de grupos iónicos. Todos estos grupos pueden, en diferente grado, interaccionar entre sí. De esta manera, en estado sólido, los sitios iónicos tienden a unirse y formar agregados que actúan como sitios de entrecruzamiento, pero pueden también unirse a segmentos hidrófobos por enlaces de hidrógeno [21]. De esta manera, además de las interacciones habituales entre segmentos duros y segmentos blandos en los poliuretanos, puede tener lugar otro tipo de interacciones debidas a la presencia de grupos iónicos dentro de la cadena polimérica, incluyendo las interacciones ión-ión, enlace de hidrógeno-ión y dipolo-ión [21,56]. En la Figura 1.18 se muestra la estructura típica de un poliuretano ionomérico, en la que se observa la formación de dominios duros y blandos y la agregación de los grupos iónicos [58].

La estructura molecular responsable de las propiedades de los ionómeros depende de diferentes parámetros y es difícil de predecir debido a las diferentes posibilidades de interacción [21,56]. Las propiedades de los poliuretanos ionoméricos dependen de manera importante de si los sitios iónicos se encuentran en los segmentos duros o en los blandos [21,59]. Generalmente, los sitios iónicos en los segmentos duros incrementan la incompatibilidad entre segmentos duros y blandos, aumentando la segregación y la cohesión entre los dominios duros. Así la ionización de un poliuretano poco o no segmentado puede producir una fuerte interacción entre estos grupos iónicos que favorece la segregación. Sin embargo, en un poliuretano con segregación o separación pronunciada, el efecto de los sitios iónicos puede, al menos parcialmente, destruir los segmentos altamente ordenados, disminuyendo así la segregación debido a la creación de interacciones entre el grupo uretano y el ión. Así, un incremento en el número de sitios iónicos puede causar un nuevo reordenamiento en la estructura del poliuretano [21,56].

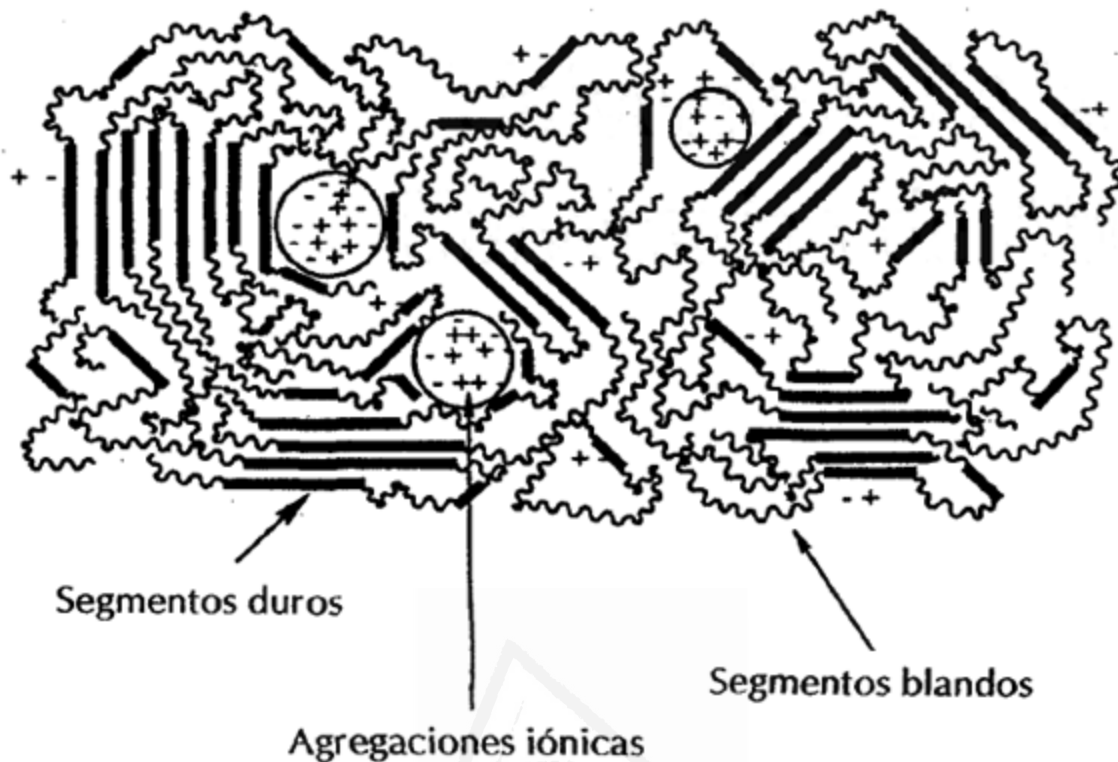


Figura 1.18. Representación esquemática de la estructura de un poliuretano ionomérico [58].

1.1.3. Aplicaciones de los poliuretanos

Los poliuretanos encuentran un amplio campo de aplicación gracias a sus adecuadas propiedades mecánicas, tanto estáticas como dinámicas, a sus propiedades acústicas, ópticas, eléctricas, a su resistencia a la corrosión, resistencia química y a la forma de interactuar en procesos biológicos [1]. Por ello, se emplean como aislantes (industria de la construcción, neveras y congeladores, recubrimientos de cables), muebles, adhesivos (calzado y automóviles entre otros), recubrimientos, textil, construcción de piezas de ingeniería, materiales elastoméricos, masillas, barnices, sellantes, materiales biomédicos y electrónica.

Los poliuretanos lineales se utilizan como productos intermedios en la producción de materiales estructurales elastoméricos y de una gran variedad de recubrimientos protectores. La aplicabilidad en estos campos se controla normalmente mediante diferentes propiedades físico-químicas que modifican el rendimiento del material obtenido. Las propiedades mecánicas estáticas y dinámicas son las más importantes

para estas aplicaciones. Además, las propiedades finales pueden afectarse por el método utilizado en el tratamiento final del producto como en el caso de la producción de fibras.

Se utilizan poliuretanos como materiales altamente especializados en el campo biomédico gracias a la combinación de buenas propiedades mecánicas y su alta estabilidad hidrolítica, además de ser inertes biológicamente. Son utilizados para producir endoprótesis (diminuto tubo que mantiene permeable una arteria que se ha obstruido), válvulas cardiacas o membranas regenerativas para órganos internos dañados, ya que no inducen ninguna inflamación en los tejidos, no se deterioran por los fluidos del cuerpo y los componentes de la sangre no se depositan sobre ellos [60,61]. Estos poliuretanos son inertes en contacto con los organismos vivos, siendo idóneos para implantes médicos [62,63]. Además, al poder controlar la proporción hidrófila e hidrófoba en los poliuretanos se puede evitar la adherencia de células sanguíneas [60,61,64].

En cuanto a las dispersiones acuosas de poliuretano, éstas han sustituido a las anteriores disoluciones orgánicas de poliuretano en recubrimientos y adhesivos [65]. Encuentran aplicación en recubrimientos para sustratos flexibles (textil, caucho, vinilo, papel, cuero), recubrimientos para acabados (maquinaria, metales, plásticos), y recubrimientos para madera (muebles, suelos, paneles, sellantes). También, empleando dispersiones acuosas de poliuretano, se pueden obtener fibras textiles microporosas que son permeables al aire y al vapor de agua, pero impermeables al agua. Las dispersiones acuosas de poliuretano se utilizan como recubrimientos sustitutos de cuero, y también para aumentar la resistencia a los esfuerzos y a productos químicos de limpieza, disolventes y detergentes en prendas textiles [66,67]. También se usan para recubrir fibras de papel para aumentar su resistencia al esfuerzo y reducir la tendencia de la tinta a penetrar [67]. Al utilizarse como recubrimientos de madera, los poliuretanos proporcionan alto brillo, y buena resistencia a la abrasión y a la mayoría de productos de limpieza.

Las dispersiones de poliuretano se han utilizado como adhesivos en una gran variedad de sustratos poliméricos. Los poliuretanos ionoméricos muestran buena adhesión a superficies de caucho natural y sintético, y se utilizan en la industria del calzado [67,68].

Las dispersiones de poliuretano también tienen aplicación como barnices ecológicos sobre metales, cerámica, vidrio y madera [25,69,70] o como acabados de vidrio repelentes de agua [71].

Combinando emulsiones de poliuretanos ionoméricos con emulsiones de otros polímeros, como poli(vinil alcohol) o poli(vinil acetato), se pueden producir redes poliméricas tridimensionales con adhesión superior a metales y con resistencia al agua mejorada [72,73].

1.2. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

Una de las metodologías más comunes para el diseño de experimentos y tratamiento de datos es la conocida como OVAT (One Variable At a Time) [74]. Este método es el más intuitivo y consiste en modificar tan sólo una variable (o factor) cada vez mientras el resto de variables (o factores) del experimento permanecen fijas. Para que esta aproximación tenga éxito y se obtengan resultados útiles es necesario poseer experiencia, tener intuición, tener suerte y adivinar qué variables (o factores) son importantes en el fenómeno estudiado. Además, este tipo de experimentación exige una gran cantidad de recursos para obtener una cantidad muy limitada de información sobre el fenómeno o el proceso. La metodología OVAT es frecuentemente ineficiente, poco fiable, requiere demasiado tiempo y puede dar falsos óptimos como resultado.

Por el contrario, el diseño de experimentos, denominado normalmente como DoE (Design of Experiments), engloba el proceso de planear, diseñar y analizar el experimento para obtener conclusiones válidas y objetivas de manera efectiva y eficiente. Para ello, esta metodología integra potentes métodos estadísticos para respaldar los resultados con significación estadística.

El diseño de experimentos o DoE (Design of Experiments) fue desarrollado a principios de los 1920s por Sir Ronald Fisher en la Rothamsted Agricultural Field Research Station en Londres, Inglaterra [74,75]. Sus experimentos iniciales estaban dirigidos a la determinación del efecto de varios fertilizantes en diferentes parcelas de tierra. La condición final del cultivo no dependía únicamente del fertilizante sino también de otros factores (condiciones del subsuelo, contenido de humedad del suelo, etc.) relacionados con las parcelas de tierra. Fisher utilizó DoE pudiendo diferenciar el efecto del fertilizante y el efecto del resto de factores. De esta forma, incorporó de manera sistemática los principios estadísticos en el diseño de las investigaciones experimentales, incluyendo el concepto de diseño factorial y el análisis de varianza (ANOVA, Analysis of Variance). Desde entonces, el uso del DoE se ha extendido ampliamente y ha sido aceptado y aplicado en biología y agricultura, así como en procesos industriales.

El diseño factorial de experimentos utiliza el análisis de la varianza (ANOVA) para determinar si un factor (o interacción entre factores) es significativo o no. El análisis de la varianza consiste en describir una serie de observaciones de un experimento mediante un modelo matemático. Posteriormente, el objetivo es probar la hipótesis apropiada acerca de determinados términos del modelo y estimarlos para comprobar si se cumple la hipótesis [76]. Para factores a dos niveles, el modelo de regresión tiene la forma de la Ecuación 1.1 [77].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \dots + \varepsilon \quad (1.1)$$

donde:

y \equiv valor de la variable respuesta.

β_0 \equiv valor medio de la variable respuesta en los experimentos.

$\beta_1, \beta_2 \dots$ \equiv coeficientes de regresión.

β_{12} \equiv coeficientes de regresión para la interacción de los factores 1 y 2.

x_1 \equiv valor del factor 1.

ε \equiv error aleatorio que incorpora las fuentes de variabilidad del experimento aleatorias como las mediciones, la variabilidad que surge de factores no controlados, etc.

Se supone que los errores del modelo (ε) son variables aleatorias que siguen una distribución normal e independiente con media cero y varianza σ^2 [76]. Por tanto, si ningún factor fuera significativo, el valor de la variable respuesta (y) sería el mismo (β_0) independientemente de los valores fijados para los factores. Esa es la hipótesis que se realiza, la hipótesis nula, en la que todos los coeficientes de regresión son 0.

Para realizar la comprobación de la hipótesis nula se utiliza el estadístico de prueba F. Este estadístico se determina mediante la Ecuación 1.2.

$$F_0 = \frac{MS_F}{MS_E} \quad (1.2)$$

donde MS_F corresponde a los cuadrados medios debido a cada factor o interacción y MS_E es el cuadrado medio debido a los errores aleatorios. Para cada factor o interacción se

obtiene un valor de F . Estos valores se pueden obtener porque es posible descomponer en varios términos el sumatorio cuadrático del error total que suma las diferencias de cada valor con el valor medio. Se puede descomponer en un término que representa los errores debidos a cada factor e interacción (de donde se obtiene MS_F) y un término que representa los errores aleatorios (MS_E). Si F_0 es pequeña, no existe diferencia significativa entre MS_F y MS_E y por tanto el factor o interacción analizada no es significativo. Si F_0 es un valor elevado, entonces es significativo. El valor de F crítico para que un factor o interacción sea significativo se obtiene a partir de la distribución F fijando un valor de significación. Una forma de conocer si F_0 es suficientemente elevado o no es calcular el valor estadístico p , que se puede obtener a partir del estadístico de prueba F . El valor p es la probabilidad en tanto por 1 de obtener el valor del efecto que se obtiene o uno mayor si el factor al que se refiere se supone no significativo. Si este valor es inferior al nivel de significación, en esta tesis doctoral es 0.10, el factor es significativo.

Una de las grandes ventajas del DoE consiste en que no solamente es capaz de diferenciar los efectos de cada uno de los factores, sino que también es capaz de detectar las interacciones entre factores. Las interacciones ocurren cuando el efecto de un factor depende del nivel de otro factor. En otras palabras, el efecto de un factor en la respuesta es distinto a distintos niveles del otro factor. Para poder estudiar las interacciones entre los factores es necesario variar todos los factores simultáneamente entre ensayos.

Los diseños factoriales más utilizados son el diseño factorial completo (Full Factorial Design, FFD) y el diseño factorial fraccional o screening (S).

El diseño factorial completo (FFD) consiste en realizar el mínimo número de ensayos de manera que aparezcan todas las combinaciones posibles de niveles para todos los factores. Por ejemplo, el número total de ensayos requerido para estudiar k factores a 2 niveles es 2^k . El diseño factorial completo 2^k es particularmente útil en las primeras etapas del trabajo experimental, especialmente cuando el número de factores es menor o igual a 4. Una de las suposiciones que se realizan al trabajar con factores a 2 niveles es que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango de valores elegido para el factor.

A partir de un diseño factorial completo se puede realizar un análisis estadístico completo de los resultados. No obstante, en algunos experimentos, el número de factores potencialmente significativos es alto siendo necesario llevar a cabo un gran número de ensayos o emplear demasiado tiempo para cubrir todas las combinaciones posibles de

niveles de los factores. Para estos casos se utilizan los diseños factoriales fraccionales o screenings (S) para identificar los factores realmente significativos en el proceso.

Los diseños factoriales fraccionados o screenings (S) proporcionan una vía efectiva para evaluar una gran cantidad de factores empleando un número mínimo de ensayos, minimizando así recursos. El objetivo de los diseños factoriales fraccionados o screening es identificar y separar los factores que requieren un estudio más profundo para conocer si son realmente significativos. No obstante, este tipo de diseños tienen sus limitaciones. Al reducirse el número de experimentos con respecto a un diseño factorial completo se produce el efecto de “confusión” (*confounding*) por el cual el efecto mostrado para un determinado factor puede estar confundido con el efecto de otro factor estudiado [78]. El efecto de *confounding* es mayor cuanto más se reduce el número de experimentos con respecto al diseño factorial completo equivalente. Otra limitación de este tipo de diseños es la imposibilidad de analizar interacciones entre factores.

Cuando se realiza un *screening* (S) no se pretenden investigar las interacciones entre factores sino estudiar el mayor número de factores posibles empleando el menor número de ensayos para identificar aquellos que necesitan ser estudiados en mayor profundidad.

1.3. ESTADO DEL ARTE

En la etapa de adición de agua durante el proceso de síntesis de las dispersiones de poliuretano se producen cambios determinantes para las propiedades finales tanto de las propias dispersiones como de las películas sólidas obtenidas a partir de ellas. No sólo son importantes los factores experimentales durante la etapa de adición de agua (temperatura, caudal de agua, cantidad de agua añadida, velocidad de agitación) sino también factores que se fijan durante la síntesis del polímero de poliuretano (cantidad de emulsionante interno, cantidad de contraión, cantidad de acetona), los cuales también influyen de manera importante durante la etapa de adición de agua.

La estabilidad de la dispersión de poliuretano está influenciada en gran medida por lo acontecido en la etapa de adición de agua. La obtención de una dispersión de poliuretano estable, en la que no sedimenten partículas, en la que no aparezcan capas de distinta concentración o no se forme un gel, depende en gran medida de dicha etapa.

Por las razones expuestas anteriormente, se inicia este apartado introduciendo el estado del arte referente a la etapa de adición de agua en el proceso de síntesis de las

dispersiones de poliuretano y repasando las propuestas planteadas en la literatura sobre la estabilidad de las dispersiones de poliuretano. La revisión del estado del arte termina recopilando la información existente en la literatura sobre el efecto que ejercen los factores más influyentes de la síntesis de las dispersiones acuosas en sus propiedades y las de las películas sólidas obtenidas a partir de ellas. Se diferencia entre los trabajos que estudian aisladamente cada factor y los escasos trabajos que estudian la influencia de varios factores simultáneamente.

1.3.1. Cambio estructural del polímero en la etapa de adición de agua

En el método de la acetona, las partículas de la dispersión de poliuretano se forman en la etapa de adición de agua [79]. Al añadir agua, el polímero de poliuretano solubilizado en acetona, se transfiere desde la fase orgánica a la acuosa. Una vez que se produce el cambio de fase de las partículas, la concentración iónica de cada partícula y el número de partículas se fija [80]. Posteriormente, si se continúa añadiendo agua, se diluyen las partículas.

Cuando la adición de agua se produce en presencia de un disolvente orgánico, como sucede en el método de la acetona, los tamaños de partícula suelen ser mayores y la estabilidad menor que cuando se usan otros métodos [81]. No obstante, el método de la acetona es el que más se utiliza para obtener dispersiones de poliuretano para su uso en adhesivos y recubrimientos, porque permite realizar la extensión de cadena anteriormente a la adición de agua, generando partículas de mayor peso molecular [82].

Aunque se han descrito a grandes rasgos los cambios que se producen en la etapa de adición de agua, los mecanismos que tienen lugar durante esos cambios no se han consensuado en la literatura. A continuación se describen las teorías o mecanismos que se han planteado anteriormente.

1.3.1.1. Mecanismo planteado por Dieterich y colaboradores

En la transferencia de las cadenas de poliuretano de la fase orgánica a la acuosa se pueden producir dos mecanismos, dependiendo del contenido iónico [83]: 1) "Precipitación por inversión" (más de 70 miliequivalentes de grupos iónicos/100g de

polímero); 2) “inversión de fases” (entre 5 y 70 miliequivalentes de grupos iónicos/100g de polímero).

Mecanismo de precipitación por inversión

En la precipitación por inversión, la transición entre la solución orgánica y la acuosa es continua e implica etapas de solvatación de los grupos iónicos, pérdida de solvatación de los grupos hidrófobos y asociación de los mismos, finalizando con la precipitación de las partículas [83]. La adición de agua conduce en primer lugar a la precipitación de los componentes hidrófobos del polímero, para su posterior estabilización a través de los grupos iónicos. Estas etapas se gobiernan por la magnitud y tipo de fuerzas de interacción entre cadenas distintas y entre la misma cadena que son, típicamente, fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno, e interacciones hidrofóbicas [83].

Los ionómeros de poliuretano contienen segmentos flexibles de baja polaridad y grupos uretano que son polares y capaces de interactuar mediante enlaces de hidrógeno [83-87]. Los grupos iónicos en los poliuretanos de una misma cadena tienden a interactuar unos con otros y agregarse, lo que se dificulta por estar unidos a segmentos hidrófobos [84]. Además, entre los segmentos duros existen varios niveles de ordenación [88-90]. Durante la adición de agua, ésta se difunde con más facilidad en los segmentos duros con estructuras menos ordenadas [91,92]. Algunos autores afirman que además de producirse enlaces de hidrógeno entre los grupos uretano y urea, también intervienen las interacciones entre grupos carbonato, cuando se usa policarbonato diol en la síntesis del poliuretano [93-95]. Todos estos grupos son capaces de formar enlaces de hidrógeno. Los grupos -NH de los grupos uretano y urea actúan como donadores de protones, mientras que los aceptores pueden ser átomos de oxígeno de los grupos C=O en los uretanos o en los carbonatos.

La Figura 1.19 muestra la configuración de las cadenas de polímero en el disolvente orgánico antes de producirse la adición de agua [83,96].

La asociación de las cadenas poliméricas mediante los grupos iónicos se produce cuando no se encuentran solvatadas por el disolvente orgánico, ya que únicamente los segmentos blandos hidrófobos están solvatados. Para evitar la asociación de cadenas poliméricas cuando están disueltas en el solvente orgánico, es necesario añadir suficiente cantidad de agua para que también se solvaten los grupos hidrófilos iónicos [83], lo que produce una disminución inicial de viscosidad.

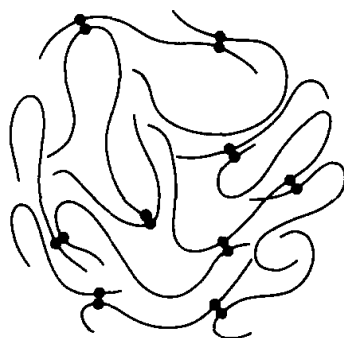


Figura 1.19. Ionómero de poliuretano en solución orgánica. Asociación de los centros iónicos. (•) \equiv centro iónico [96].

Los enlaces de hidrógeno son los responsables de que las películas sólidas de poliuretano obtenidas a partir de dispersiones tengan propiedades de alta resistencia mecánica y pronunciado carácter elastomérico [83]. No obstante, no sólo son importantes los enlaces de hidrógeno entre los segmentos duros hidrófilos, sino que también lo son los enlaces de hidrógeno que se forman en el interior de las partículas, entre los segmentos blandos hidrófobos, ya que las propiedades de las películas sólidas también se afectan por la naturaleza y longitud de los residuos hidrófobos.

Mecanismo de inversión de fases

En términos generales se denomina inversión de fases al fenómeno que ocurre cuando una emulsión agitada de, por ejemplo, gotas de aceite en agua, cambia su morfología y se transforma en una emulsión de gotas de agua en aceite o viceversa [79,81]. En la síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano, este tipo de mecanismo solamente ocurre si el disolvente orgánico es parcialmente soluble en agua (no es el caso de la acetona que es totalmente soluble en agua).

Según este mecanismo, en primer lugar se produce una emulsión de agua en la mezcla disolvente-polímero, donde la fase continua es la orgánica y la acuosa es la fase dispersa. Al incrementar el contenido en agua aumenta la viscosidad hasta que se produce la inversión de fases en la que la fase continua es la acuosa y la fase dispersa es la orgánica, reduciéndose la viscosidad. El agua penetra desde los grupos iónicos en el interior del polímero generando un cambio de estructura que conlleva la división del polímero en partículas esféricas rodeadas de agua (micelas). Los segmentos hidrófobos se sitúan en el interior de las partículas, mientras los grupos iónicos se sitúan en la superficie.

1.3.1.2. Mecanismo planteado por Chen y colaboradores

Chen y colaboradores [97,98] no distinguen dos tipos de mecanismos en función del contenido iónico (precipitación por inversión e inversión de fases) en la etapa de adición de agua a las disoluciones de poliuretano en disolvente orgánico, sino que considera un único mecanismo de formación de partículas cuyo grado de consecución depende de la temperatura a la que se realiza la adición de agua y del contenido iónico [97,98]. Además, tiene en cuenta la agregación de los segmentos duros cuando el polímero se encuentra en la fase orgánica, afectándose de esta forma el grado de formación de partículas.

La mayoría de los trabajos en la literatura consideran que el mecanismo que tiene lugar al añadir agua a disoluciones de poliuretano en disolventes orgánicos, consiste en 3 pasos consecutivos, independientemente de las teorías que propongan para explicar dicho mecanismo [79,81,83,88,96-103]. Para Chen y colaboradores, inicialmente, a medida que el agua se añade a 20 °C a la disolución orgánica de ionómero, se absorbe por los aniones hidrófilos situados en la superficie de los segmentos duros disociando los entrecruzamientos microiónicos y provocando la separación de cadenas vecinas y de agregados (Figura 1.20a) [88,97,98]. Cada entrecruzamiento microiónico que se ha formado anteriormente a la adición de agua en la fase orgánica, es un agregado formado por segmentos iónicos no solvatados unidos por fuerzas de Coulomb. En este primer paso se produce un descenso de la viscosidad debido a que los grupos iónicos de la superficie de los entrelazamientos de los segmentos duros se disocian. Durante esta etapa, las soluciones son siempre transparentes, indicando que el tamaño de los agregados de los segmentos duros es menor que el de la longitud de onda de la luz visible (<0.6 μm).

Conforme se añade más agua, ésta comienza a entrar en el interior de los entrecruzamientos microiónicos de los segmentos duros más desordenados – etapa IIa - (Figura 1.20b). Los segmentos hidrófobos (segmentos blandos) pierden su dominio de solvatación y se unen para formar agregados hidrófobos alineados, los cuales se convierten en fases dispersas. La solución pasa a ser turbia y se hace aún más turbia conforme se añade más agua. La viscosidad aumenta ligeramente debido al aumento de agregados hidrófobos y pasa por un máximo relativo. Este máximo indica que se ha completado la disociación de los dominios duros más desordenados acompañada por la asociación de los segmentos hidrófobos. Al continuar la adición de agua disminuye la viscosidad.

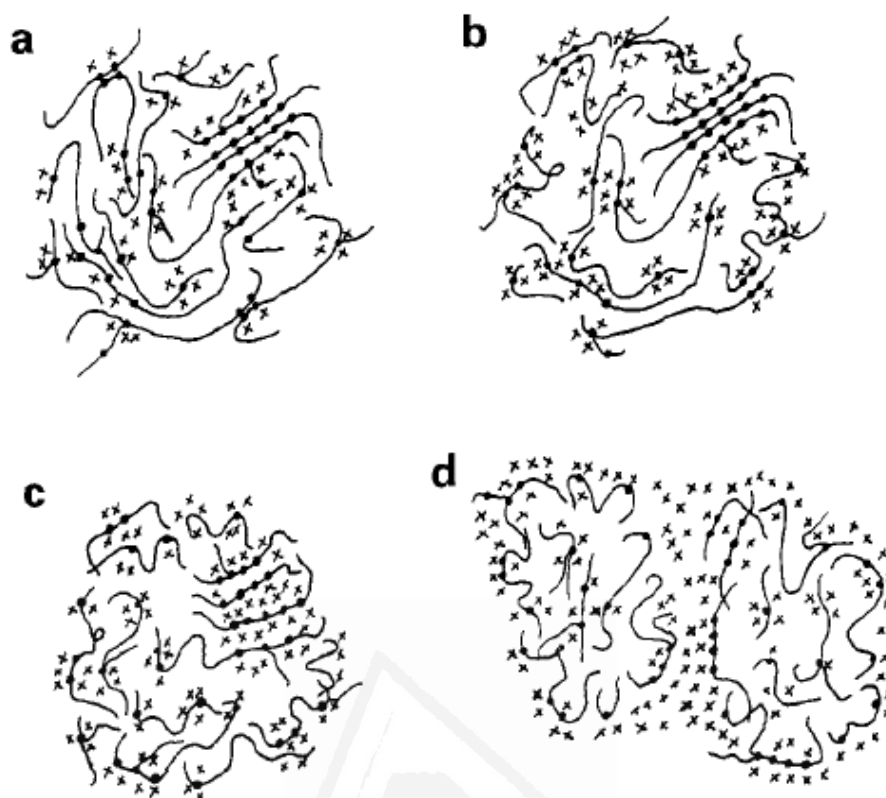


Figura 1.20. Representación esquemática de la secuencia de emulsificación e inversión de fases. (---) segmentos duros ionizados (con contraiones); (----) segmentos blandos; x moléculas de agua; las moléculas de disolvente orgánico no se muestran. Los agregados (o entrelazamientos microiónicos de segmentos duros) constituidos por segmentos duros alineados generan menos dominios de segmentos duros, mientras que los agregados constituidos por segmentos duros no alineados muestran mayor número de dominios duros desordenados. **(a)** etapa I, **(b)** etapa IIa, **(c)** etapa IIb, **(d)** etapa III [98].

Al seguir añadiendo agua, se alcanza la etapa IIb en la que la viscosidad aumenta pronunciadamente hasta un máximo absoluto debido a la disociación de los entrelazamientos iónicos de los segmentos duros más ordenados acompañado por un aumento en la asociación de los segmentos hidrófobos (Figura 1.20c). La entrada de agua dentro de los entrelazamientos microiónicos de segmentos duros más ordenados es más difícil que en los dominios duros más desordenados de la etapa IIa.

El agua entra más fácilmente dentro de los entrelazamientos microiónicos de los segmentos duros más ordenados al aumentar el contenido iónico y la temperatura durante la etapa de adición de agua. Los enlaces de hidrógeno entre los grupos de uretano comienzan a disociarse aproximadamente entre 40 y 60 °C [97,104]. A 60 °C la mayoría de los enlaces de hidrógeno en los dominios duros más ordenados se disocian, permitiendo la entrada de más agua.

En el momento que la viscosidad cae pronunciadamente se alcanza la etapa III y la inversión de fases es completa. Los aglomerados se reestructuran para formar microesferas, existiendo una fase continua acuosa y una fase de polímero dispersa (Figura 1.20d). La mayoría de los grupos iónicos de las cadenas poliméricas están situadas en la superficie de la partícula al completarse la adición de agua. Por tanto, la adición de agua cambia la configuración del empaquetamiento de los segmentos duros. Esta disposición espacial de las partículas de poliuretano en una dispersión ha sido corroborada por numerosos autores [25,83,97,98,103,105-108].

1.3.1.3. Mecanismo planteado por Sardon y colaboradores

Sardon y colaboradores proporcionan una explicación de la variación de la viscosidad durante el transcurso de la etapa de adición de agua. Considera que al añadir agua durante la síntesis de las dispersiones de poliuretano, se siguen 3 pasos consecutivos [79,81,99]. Inicialmente, al añadir las primeras gotas de agua, el poliuretano es soluble en la mezcla acetona-agua y, por lo tanto, la viscosidad se reduce ligeramente. Sin embargo, al seguir añadiendo agua, en un segundo paso se generan las partículas de poliuretano, lo que hace aumentar la viscosidad de manera pronunciada hasta alcanzar un valor máximo, cuyo valor disminuye al aumentar la temperatura durante el proceso de adición del agua, ya que la solubilidad del poliuretano en la mezcla acetona-agua aumenta al hacerlo la temperatura [99]. Tras alcanzar el valor máximo, en el tercer paso, la viscosidad disminuye de nuevo al añadir más agua porque se diluye la dispersión y no se forman nuevas partículas.

En algunos casos, el segundo paso no se completa porque los centros iónicos no son capaces de absorber más agua y las cadenas poliméricas no se reestructuran en partículas, formándose una segunda fase continua de agua [79,81].

1.3.2. Estabilidad de las dispersiones de poliuretano

Una emulsión es estable cuando las gotitas (fase discontinua) persisten uniformemente en el medio líquido (fase continua). La emulsión se vuelve inestable cuando se produce la difusión conjunta de gotitas para formar una única gota más grande, que conduce a la reducción del área superficial total (coalescencia) o a la formación de agregados de partículas (floculación) [82,109-112].

En las dispersiones acuosas de poliuretano, la dispersión ionomérica se estabiliza mediante la formación de una doble capa eléctrica [113]. La doble capa eléctrica es la configuración que adoptan las partículas en la dispersión [83,96,106,113-118] en la que los grupos iónicos unidos químicamente a la estructura del poliuretano permanecen fijos en la superficie de la partícula, estando disueltos en la fase acuosa. Los contraiones añadidos a la disolución orgánica con anterioridad a la adición de agua migran a la fase acuosa tras realizar dicha adición, siendo atraídos por los iones superficiales de las partículas de poliuretano [103]. Por tanto, las cadenas hidrófilas de poliuretano se conforman como partículas con un corazón hidrófobo y una capa límite hidrófila. Esta capa hidrófila es la capa límite en el interior de las partículas. La capa exterior es la capa de contraiones que se encuentra alrededor del límite de la capa interior creando una doble capa eléctrica. La repulsión debida a las fuerzas de Coulomb entre estas partículas coloidales es la responsable de la estabilidad de la dispersión [106,113,114,116].

El tamaño de las partículas afecta la estabilidad de las dispersiones acuosas de poliuretano [79,102,103,119,120]. Para dispersiones con un tamaño medio de partícula relativamente grande (> 1000 nm), las dispersiones son generalmente inestables al facilitarse la sedimentación. En cambio, tamaños medios de partícula pequeños (< 200 nm) producen dispersiones estables con alta energía superficial que generan películas sólidas adecuadas.

No obstante, otros autores [99] aseguran que la obtención de dispersiones con bajo tamaño medio de partícula no significa necesariamente que la dispersión sea estable. Para que una dispersión de poliuretano sea estable, debe poseer pequeño tamaño de partícula, distribución estrecha de tamaños de partícula, y poseer regiones hidrófobas compactas [121]. Según Dieterich, la distribución de tamaños de partícula es generalmente estrecha en las dispersiones preparadas mediante “dispersión por precipitación” y mucho más amplia en las obtenidas mediante “inversión de fases” [83].

Algunos autores afirman que además de este mecanismo de estabilización existe otro mecanismo, el denominado “hidratación desatada”, que puede darse simultáneamente [116,122]. Este mecanismo consiste en la formación de una capa en la superficie micelar constituida por enlaces de hidrógeno formados por la penetración de agua entre los grupos hidrófilos de la partícula de poliuretano. De esta forma, las micelas no pueden agregarse debido al impedimento estérico que generan estos enlaces. Este mecanismo se favorece cuando existe abundancia de grupos hidrófilos.

Cuando un poliuretano iónico no es completamente soluble en agua se pueden formar geles en presencia de disolventes orgánicos [1,123]. Además, si el poliuretano es muy hidrófilo, tiene mayor tendencia a formar un gel al añadir agua en exceso [96].

El modelo cinético de agregación explica cómo se produce la formación de un gel [82,124,125]. El gel se forma por la interconexión de distintos agregados de partículas hasta formar una red de agregados interconectados que ocupan el volumen total de la dispersión. Anteriormente a la formación de la red se produce un paso de agregación de partículas (Figura 1.21).

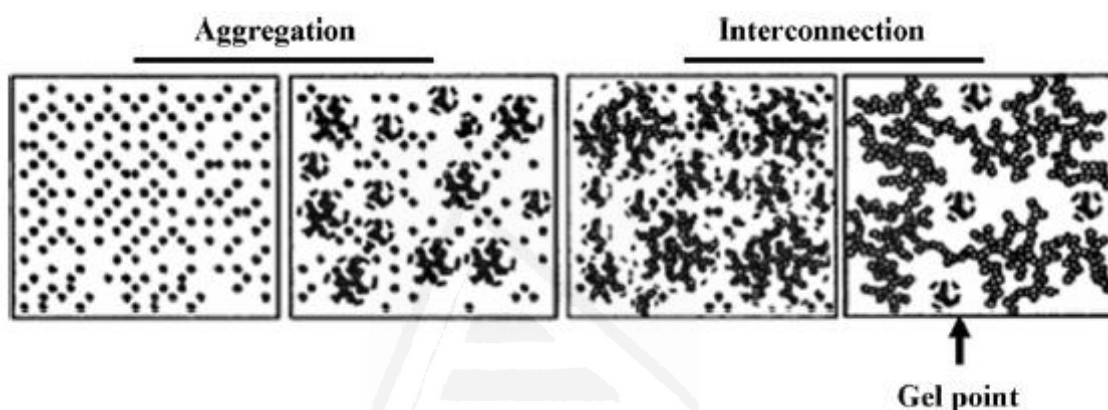


Figura 1.21. Diagrama esquemático de agregación y formación de gel [82]. A la izquierda se observa el fenómeno de la agregación y a la derecha la interconexión de los agregados.

De esta manera, los hidrogeles se componen de cadenas de polímero hidrófilas conformadas en una estructura tridimensional estabilizada mediante interacciones secundarias, tales como los enlaces de hidrógeno [126]. Los grupos hidrófilos son los responsables de la absorción de agua de las partículas. En condiciones determinadas se puede pasar de una fase sol, donde la fase continua es el agua, a una fase gel que se alcanza cuando las partículas absorben suficiente agua. Las partículas de poliuretano absorben distinta cantidad de agua dependiendo de la temperatura [126-132] (la cual modifica las interacciones secundarias, conduciendo a un cambio significativo de volumen), la composición (que afecta al grado de cristalinidad y por tanto a los dominios de segmentos duros), el valor de pH, el contenido en sólidos [82], y el contenido iónico.

1.3.3. Factores estudiados sin utilizar DoE

La forma habitual de realizar los estudios de la influencia de factores (o variables experimentales) de la síntesis de dispersiones de poliuretano en sus propiedades, es variando un único factor que se cree afecta a una propiedad determinada, mientras el resto de factores se mantienen fijos, evaluando los cambios producidos en la propiedad.

El número de factores (o variables experimentales) de las síntesis de las dispersiones de poliuretano que influyen en sus propiedades y en las de las películas obtenidas a partir de ellas, es muy elevado y no se conoce suficientemente.

Se ha considerado un gran número de factores que potencialmente influyen en diversas propiedades de las dispersiones acuosas de poliuretano y de las películas sólidas obtenidas a partir de ellas. Entre ellos, se incluyen el contenido ionomérico, tipo de componente iónico, el contraión empleado, la cantidad de contraión añadida, el peso molecular del segmento blando, el contenido en sólidos (o cantidad de agua añadida), temperatura durante la adición de agua, velocidad de agitación, cristalinidad de los segmentos blandos, interacciones entre los segmentos duros y blandos, polaridad del disolvente orgánico, interacciones entre el disolvente y el poliuretano, cantidad de acetona, constante dieléctrica del medio y pH. La estabilidad de las dispersiones, propiedades de formación de las películas sólidas y las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos dependen de las propiedades de la dispersión [1,22,80,82,85,87,93,94,97-99,101-103,107,115,121,127,133-149].

A continuación se muestra el estudio bibliográfico del estado del arte que se ha realizado sobre la influencia de diferentes factores en diferentes propiedades (o variables respuesta) de las dispersiones de poliuretano y sus películas. Se ha seleccionado la cantidad de emulsionante interno, la cantidad de contraión añadida, la cantidad de acetona (disolvente orgánico) añadida, la temperatura durante la adición de agua, el caudal de adición de agua, la cantidad de agua añadida (contenido de sólidos) y la velocidad de agitación.

1.3.3.1. Influencia de la cantidad de emulsionante interno

La cantidad de emulsionante interno en la cadena de poliuretano es el factor más estudiado en la bibliografía e influye sobre el tamaño medio de partícula, la estabilidad y las propiedades de las películas de poliuretano.

Influencia sobre el tamaño medio de partícula

La cantidad de grupos iónicos tiene un fuerte efecto sobre las propiedades físicas de las dispersiones ionoméricas [80,85,101,103,105,115,117,150-152].

En las dispersiones ionoméricas de poliuretano, el tamaño medio de partícula disminuye al aumentar la cantidad de emulsionante interno [25,82,85,96,99,100,101,103,106,113,115,116,142,144,153-157], disminuyendo rápidamente para bajas concentraciones de emulsionante interno y lentamente para altas concentraciones [82,85,113,116,134,137,158,159]. Estas variaciones se explican porque al aumentar el contenido de emulsionante interno, aumenta el contenido de grupos iónicos y, por tanto, la doble capa eléctrica. Además, también se produce un aumento de absorción de agua por las partículas [83,113,126-132], lo que provoca un aumento en el volumen efectivo de las partículas, existiendo una relación proporcional entre el aumento de volumen efectivo y la viscosidad de la emulsión [25,41,82,99,100,103,115,116,120,134,139,153-155,160-163]. La viscosidad de las dispersiones de poliuretano se influencia por el tamaño medio de partícula, la distribución de tamaños de partícula, las interacciones entre las partículas y el grado de absorción de agua por las partículas [158].

Al disminuir el tamaño de las partículas de la dispersión, aumenta el tamaño relativo de la capa de agua absorbida por los grupos hidrófilos de la superficie de la partícula. Esto se explica porque una disminución en el tamaño de partícula provoca necesariamente un mayor número de partículas y por tanto una mayor superficie, la cual absorbe más agua, aumentando el volumen efectivo de la fase dispersa [82,84,107,160,164-166]. Este aumento de volumen efectivo de la fase dispersa provoca que las partículas estén más cerca, incrementándose las interacciones entre ellas, lo que conduce a un aumento de la viscosidad [107,134].

Con respecto a la relación entre la distribución de tamaños de partícula y el contenido de emulsionante interno es idéntica a la relación entre el tamaño medio de partícula y el contenido de emulsionante interno. Un menor tamaño de partícula se acompaña de una distribución de tamaños de partícula más estrecha [82,83,156,167].

En algunos estudios [168] se ha mostrado la existencia de una relación lineal entre la superficie específica de la partícula y la concentración de emulsionante interno. Basándose en esta relación, se sugiere la existencia de una concentración constante de grupos iónicos superficiales independientemente del tamaño de partícula. Es decir, el tamaño de partícula es el que corresponde a una concentración superficial constante de

grupos iónicos estabilizadores. También se ha mostrado que para una concentración determinada de grupos iónicos, no se produce un descenso adicional del tamaño de partícula [80,85,99,156,169] debido a la incapacidad del sistema de estructurarse para acomodar los grupos activos superficiales adicionales. Otros autores [170] sugieren que este hecho experimental se debe al doble efecto que producen los centros iónicos, ya que, por un lado, se produce el descenso del tamaño de partícula debido al aumento de la hidrofiliidad y, por otro lado, aumenta el tamaño debido a la absorción de agua. El resultado de ambos efectos es un comportamiento global asintótico en el tamaño de partícula.

Influencia sobre la estabilidad

Una dispersión de poliuretano debe contener un contenido mínimo de emulsionante interno para ser estable. Este valor depende de multitud de factores tales como la naturaleza del polímero, la cantidad de contraión añadido, la cantidad de acetona (disolvente), y el tipo de emulsionante interno [79,81,82,96,99,101,103,157,171].

Algunos autores [79,102,119,120] afirman que al aumentar la cantidad de emulsionante interno aumenta la estabilidad de la dispersión, ya que el aumento de grupos iónicos aumenta las repulsiones entre partículas, lo que conduce a una estabilidad elevada. Simultáneamente, al aumentar el contenido de emulsionante interno y, por tanto, la hidrofiliidad de las partículas, aumenta el grado de hidratación de las micelas, mejorando la estabilidad [106,116,172]. No obstante, si la hidratación es muy elevada puede llegar a formarse un gel [96].

Influencia sobre la cristalinidad de las películas de poliuretano

Se han realizado estudios donde se muestra un aumento de enlaces de hidrógeno y, por tanto, de la cristalinidad en las películas sólidas preparadas a partir de dispersiones de poliuretano, al aumentar el contenido de emulsionante interno [106,173,174]. Los dominios cristalinos se deben a la formación de enlaces de hidrógeno en los segmentos duros por enlaces entre grupos uretano adyacentes [106,173].

La longitud de cadena disminuye al aumentar el contenido en segmentos duros, aunque el grado de polimerización sea el mismo, por la menor longitud de los segmentos duros. Por lo tanto, el número de cadenas por unidad de volumen aumenta lo que provoca un aumento en la probabilidad de encontrar dos segmentos duros suficientemente cercanos para formar un enlace de hidrógeno. En consecuencia, el número de enlaces de

hidrógeno aumenta al aumentar el número de segmentos duros y, por tanto, también aumenta el número de dominios con segmentos duros. Como resultado se produce un aumento en la cristalinidad del poliuretano.

El aumento de segmentos duros se puede producir al aumentar la cantidad de emulsionante interno. Éste genera interacciones debidas a fuerzas de Coulomb que provocan entrecruzamientos físicos entre cadenas poliméricas. Al aumentar el número de grupos iónicos, las interacciones entre cadenas aumentan, lo que conlleva un aumento de la cristalinidad. Adicionalmente, las interacciones de Coulomb aumentan la atracción entre las cadenas poliméricas y reducen la distancia entre las mismas. El resultado es un aumento de la estabilidad de los enlaces de hidrógeno y una mayor cristalinidad [106,174].

Sin embargo, existe controversia acerca de estos resultados debido a que algunos estudios afirman lo contrario. Es decir, que al aumentar la cantidad de emulsionante interno y, por tanto los segmentos duros, disminuye la cristalinidad porque es la cristalización de los segmentos blandos la que aporta cristalinidad al poliuretano [25].

Influencia sobre la temperatura de transición vítrea de las películas de poliuretano

Existen estudios que muestran un descenso de la temperatura de transición vítrea de los poliuretanos al aumentar la cantidad de emulsionante interno [144]. El descenso de la temperatura de transición vítrea de los poliuretanos al aumentar el contenido en segmentos duros se debe a que la cantidad de segmentos blandos es menor y las cadenas necesitan menos energía para comenzar a moverse [144,175]. La movilidad de las cadenas es menor por existir una mayor proporción de segmentos duros y una mayor separación de fases. En cambio, otros estudios afirman que la temperatura de transición vítrea aumenta al aumentar la cantidad de emulsionante interno [25,115,142,154,155].

Influencia sobre las propiedades viscoelásticas de las películas de poliuretano

Al aumentar la temperatura de la película de poliuretano se produce un descenso en los módulos elástico y viscoso en los estudios de propiedades viscoelásticas mediante reología palto-plato. Además, estos módulos se cruzan a una temperatura dada. A temperaturas inferiores al punto de cruce, el poliuretano es principalmente elástico y a temperaturas superiores, el régimen viscoso es el dominante. Al aumentar la cantidad de emulsionante interno, el cruce de módulos se desplaza a temperaturas mayores. Por lo

tanto, al aumentar la cantidad de emulsionante interno se producen poliuretanos con mayor resistencia a la temperatura [25,144].

Adicionalmente, los grupos iónicos del ionómero interactúan mediante fuerzas de Coulomb y enlaces de hidrógeno, produciéndose interacciones entre las cadenas de polímero. Estos grupos iónicos forman agregados unidos mediante entrecruzamientos físicos, los cuales son responsables del aumento de los módulos elástico y viscoso. Los poliuretanos con mayor contenido de emulsionante interno muestran mayor módulo elástico debido al descenso de la movilidad del ionómero, porque se reduce el contenido de segmentos blandos [25,85,144,156,176,177].

Influencia sobre la estabilidad térmica de las películas de poliuretano

El contenido de emulsionante interno de las películas de poliuretano tiene un efecto determinante en la estabilidad térmica de las mismas. La estabilidad térmica de las películas de poliuretano disminuye al aumentar la cantidad de emulsionante interno [25,106,135,144,160,178,179].

Influencia sobre las propiedades mecánicas de las películas de poliuretano

Las películas de poliuretano con mayor contenido de emulsionante interno presentan mayor dureza debido al aumento de entrecruzamientos físicos que se produce al aumentar el contenido de grupos iónicos [25,85,120,144]. También se ha mostrado que se produce un aumento en la rigidez del poliuretano al aumentar la cantidad de emulsionante interno [156].

Influencia sobre la adhesión

Existen varios estudios que afirman que se produce un aumento de adhesión al aumentar el contenido de emulsionante interno en los adhesivos de poliuretano [120,160,180-182]. En cambio, otros estudios afirman lo contrario [25] basándose en la mayor cristalinidad existente en los segmentos blandos al disminuir el contenido de emulsionante interno y al aumento de la resistencia del poliuretano a fluir bajo temperatura al aumentar el contenido en segmentos duros, lo que influye en el proceso de realización de las uniones adhesivas. Al aumentar la temperatura en el proceso de unión se observa un aumento de la adhesión producida con películas con mayor contenido de emulsionante interno.

1.3.3.2. Influencia de la cantidad de contraíón

Cuando aumenta la cantidad de contraíón disminuye el tamaño medio de partícula porque aumenta el contenido de grupos iónicos debido a la transformación de los grupos hidrófobos en grupos hidrófilos [80,84,85,101,107,120,142,156]. Si el tamaño medio de partícula disminuye, el número de partículas aumenta [100]. Para una elevada cantidad de contraíón, la eficiencia de la hidrofiliidad en descender el tamaño de partícula se anula en gran medida por el aumento de absorción de agua. Por este motivo, algunos estudios muestran que la disminución del tamaño medio de partícula al aumentar la cantidad de contraíón es asintótica [142], es decir que, a partir de un determinado valor, el tamaño medio de partícula no disminuye aunque aumente la cantidad de contraíón.

Otro efecto que causa la existencia de una elevada cantidad de contraíón es la gran absorción de agua por las partículas, lo que implica un rápido aumento de la viscosidad [101,120,183]. Además, al aumentar la cantidad de contraíón se modifica el pH de la dispersión. Existen estudios que afirman que el pH del medio también influye en las propiedades de la dispersión, obteniéndose partículas más estables y pequeñas cuanto más básico o ácido sea el medio dependiendo de si se utilizan aniones o cationes, respectivamente [127].

En cuanto a la tensión superficial de las dispersiones, ésta desciende rápidamente al aumentar la cantidad de contraíón cuando dicha cantidad es baja hasta que se estabiliza el valor de tensión superficial [102].

Por último, los efectos que se han obtenido al modificar la cantidad de contraíón sobre las películas sólidas de poliuretano formadas a partir de las dispersiones dan lugar a un aumento del módulo elástico y de la dureza de las películas al aumentar la cantidad de contraíón [85].

1.3.3.3. Influencia de la cantidad de acetona

Una extensa bibliografía afirma que la cantidad de acetona (disolvente orgánico) añadida durante la síntesis afecta al tamaño medio de partícula de la dispersión de poliuretano [94,99,102,103,105,184,185], pero las tendencias encontradas no siempre coinciden. Por un lado, se afirma que al aumentar la cantidad de acetona añadida por peso de polímero, el tamaño medio de partícula disminuye [134]. En cambio, la mayoría de los estudios afirman lo contrario, es decir, que se produce un aumento del tamaño medio de partícula

al aumentar la cantidad de acetona por peso de polímero [94,142]. Una posible explicación es que la acetona se retiene entre las cadenas poliméricas incluso después del proceso de evaporación, la cual se absorbería por la parte hidrófoba de las cadenas de poliuretano de las partículas [94,103].

Existe otra teoría más corroborada en la que se propone que la constante dieléctrica del medio tiene un papel determinante [102,142], ya que al aumentar la cantidad de acetona, disminuye la constante dieléctrica del sistema agua-acetona y, por tanto, aumenta el tamaño de partícula. Por ello, el contenido de sólidos (determinado por la cantidad de agua añadida) de una dispersión de poliuretano también influye en la constante dieléctrica.

Además, existen varios estudios donde se asegura que la presencia de acetona provoca dos mecanismos distintos de formación de partículas, dependiendo de la cantidad añadida, que afectan a la estabilidad de la dispersión [83,98-100,186-189]. Cuando la relación acetona/poliuretano (PU) excede un valor crítico, se producen emulsiones gruesas que se separan rápidamente, ya que el polímero permanece diluido en acetona, formando asociados de grupos hidrófobos que no se ordenan con facilidad en partículas esféricas cuando se añade agua, si la cantidad de acetona es elevada [94,103]. Por otro lado, cuando la relación acetona/PU es menor de un valor límite, se produce una estabilización de las partículas generando partículas pequeñas [83,98-100,186-189].

En cuanto a las propiedades de las películas de poliuretano, algunos estudios señalan que la cantidad de acetona no afecta a la estabilidad térmica de las películas [179], pero las propiedades mecánicas se alteran notablemente [41,179,190].

1.3.3.4. Influencia de la temperatura durante la adición de agua

El tamaño medio de partícula se afecta por la temperatura durante la etapa de adición de agua [80,99,103], ya que modifica las interacciones secundarias (por ejemplo enlaces de hidrógeno), lo que provoca un cambio en la cantidad de agua absorbida por las partículas de poliuretano [126-132]. Otros estudios en cambio, niegan que exista influencia de la temperatura durante la adición de agua en el tamaño medio de partícula [100].

En determinados estudios se señala que la temperatura durante la etapa de adición de agua es importante no sólo para determinar el tamaño y forma de las partículas, sino también para las películas sólidas obtenidas a partir de las dispersiones [97,98], ya que al

aumentar la temperatura en la etapa de adición de agua se produce un descenso de la temperatura de transición vítrea de las películas formadas a partir de la dispersión.

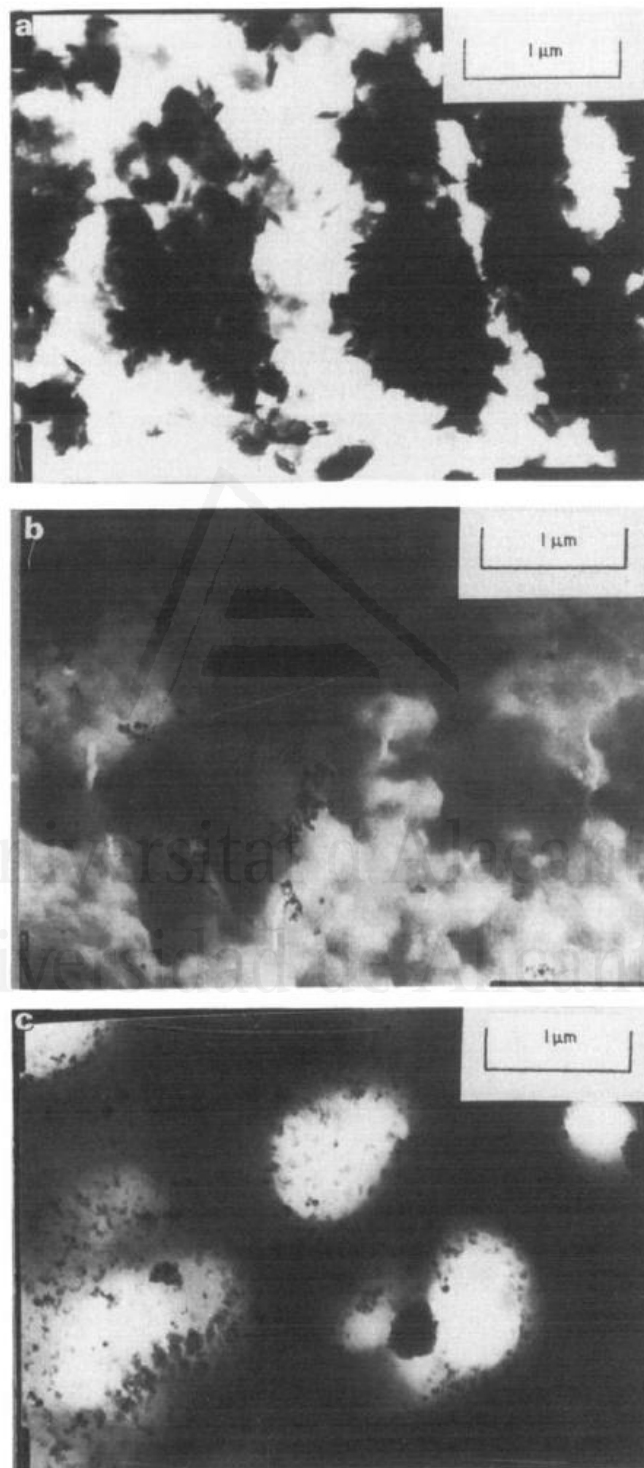


Figura 1.22. Micrograffías TEM de dispersiones de poliuretano **(a)** sin añadir agua, **(b)** adición de agua a 20 °C, **(c)** adición de agua a 60 °C [98].

Mediante análisis termogravimétrico se ha corroborado que el aumento de la temperatura en la etapa de adición de agua disminuye el orden de los segmentos duros. Las películas de poliuretano se descomponen en 3 etapas principalmente [97] y la temperatura de máxima descomposición de cada etapa disminuye al aumentar la temperatura de la dispersión durante la adición de agua, porque los poliuretanos poseen dominios duros menos ordenados, lo que disminuye la estabilidad térmica.

La influencia de la temperatura durante la adición de agua se ha estudiado también mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 1.22a se muestra la micrografía TEM de una película formada a partir de una disolución de un poliuretano en disolvente orgánico en la que aparecen los dominios duros (en negro) dispersos entre los dominios blandos (en blanco). En la Figura 1.22b se muestra la micrografía TEM de la película formada a partir de una dispersión acuosa donde se ha eliminado el disolvente orgánico y cuya etapa de adición de agua se realizó a 20 °C, en la que se muestra que algunos de los segmentos duros quedan expuestos a la superficie de la partícula en la emulsión. Durante la formación de la película, las partículas coalescen para formar la película con una morfología entrecruzada de segmentos duros y blandos, en la que las fases continua y dispersa no se distinguen. Al aumentar la temperatura de la dispersión a 60 °C, aumenta el número de segmentos duros y se reestructuran en partículas. Durante la formación de la película, las partículas con dominios duros en la superficie se aglomeran para formar una fase continua y los segmentos blandos se localizan en el interior de las partículas, constituyendo la fase dispersa (Figura 1.22c) [98]. Por tanto, la cantidad de partículas que se reestructuran durante la adición de agua depende de la temperatura durante la formación de la dispersión.

1.3.3.5. Influencia del caudal de agua

El caudal de agua durante la etapa de adición de agua es crítico [100,133], ya que el tamaño medio de partícula aumenta al aumentar el caudal de adición de agua [103], debido a que se produce la coagulación local de partículas, inducida por cadenas poliméricas que no están uniformemente hidratadas en la solución acuosa. La coagulación local de partículas conduce a asociados hidrófobos que no se reordenan con facilidad en microesferas, produciendo mayores tamaños de partícula. Por otra parte, el aumento del caudal de agua disminuye la viscosidad de la dispersión [100].

1.3.3.6. Influencia de la cantidad de agua

Existe gran controversia sobre la influencia de la cantidad de agua añadida (es decir, el contenido de sólidos) sobre las propiedades de las dispersiones de poliuretano y de las películas sólidas.

Por una parte, en algunos trabajos se muestra que se produce una ligera disminución del tamaño medio de partícula al aumentar el contenido en sólidos, debido a la existencia de una mayor concentración iónica [80,82,93,106,157,191,192].

En el caso del método de la acetona, las cadenas de polímero se forman anteriormente a la adición de agua. Al reestructurarse las cadenas poliméricas en partículas, la concentración iónica y el número de partículas queda fijado. La adición continua de agua (disminución del contenido de sólidos) sólo diluye las partículas disminuyendo el contenido de sólidos, aumentando el tamaño de partícula por reducirse la interacción por fuerzas de Coulomb [80,82].

En otros trabajos se indica que la movilidad de las partículas se reduce al aumentar el contenido de sólidos (disminuir la cantidad de agua añadida), lo que reduce la probabilidad de creación de interacciones partícula-partícula y, por tanto, la posibilidad de formarse agregados de partículas [93,106]. La tendencia contraria también se muestra en la literatura, ya que se indica que al aumentar el contenido de sólidos (disminuir la cantidad de agua añadida) aumenta el tamaño de partícula debido a la disminución de la constante dieléctrica del medio en el sistema agua-acetona [102,142,185].

Por otra parte, la viscosidad de las dispersiones de poliuretano aumenta al aumentar el contenido de sólidos [80,82,93,125,193]. Además, al modificar el contenido de sólidos se afectan las interacciones partícula-partícula, el grado de separación de fases, la morfología, viscoelasticidad y propiedades mecánicas [82]. No obstante, en otros trabajos no se muestra ninguna influencia del contenido de sólidos en las propiedades mecánicas de las películas sólidas de poliuretano [93,191,192].

1.3.3.7. Influencia de la velocidad de agitación

La bibliografía relativa a la influencia de la velocidad de agitación sobre las propiedades de las dispersiones o de las películas sólidas de poliuretano es muy escasa. Tan solo existen algunos estudios que hacen referencia a la influencia de la velocidad de agitación

durante el proceso de síntesis sobre el tamaño de partícula [80,103], pero no especifican en qué sentido tiene lugar esa influencia.

1.3.4. Factores estudiados utilizando DoE

Cuando se estudia una variable respuesta que depende de más de un factor no es riguroso estadísticamente estudiar cada factor aisladamente porque el valor del resto de factores puede influir en la variable respuesta, obteniéndose distintos resultados, lo que se conoce como interacción entre factores. Por este motivo todos los factores que se sospeche que influyen en una determinada variable respuesta han de ser controlados en la experimentación y deben variar simultáneamente en cada experimento.

La mayoría de los artículos existentes en la bibliografía que estudian los efectos de distintos factores en las propiedades de las dispersiones realizan un estudio aislado de los factores, es decir, se varía un solo factor en cada experimento mientras que el resto se mantiene constante o no se controla. En este apartado se recopila información de los estudios que utilizan el diseño de experimentos para analizar la influencia de determinados factores sobre determinadas propiedades de las dispersiones.

Existe un estudio [103] que utiliza el diseño factorial de experimentos en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano variando simultáneamente distintos factores; se emplea el tamaño medio de partícula como variable respuesta. En este estudio se utiliza un diseño factorial de experimentos para realizar un análisis factorial fraccional y un diseño experimental central compuesto para realizar diagramas de contorno. En el estudio se concluye que las variables más significativas que determinan el tamaño medio de partícula en dispersiones acuosas de poliuretano son la cantidad de acetona (relación acetona/PU), la temperatura durante la adición del agua y el caudal de adición de agua. Además, se indica que también influyen significativamente las interacciones entre las variables cantidad de catalizador y temperatura durante la adición de agua, cantidad de acetona y temperatura durante la adición de agua y, por último, cantidad de acetona y la velocidad de agitación. El factor más influyente en el tamaño medio de partícula, según este estudio, es la temperatura durante la adición de agua. Se debe puntualizar que las dispersiones sintetizadas en este estudio contienen los cationes $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Na^+ y los aniones COO^- y SO_3^- . Además, las cantidades de acetona añadidas eran muy elevadas (relaciones acetona/PU de 2.8 y 4.5).

En otro estudio que no emplea diseño factorial de experimentos, se evidencia la existencia de interacción entre la cantidad de acetona (relación acetona/PU) y el contenido iónico (cantidad de emulsionante interno) [99]. Los resultados muestran que para baja concentración de emulsionante interno, el tamaño medio de partícula disminuye al disminuir la relación acetona/PU. No obstante, para elevada concentración de emulsionante interno, no existe un efecto tan pronunciado de la relación acetona/PU en el tamaño de partícula. De esta manera se evidencia la existencia de la interacción entre los factores contenido de emulsionante interno y relación acetona/PU.

1.4. OBJETIVOS

En la bibliografía existen diferentes estudios acerca de la influencia de distintos factores implicados en el proceso de síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano sobre las propiedades de las dispersiones y/o de las películas sólidas obtenidas a partir de ellas.

No obstante, en la inmensa mayoría de estos trabajos se estudian los factores de una manera separada y no de forma conjunta (metodología OVAT). Además, los estudios suelen centrarse en la influencia de dichos factores sobre una propiedad en concreto lo que impide obtener conclusiones globales sobre la influencia de la estructura del poliuretano en las propiedades de las dispersiones (incluyendo las propiedades adhesivas) o de las películas sólidas obtenidas a partir de las mismas. Otra carencia observada en los estudios realizados con anterioridad es la ausencia de resultados sobre la influencia de las interacciones entre distintos factores sobre las propiedades analizadas. Esto es debido a que pocos de ellos aplican herramientas como el diseño de experimentos que permite estudiar estas interacciones generando resultados estadísticamente fiables. Por último, también son escasos los estudios que relacionan los factores del proceso de síntesis de las dispersiones de poliuretano con sus propiedades de adhesión.

El objetivo general de esta tesis doctoral consiste en relacionar la influencia de distintos factores sobre las propiedades para obtener información sobre la estructura del poliuretano en la dispersión y en la película sólida.

El estudio se realiza utilizando la potente herramienta del diseño factorial de experimentos para poder estudiar un número elevado de factores sobre distintas propiedades de manera estadísticamente fiable, analizando qué factores y qué

interacciones son importantes para cada propiedad y analizando cómo estos factores actúan en la estructura de las cadenas del poliuretano desde su síntesis, pasando por la etapa de adición de agua, en las micelas de la dispersión, en la película sólida y hasta en la unión adhesiva. El diseño factorial de experimentos permite variar simultáneamente varios factores entre experimentos permitiendo analizar las interacciones entre factores mediante un análisis estadístico posterior.

Un estudio de esta envergadura, tanto por la cantidad de factores estudiados simultáneamente como por la cantidad de propiedades analizadas utilizando el diseño factorial de experimentos, implica una novedad mediante la cual se pretende obtener información de interés acerca de la dependencia de la estructura del poliuretano (desde su formación, pasando a ser dispersión, la formación de la película sólida y su comportamiento como adhesivo) de los factores implicados en el proceso de síntesis del mismo.

En este trabajo se pretende realizar un estudio global de los factores más relevantes implicados en el proceso de síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano analizando su influencia sobre las propiedades de las dispersiones y de las películas sólidas obtenidas a partir de ellas. Para ello, se utiliza el diseño factorial de experimentos para poder estudiar estadísticamente la variación simultánea de todos los factores sobre la propiedad analizada y obtener información acerca de los factores realmente influyentes. Los factores se agrupan en dos estudios diferenciados. En un estudio se aplica un diseño factorial fraccional y en el otro un diseño factorial completo con puntos centrales. En el diseño factorial fraccional se estudian los factores cantidad de acetona, cantidad de contraión, temperatura durante la adición de agua, caudal de adición de agua, velocidad de agitación y cantidad de agua añadida. Para evitar que la composición del poliuretano afecte a los resultados en este estudio, se excluye el factor cantidad de emulsionante interno. En este estudio se obtiene información sobre la influencia de cada factor y el sentido de dicha influencia. En cambio, en el diseño factorial completo con puntos centrales, se estudia la cantidad de acetona, cantidad de contraión y cantidad de emulsionante interno porque son factores que, además de intervenir en la etapa de adición de agua, son importantes durante el proceso de síntesis del polímero de poliuretano. Por este motivo, para estos factores se aplica separadamente un estudio más completo donde se analizan también la influencia de las interacciones entre los factores aportando información más fiable estadísticamente. Estos dos diseños factoriales de experimentos requieren la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano

cuyas propiedades serán caracterizadas, junto a las propiedades de las películas sólidas obtenidas a partir de ellas y junto a las de las uniones adhesivas realizadas con ellas. Cada uno de los dos diseños factoriales de experimentos utilizados requiere realizar la síntesis de diferentes dispersiones acuosas de poliuretano. Estas caracterizaciones proporcionan unos valores (variables respuesta) que serán analizados estadísticamente mediante el análisis de la varianza (ANOVA) y distintas herramientas adicionales utilizadas en el diseño factorial de experimentos.

Las variables respuesta obtenidas de la caracterización de las dispersiones acuosas de poliuretano son el tamaño medio de partícula, la viscosidad, el pH, y la estabilidad. En cuanto a la caracterización de las películas sólidas de poliuretano se caracterizan las siguientes propiedades: índice de enlaces de hidrógeno, temperatura de fusión, entalpía de fusión, temperatura de transición vítrea, temperaturas de máxima velocidad de descomposición térmica, y la temperatura del cruce de los módulos elástico y viscoso en la caracterización mediante reología plato-plato. En cuanto a la caracterización de las uniones adhesivas se realizan medidas de adhesión de pelado en T.

Una vez analizados los resultados de ambos estudios se relacionan las propiedades analizadas con la estructura del poliuretano considerando tanto desde las modificaciones que ocurren durante su síntesis hasta obtener la dispersión, posteriormente al obtener una película sólida de poliuretano, y también se analizan las transformaciones que ocurren cuando se emplean como adhesivos.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2

Materiales y técnicas experimentales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo de la tesis doctoral se describe la parte experimental del trabajo realizado. En primer lugar se enumeran los reactivos empleados para la síntesis de las dispersiones de poliuretano y posteriormente se detalla el método de síntesis utilizado. A continuación, se indican las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las dispersiones y las películas sólidas de poliuretano. Por último, se describen los diseños factoriales de experimentos empleados y las herramientas estadísticas utilizadas para el análisis de los datos experimentales obtenidos.

2.1. MATERIALES

Los reactivos utilizados para la síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano en este trabajo se incluyen en la Tabla 2.1.

Como polioliol para la síntesis del prepolímero se utiliza un poliéster glicol de peso molecular 2000 g/mol, concretamente poliadipato de 1,4-butanodiol, Hoopol[®] F-501 (Synthesia Española S.A., Barcelona). El poliéster tiene funcionalidad 2, índice de hidroxilo de 56 mg KOH/g y punto de fusión de 48 °C. Para eliminar la humedad residual del polioliol y prevenir su reacción con el isocianato durante la síntesis, se ha secado en un matraz colocado sobre una manta eléctrica a 80 °C durante 8 horas en vacío (10^{-3} torr).

Como emulsionante interno se utiliza un diol de cadena corta (funcionalidad 2), el ácido dimetilolpropiónico (DMPA) de pureza 98% (Sigma-Aldrich Química, Madrid) y peso molecular 134 g/mol.

El diisocianato empleado es isoforondiisocianato (IPDI) de funcionalidad 2, pureza 98% (Sigma-Aldrich Química, Madrid) y peso molecular 222 g/mol. Es una mezcla de isómeros cis- y trans-.

Tabla 2.1. Reactivos empleados para la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano.

Reactivo	Característica
Poliol: Poliéster (Hoopol F501)	Adipato de 1,4-polibutanodiol Peso molecular: 2000 Da
Isoforondiisocianato (IPDI)	Pureza: 98%
Emulsionante iónico interno: DMPA	Ácido dimetilolpropiónico Pureza: 98%
Catalizador: Dilaurato de dibutilestaño	Pureza: 95%
Contraión: TEA	Trietilamina Calidad analítica
Extendedor de cadena: HZ	Hidracina monohidratada Pureza: 99%
Acetona	Pureza \geq 99.8%
Agua	Agua ultrapura
Gas nitrógeno	Alta pureza: 99.999%

Para catalizar la reacción se utiliza dilaurato de dibutilestaño con una pureza del 95% (Sigma-Aldrich Química, S. A., Madrid).

El disolvente orgánico empleado para disolver el prepolímero es acetona con pureza superior al 99.8% (Sigma-Aldrich Química, Madrid) y con un punto de evaporación de 56 °C. Para eliminar cualquier traza de agua en la acetona, se introdujeron tamices moleculares de 3 Å (Sigma-Aldrich Química, Madrid) en el recipiente que la contiene unos días antes de utilizarla en la síntesis de las dispersiones de poliuretano.

El contraión empleado es trietilamina (TEA) de calidad analítica (Sigma-Aldrich Química, Madrid).

La extensión de cadena del prepolímero se realiza con hidracina monohidratada (Sigma-Aldrich Química, Madrid) con 99% de pureza, peso molecular 50 g/mol y funcionalidad 2.

En la etapa de adición de agua, se utiliza agua ultrapura destilada y desionizada proporcionada por los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

2.2. SÍNTESIS DE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIURETANO

El método de síntesis empleado para todas las dispersiones acuosas de poliuretano de este trabajo ha sido el método de la acetona.

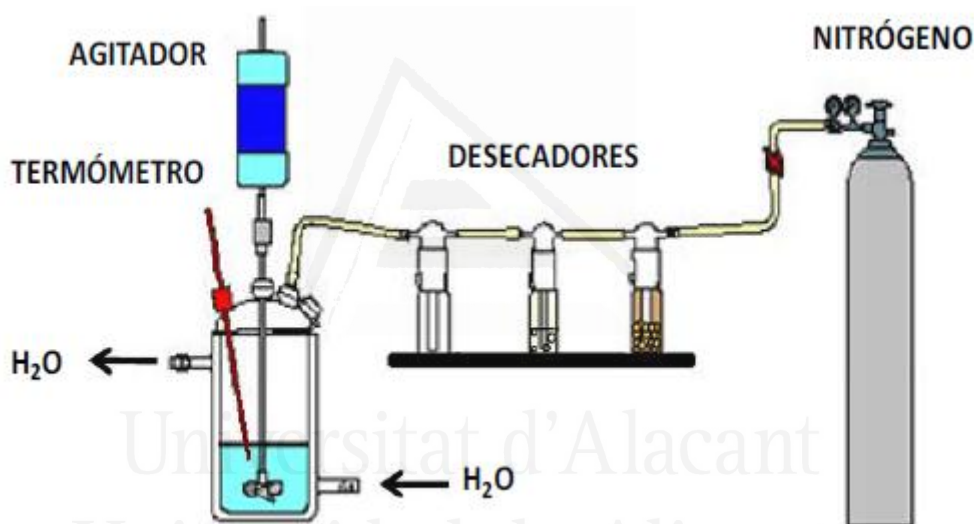


Figura 2.1. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano [194].

La síntesis de las dispersiones de poliuretano se realiza en un reactor de vidrio encamisado de 500 ml de capacidad, provisto de una tapa de vidrio con 4 conexiones. En la conexión central, se coloca una varilla de aluminio acoplada a un agitador Heidolph RZR-2000 (Kelheim, Alemania). Una de las conexiones laterales de la tapa se conecta a una corriente de nitrógeno para generar una atmósfera inerte. En otra boca lateral se coloca un termómetro para controlar la temperatura durante la síntesis y la cuarta boca lateral se utiliza para adicionar los reactivos (Figura 2.1). La camisa del reactor se conecta a un baño de agua termostático Frigiterm 6000382 (Selecta, Niles IL, USA) para el control de la temperatura de reacción.

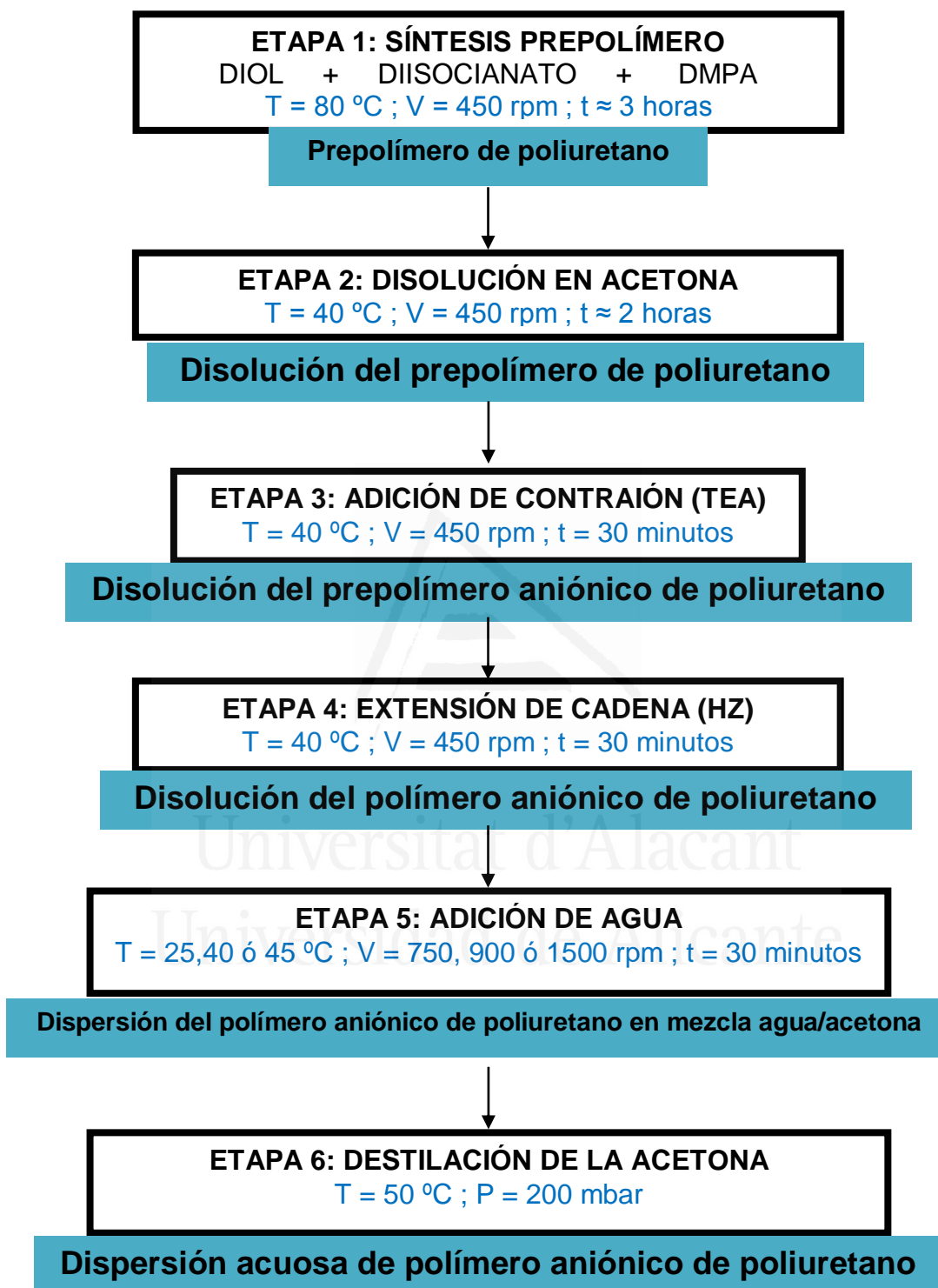


Figura 2.2. Esquema de la síntesis de las dispersiones de poliuretano obtenidas empleando el método de la acetona.

La corriente de nitrógeno empleada en la síntesis circula a través de tres frascos lavadores para asegurar una atmósfera inerte completamente seca dentro del reactor durante la síntesis. El primer frasco lavador está vacío para evitar sobrepresiones, el segundo contiene ácido sulfúrico concentrado para secar el gas, y el tercero posee zeolitas de tamaño de poro de 4 Å para retener el agua que pudiera arrastrarse desde el anterior frasco lavador [195].

El método de la acetona empleado en este trabajo consta de las siguientes etapas (Figura 2.2):

- 1- Síntesis del prepolímero: El polioliol (previamente desecado), el isocianato y el emulsionante interno se adicionan en el reactor. Esta mezcla en el reactor se agita de forma continua con un agitador Heidolph RZR-2000 (Kelheim, Alemania) a 450 rpm y 80 °C durante 3 horas hasta que se obtiene el prepolímero. Después se determina el porcentaje de NCO que no ha reaccionado para controlar el progreso de la reacción por valoración con HCl (0.1 N) y N,N-dibutilamina (0.1 N en tolueno seco) según norma UNE EN 1242:1999 [196]. Las alícuotas de prepolímero extraídas fueron alrededor de 1 gramo. La N,N-dibutilamina se valora previamente con HCl 0.1 N para determinar el volumen de referencia. Una vez que la cantidad de NCO libre experimental es próxima a la teórica, se detiene la reacción bajando la temperatura hasta 40 °C.
- 2- Disolución del prepolímero en acetona: Cuando se alcanza 40 °C, se adiciona acetona para disolver el prepolímero a 450 rpm durante 2 horas.
- 3- Adición del contraión (TEA) para neutralizar los grupos iónicos: Se adiciona trietilamina (TEA) para captar los protones no disociados del ácido carboxílico en el DMPA. En esta etapa, la agitación se mantiene a 450 rpm durante 30 minutos.
- 4- Extensión de cadena: Se adiciona hidracina monohidratada (HZ) gota a gota manteniendo la agitación a 450 rpm y la temperatura a 40 °C.
- 5- Dispersión en agua: En esta etapa se adiciona el agua ultrapura al reactor en las condiciones de cantidad de agua, caudal de agua, velocidad de agitación y temperatura del reactor fijadas en cada experimento y se mantiene la agitación durante 30 minutos.

- 6- Destilación de la acetona: La acetona residual en la dispersión se elimina en una unidad rotavapor (Büchi B-210, Flawil, Suiza) a 50 °C y 200 mbar durante 60 minutos.

Se han preparado 19 dispersiones de poliuretano diferentes en este trabajo. Estas 19 dispersiones se sintetizan para cubrir la parte experimental de los dos estudios realizados:

- Estudio que analiza la influencia de factores (o variables) involucrados en la etapa de adición de agua. En este estudio no se analiza el factor que modifica la composición del poliuretano. Para este estudio se han sintetizado 8 dispersiones. Los factores (o variables) que se han modificado en el proceso de síntesis de estas dispersiones son la cantidad de contraíón añadida (TEA/moles DMPA : 0.85 y 1.15 moles), la cantidad de acetona añadida (acetona/peso de polímero : 0.8 y 1.2 en peso), la temperatura durante la adición de agua (25 y 45 °C), el caudal de agua añadida (10 y 40 mL/min), la velocidad de agitación (750 y 1500 rpm) y la cantidad de agua añadida o contenido de sólidos (30 y 40 % en peso). Los parámetros fijados en el proceso de síntesis de las 8 dispersiones se incluyen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros fijados en la síntesis de las 8 dispersiones sintetizadas para el estudio que analiza la etapa de adición de agua.

<p>ETAPA 1: SÍNTESIS PREPOLÍMERO T reactor = 80 °C Velocidad agitación = 450 rpm NCO/OH = 1.5 DMPA = 7% Masa catalizador = 0.5% poliol Masa polímero = 100 g</p>
<p>ETAPA 2: DISOLUCIÓN EN ACETONA T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 450 rpm</p>
<p>ETAPA 3: ADICIÓN DE CONTRAÍÓN (TEA) T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 450 rpm</p>
<p>ETAPA 4: EXTENSIÓN DE CADENA (HZ) T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 450 rpm</p>

- Estudio que analiza con detalle la influencia de factores (o variables) involucrados no sólo en la etapa de adición de agua, sino también durante la síntesis del polímero de poliuretano. Para este estudio se han sintetizado 11 dispersiones. Los factores o variables que se modifican en la síntesis de estas dispersiones son la cantidad de emulsionante interno (5, 7 y 9 % en peso DMPA), la cantidad de contraíón añadida (0.8, 1.0 y 1.2 moles TEA/moles DMPA) y la cantidad de acetona añadida (acetona/peso polímero : 0.75, 1.0 y 1.25 en peso). Los parámetros fijados en el proceso de síntesis de las 11 dispersiones se incluyen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros fijados en la síntesis de las 11 dispersiones sintetizadas para el estudio que analiza la síntesis del polímero de poliuretano y la etapa de adición de agua.

<p>ETAPA 1: SÍNTESIS DE PREPOLÍMERO T reactor = 80 °C Velocidad agitación = 450 rpm NCO/OH = 1.5 Masa catalizador = 0.5% poliol Masa polímero = 100 g</p>
<p>ETAPA 2: DISOLUCIÓN EN ACETONA T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 450 rpm</p>
<p>ETAPA 3: ADICIÓN DE CONTRAÍÓN (TEA) T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 450 rpm</p>
<p>ETAPA 4: EXTENSIÓN DE CADENA (HZ) T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 450 rpm</p>
<p>ETAPA 5: ADICIÓN DE AGUA T reactor = 40 °C Velocidad agitación = 900 rpm Caudal adición agua = 10 mL/min Contenido en sólidos = 40 %</p>

2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de las dispersiones de poliuretano, para la preparación de las películas

sólidas de poliuretano y su caracterización, y para la caracterización de las propiedades adhesivas de las dispersiones de poliuretano.

2.3.1. Caracterización de las dispersiones de poliuretano

En la caracterización de las dispersiones de poliuretano se han realizado medidas de contenido de sólidos, tamaño medio y distribución de tamaños de partícula, viscosidad, pH y estabilidad.

2.3.1.1. Contenido de sólidos

Para la determinación del contenido de sólidos de las dispersiones acuosas de poliuretano se ha utilizado un analizador de humedad Halogen HB43-S (Mettler Toledo, Barcelona, España) [197]. La dispersión (alrededor de un gramo) se extiende sobre una placa de acero mediante una varilla de gramaje de 200 μm para ajustar el espesor de la película de adhesivo líquida. La muestra se calienta de forma rápida y uniforme mediante luz halógena a 105 $^{\circ}\text{C}$ durante 40 minutos. Los valores obtenidos son la media aritmética de 2 réplicas.

2.3.1.2. Tamaño medio y distribución de tamaños de partícula

Se utilizó un medidor de tamaños de partícula Coulter LS230 (Beckman Coulter Inc., Miami, FL, EEUU) provisto de un sistema óptico de difracción láser y otro sistema basado en luz polarizada de tres longitudes de onda, denominado PIDS (Polarisation Intensity Differential Scatter). El intervalo de tamaños de partícula que puede ser analizado con este equipo es 0.04-2000 μm .

Las medidas experimentales se realizaron adicionando 1 gramo de dispersión de poliuretano a 50 ml de agua destilada. Se utilizó un modelo estadístico que considera que las partículas son de poliestireno y están dispersadas en agua, teniendo en cuenta el índice de refracción del poliestireno (1.6) y del agua (1.33).

2.3.1.3. Viscosidad

Para la determinación de la viscosidad de las dispersiones acuosas de poliuretano se empleó un reómetro Discovery Hybrid R2 (DHR2) (TA Instruments, New Castle, DE, EEUU) [198]. El accesorio utilizado fue un sistema de cilindros concéntricos con temperatura controlada mediante efecto Peltier. Esta geometría se utiliza comúnmente para el ensayo de fluidos de baja viscosidad y dispersiones. La geometría estándar de cilindro concéntrico incluye una copa con un radio de 15 mm acoplado a un Rotor DIN con un radio de 14 mm y una altura de 42 mm (Figura 2.3) [199]. Por otra parte, se utiliza una trampa para disolventes que consiste en una tapa cubierta de dos piezas montadas en el eje del rotor para evitar la evaporación del disolvente durante la realización de las medidas. El gap utilizado para realizar los ensayos es de 500 μm . Las medidas se realizaron a 25 $^{\circ}\text{C}$ y la velocidad de cizalla se varió entre 0.1 y 1000 s^{-1} .

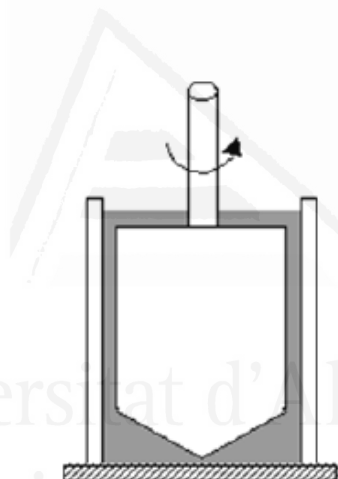


Figura 2.3. Esquema de la geometría de cilindros concéntricos de un experimento rotacional en un reómetro [200].

2.3.1.4. Medidas de pH

Las medidas de pH de las dispersiones de poliuretano se han realizado con un pH-metro XS PC 510 (Eutech Instruments Pte. Ltd., Landsmeer, Holanda). El pH se obtiene mediante la medida del potencial existente entre un electrodo de vidrio y uno de referencia sumergido en la muestra a 25 $^{\circ}\text{C}$, según la norma UNE-EN 1245:2011 [201].

Se adicionan alrededor de 25 ml de dispersión acuosa de poliuretano en un vaso de precipitados. Los valores de pH se midieron a 25 $^{\circ}\text{C}$ usando un electrodo de referencia de

plata modelo HI 8418 (Oakton Instruments, Vernon Hills, USA). Antes de obtener las medidas, se ha calibrado el equipo con dos disoluciones tampón comerciales de pH 4.0 y 7.0 (preparadas a partir de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente). Los valores obtenidos son la media aritmética de tres réplicas.

2.3.1.5. Estabilidad de las dispersiones

En algunas dispersiones acuosas de poliuretano sedimentan las micelas de poliuretano o se forman capas diferenciadas en la dispersión con distinta concentración. La estabilidad se ha medido contabilizando el número de días que una dispersión soporta sin que se produzca sedimentación o formación de capas diferenciadas.

Para realizar la medida de la estabilidad se introducía 5 ml de dispersión en un frasco de vidrio (6 ml) y se tapaba (Figura 2.4). Se anota como estabilidad el número de días en el que se observa una dispersión sin partículas sedimentadas ni formación de capas diferenciadas.

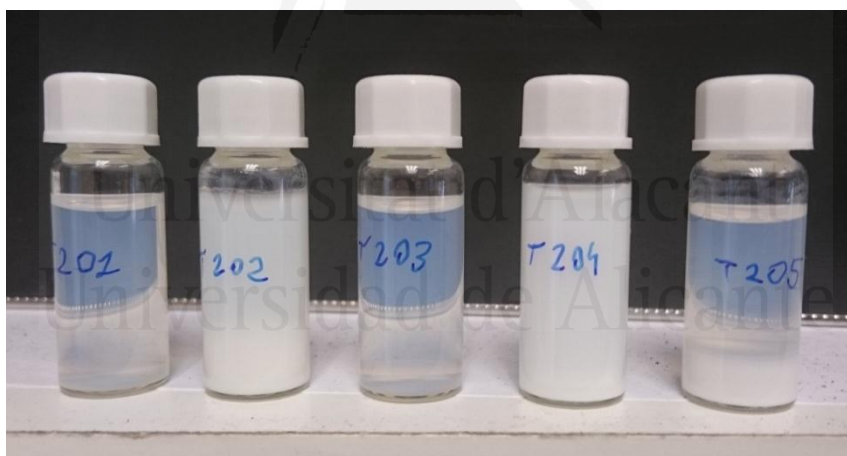


Figura 2.4. Frascos de vidrio utilizados para medir la estabilidad de las dispersiones acuosas de poliuretano mostrando dispersiones estables y no estables.

2.3.2. Caracterización de las películas de poliuretano

Para evaluar las propiedades de los poliuretanos se prepararon películas sólidas de poliuretano obtenidas al verter 90 gramos de dispersión de poliuretano en un molde de caucho o de silicona de dimensiones 10 cm x 10 cm. Posteriormente, se dejaron secar a

temperatura ambiente durante una semana calentando posteriormente a 40 °C durante 8 horas en una estufa Conterm de JP Selecta S.A. (Barcelona, España) para conseguir la completa eliminación de restos de agua.

Para la caracterización de las películas sólidas de poliuretano se han realizado medidas de espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, reometría de platos paralelos y análisis dinámico-térmico mecánico.

2.3.2.1. Espectroscopia IR-ATR

Esta técnica se utiliza para determinar la estructura química de las películas de poliuretano. Los espectros IR de las películas de poliuretano se obtuvieron en un espectrómetro Tensor 27 (Bruker Optik, Ettlingen, Alemania) provisto con análisis de transformada de Fourier (FTIR). Las medidas se han llevado a cabo mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) que requiere emplear un prisma de alto índice de refracción en contacto con la muestra. Este prisma presenta una baja absorción IR. Cuando una radiación electromagnética atraviesa el prisma y choca con el material cuyo índice de refracción es menor (muestra), existe un ángulo incidente en el cual tiene lugar la reflexión interna total [202]. En este trabajo, se ha utilizado un prisma de diamante usando un ángulo de incidencia del haz del láser de 45° y se realizaron 100 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹, empleando un rango de longitudes de onda entre 4000 y 450 cm⁻¹.

2.3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica determina la estabilidad térmica y la estructura de los poliuretanos. El análisis termogravimétrico determina la composición de la muestra mediante la medida de la pérdida de peso con la temperatura [203].

Los experimentos de TGA se llevaron a cabo en un equipo TA TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, EEUU). El equipo consta de un horno de respuesta rápida para el control preciso de la temperatura y de una termobalanza diseñada para detectar rápidamente pequeños cambios de peso. Además, este equipo está provisto de un termopar colocado muy próximo a la muestra y de un sistema de gas de purga con control de flujo de masa [204].

Las muestras (10-15 mg) se calentaron en atmósfera de nitrógeno (flujo: 60 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 80 °C aplicando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, manteniendo esa temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, se realizó un calentamiento desde 80 hasta 800 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. A 800 °C se cambió el nitrógeno por aire y se mantuvo a 800 °C durante 5 minutos para eliminar los carbonizados producidos. Se realizaron dos réplicas de cada muestra.

2.3.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica se utiliza para la determinación de las propiedades estructurales de los poliuretanos. Además, proporciona datos cuantitativos y cualitativos sobre procesos endotérmicos y exotérmicos en materiales durante las transiciones físicas causadas por los cambios de fase, fusión, cristalización, transición vítrea, oxidación y otros.

Los experimentos de DSC se llevaron a cabo en un equipo DSC Q100 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) acoplado a un sistema de enfriamiento TA Refrigerated Cooling System 90. La muestra se coloca en un crisol de aluminio cerrado con una cubierta también de aluminio.

Los pocillos de aluminio contienen alrededor de 9 mg de poliuretano que se calientan desde -80 hasta 150 °C en atmósfera de nitrógeno (flujo: 50 ml/min) seguido de un rápido enfriamiento y un segundo calentamiento desde -80 hasta 200 °C en atmósfera de nitrógeno (flujo: 50 ml/min). La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min.

2.3.2.4. Reometría de platos paralelos

La mayoría de los materiales poliméricos se comportan como materiales elásticos y viscosos, es decir, son materiales viscoelásticos. Cuando estos materiales se liberan de un esfuerzo, tienden a recuperarse pero de una manera incompleta y en función del tiempo [205]. Como consecuencia, la viscoelasticidad se puede cuantificar mediante la determinación del módulo de almacenamiento o elástico (G'), el módulo de pérdida o viscoso (G''), y la tangente del ángulo de pérdida (δ) (tan delta es la relación entre el módulo viscoso y el módulo elástico) en función de la temperatura para una frecuencia constante o en función de la frecuencia a una temperatura dada [206].

Las propiedades reológicas de las películas de poliuretano se determinaron en un reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS 50 utilizando un sistema de medida de platos paralelos LNG SFT PP20 de 20 mm de diámetro. Se realizaron barridos de temperatura a frecuencia de oscilación constante (1 Hz). Inicialmente se fundieron las películas a 100 °C para colocar y preparar la muestra. Posteriormente se realizó un enfriamiento hasta 40 °C. Los datos experimentales se obtuvieron al calentar desde 40 hasta 180 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una frecuencia de 1 Hz. La distancia entre platos (gap) fue de 0.8 mm. La deformación objetivo (target strain) en cada ciclo fue de 0.005.

2.3.2.5. Análisis dinámico térmico mecánico (DMA)

Esta técnica se ha utilizado para la evaluación de las propiedades dinámico mecánicas de los poliuretanos en función del tiempo, la temperatura o la frecuencia mientras que el poliuretano está sometido a una fuerza oscilatoria periódica [207]. Esta técnica mide las propiedades viscoelásticas de un material como el módulo elástico o de almacenamiento (E'), el módulo viscoso o de pérdidas (E'') y tan delta. A partir de las curvas resultantes se pueden determinar diferentes parámetros, entre ellos la temperatura de transición vítrea (T_g).

Dependiendo del tipo de ensayo a realizar, de las dimensiones de la probeta, de la naturaleza del material y del modo de solicitud de esfuerzos y deformaciones, se utilizan diferentes geometrías de ensayo. Se pueden realizar ensayos de compresión, penetración, flexión en 3 puntos, tensión (fibras o películas), cizalla, etc. En todos estos ensayos, la muestra es sometida a un movimiento oscilatorio periódico.

Las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos se midieron en un equipo DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, USA) acoplado a un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido. La mordaza empleada fue de flexión en 3 puntos con una longitud entre apoyos de 20 mm. La muestra se enfrió a -80 °C para posteriormente calentarla hasta 200 °C a una velocidad de 3 °C/min mientras se le sometía a una deformación oscilatoria de amplitud 20 μm con una frecuencia de 1 Hz.

2.3.3. Propiedades adhesivas

La determinación de las propiedades adhesivas de las dispersiones acuosas de poliuretano se realizó mediante ensayos de pelado en T, preparando uniones adhesivas PVC flexible/dispersión de poliuretano/PVC flexible (Figura 2.5). Las probetas de PVC empleadas presentan dimensiones 30 mm x 150 mm x 5 mm y fueron suministradas por Celtecnica S.L. (Monóvar, Alicante). Antes de aplicar la dispersión, se limpiaron las probetas de PVC flexible mediante frotado o “wiping” con metil etil cetona (MEK) (Jaber S.A., Madrid) para eliminar el plastificante de la superficie. Posteriormente, se dejó evaporar el disolvente durante 10 minutos al aire. La cantidad de dispersión aplicada fue controlada mediante la aplicación de una varilla de gramaje que regula el espesor de película líquida a 200 μm . Posteriormente, se dejó evaporar el agua que contiene la dispersión durante 1 hora a temperatura ambiente. La película de poliuretano aplicada a cada una de las superficies de PVC a unir se calentó a 85 $^{\circ}\text{C}$ utilizando radiación infrarroja (proceso de reactivación). Una vez que se han reactivado las películas de poliuretano, se ponen en contacto de forma rápida y se aplica una presión de 4 kg/cm^2 durante 10 segundos a la unión.

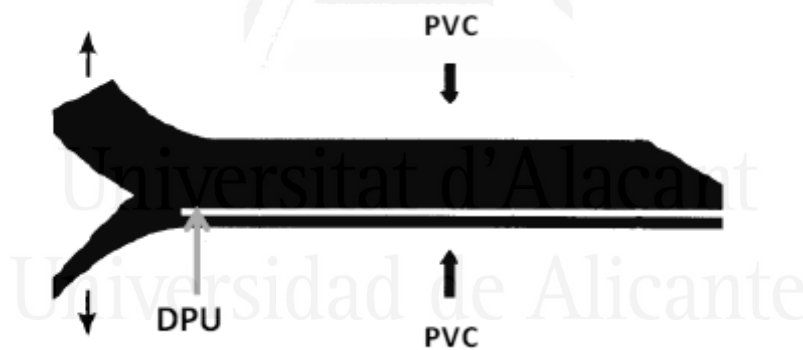


Figura 2.5. Unión adhesiva utilizada en la realización de los ensayos de pelado en T [208].

Los ensayos de pelado en T se realizaron en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (Instron, Buckinghamshire, Inglaterra) utilizando una velocidad de separación de las mordazas de 100 mm/min. Los valores obtenidos son la media aritmética de 3 réplicas. La adhesión final de los poliuretanos se evaluó a las 72 horas desde la formación de la unión adhesiva.

2.4. APLICACIÓN DEL DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

En este apartado se detallan los diseños experimentales empleados para este trabajo y las herramientas propias del diseño de experimentos empleadas para el análisis de los resultados.

2.4.1. Diseños factoriales empleados

En este trabajo se ha estudiado la influencia de diversos factores relacionados con el proceso de síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano sobre sus propiedades y las de las películas sólidas. Los factores estudiados y sus unidades se muestran en la Tabla 2.4. Para el estudio de los 7 factores seleccionados se han planificado y llevado a cabo dos diseños factoriales de experimentos.

Tabla 2.4. Etiquetas y unidades utilizadas para los factores estudiados.

Factor	Etiqueta	Unidades
Cantidad de contraión	I	moles TEA/moles DMPA
Cantidad de acetona	A	peso acetona/peso polímero
Temperatura durante la adición de agua	T	°C
Caudal del agua añadida	Q	mL/min
Cantidad de agua añadida	S	% en peso de contenido de sólidos
Velocidad de agitación durante la adición de agua	V	rpm
Cantidad de emulsionante interno	E	% en peso de emulsionante interno en el polímero

Se han realizado dos estudios diferentes empleando en cada uno de ellos un diseño factorial de experimentos distinto. En uno de los estudios se han seleccionado todos los factores que según la bibliografía pueden influir durante la etapa de adición de agua de la síntesis de las dispersiones a excepción del factor emulsionante interno, con el objeto de no alterar la composición del poliuretano en este estudio en particular (I, A, T, Q, S y V).

En este estudio se ha empleado un diseño factorial fraccional o *screening* a dos niveles 2^{k-p} con $k=6$ y $p=3$ siendo k el número de factores y $1/2^p$ representa la fracción del diseño completo estudiada ($1/8$ en este trabajo). Esta reducción se realiza para poder estudiar 6 factores en tan solo $2^{6-3}=8$ ensayos en lugar de $2^6=64$ ensayos. No obstante, estudiar un octavo del diseño completo supone no poder estudiar las interacciones entre los factores. Por lo tanto, mediante este diseño experimental es posible estudiar si los factores señalados son influyentes sobre las propiedades estudiadas pero no se obtiene información acerca de la interacción entre los factores. En las Tablas 2.5 y 2.6 se detalla el diseño factorial fraccional o *screening* utilizado y los valores empleados para cada nivel. Para considerar información acerca de la interacción entre factores, se elaboró otro diseño factorial de experimentos.

Tabla 2.5. Factores estudiados en el diseño factorial fraccional o *screening* 2^{6-3} y sus valores a cada nivel.

Factor	Etiqueta	Nivel bajo (-1)	Nivel Alto (+1)
Cantidad de contraión (TEA)	I	0.85	1.15
Cantidad de acetona	A	0.8	1.2
Temperatura durante la adición de agua	T	25	45
Caudal del agua añadida	Q	10	40
Cantidad de agua añadida	S	30	40
Velocidad de agitación durante la adición de agua	V	750	1500

En el otro estudio realizado se incluye la cantidad de emulsionante interno (E) y se añaden dos factores más (E, I y A). Estos factores se seleccionan para este estudio porque, además de influir sobre la etapa de adición de agua, son factores importantes durante la reacción de síntesis del poliuretano. Se aplica un diseño factorial completo (FFD) a dos niveles 2^3 utilizando 3 puntos centrales. De esta manera se puede analizar la influencia de las interacciones entre factores realizando un número asequible de síntesis (ensayos) de $2^3 + 3 = 11$.

Tabla 2.6. Matriz experimental del diseño factorial fraccional o *screening* 2^{6-3} . (Nivel bajo: -1, nivel alto: +1).

Ensayos	Factores					
	T	Q	V	A	S	I
S1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
S2	+1	+1	-1	-1	+1	-1
S3	+1	+1	+1	-1	-1	+1
S4	-1	+1	+1	+1	-1	-1
S5	+1	-1	+1	+1	+1	-1
S6	-1	+1	-1	+1	+1	+1
S7	-1	-1	+1	-1	+1	+1
S8	-1	-1	-1	-1	-1	-1

En las Tablas 2.7 y 2.8 se detalla el diseño factorial completo con 3 puntos centrales utilizado y los valores empleados para cada nivel. Además, la Figura 2.6 muestra el paralelogramo del dominio experimental.

Tabla 2.7. Factores estudiados en el diseño factorial completo 2^3 con 3 puntos centrales y sus valores a cada nivel.

Factor	Etiqueta	Nivel bajo (-1)	Pto central (0)	Nivel Alto (+1)
Cantidad de contraión	I	0.8	1.0	1.2
Cantidad de acetona	A	0.75	1.0	1.25
Cantidad de emulsionante interno	E	5	7	9

Tabla 2.8. Matriz experimental del diseño factorial completo 2^3 con 3 puntos centrales (Nivel bajo: -1, punto central: 0, nivel alto: +1).

Ensayos	Factores		
	A	I	E
FFD1	+1	-1	-1
FFD2	+1	+1	-1
FFD3	-1	-1	-1
FFD4	+1	-1	+1
FFD5	-1	-1	+1
FFD6	+1	+1	+1
FFD7	-1	+1	+1
FFD8	-1	+1	-1
FFD9	0	0	0
FFD10	0	0	0
FFD11	0	0	0

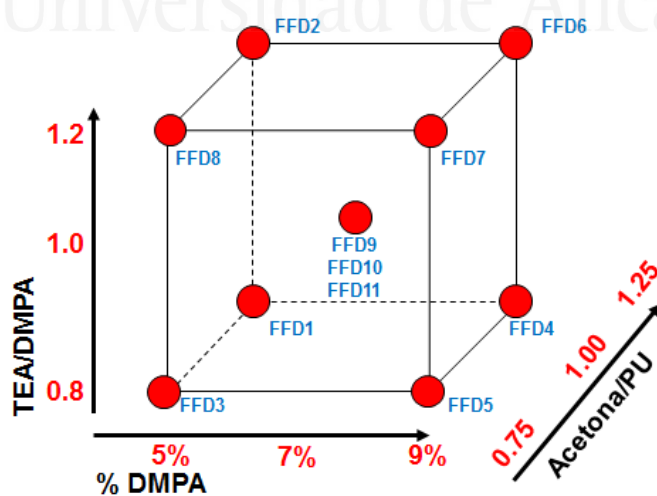


Figura 2.6. Paralelogramo del dominio experimental del diseño factorial completo 2^3 con 3 puntos centrales.

2.4.2. Herramientas analíticas utilizadas

Para el análisis e interpretación de los resultados obtenidos mediante los diseños factoriales de experimentos utilizados en este trabajo se emplean diferentes herramientas analíticas incluyendo los diagramas de Pareto de efectos estandarizados, gráficos de efectos principales y gráficos de interacción. A continuación se explican estas herramientas.

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

El diagrama de Pareto permite detectar los efectos de los factores y de las interacciones que son más importantes en la respuesta analizada [77]. Este diagrama muestra el valor estandarizado de los efectos y dibuja una línea de referencia en el diagrama [209]. Cualquier efecto que sobrepasa esta línea de referencia es potencialmente significativo para la respuesta estudiada. En la Figura 2.7 se muestra un ejemplo de diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

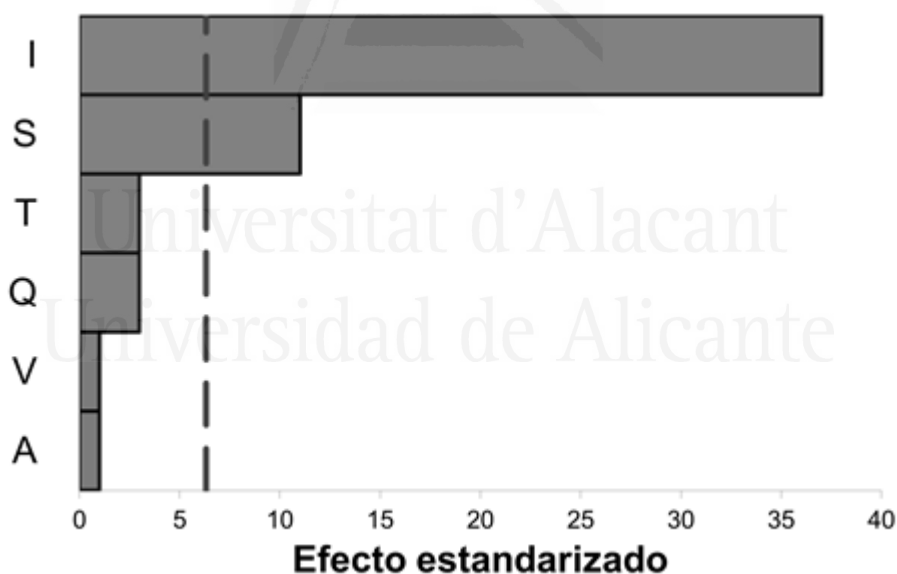


Figura 2.7. Ejemplo de diagrama de Pareto de efectos estandarizados donde cada letra del eje vertical representa un factor.

Para calcular los valores de los efectos estandarizados es necesario realizar previamente un análisis de la varianza (ANOVA) de los resultados obtenidos en el diseño de experimentos. Mediante este análisis se determina si un factor es significativo o no. A partir del análisis de la varianza se determina el valor estadístico t a partir del cual se

calcula el valor del efecto estandarizado y el valor p. El valor p es la probabilidad en tanto por 1 de obtener el valor del efecto que se obtiene o uno mayor si el factor al que se refiere se supone no significativo. Si este valor es inferior al nivel de significación, en este trabajo 0.10, el factor es significativo.

Construyendo el diagrama de Pareto de efectos estandarizados también se comprueba qué factores o interacciones son significativas. Los efectos estandarizados para cada factor se determinan mediante el estadístico de prueba t [209]. Este estadístico t se obtiene al dividir el coeficiente de un modelo de regresión generado a partir de los resultados del experimento mediante el análisis de la varianza (ANOVA) entre el error estándar del coeficiente.

El valor de la línea de referencia es el valor obtenido al considerar un umbral de confianza del 10%. Es decir, existe un 90% de probabilidades para que los factores que sobrepasen la línea de referencia sean significativos en la respuesta analizada. En las primeras etapas del estudio de factores mediante diseños factoriales de experimentos se aconseja un umbral de confianza del 10% para que ningún factor significativo quede excluido de un posterior estudio más profundo [210].

El valor del efecto estandarizado límite para que sea significativo se obtiene trazando el valor t de referencia, donde t es el $(1-\alpha/2)$ cuartil de una distribución t con grados de libertad iguales a los grados de libertad para el término de error ($\alpha=0.10$ en este trabajo).

Gráfico de efectos principales

El gráfico de efectos principales no se basa en un análisis de la varianza de los resultados obtenidos. Es una herramienta cualitativa que aporta información útil. Un gráfico de efectos principales es un gráfico de los valores medios de la respuesta a cada nivel de un factor [77]. Este gráfico se puede utilizar para comparar la significancia relativa de efectos entre varios factores. En la Figura 2.8 se muestra un ejemplo de un gráfico de efectos principales. El signo del efecto principal informa de la dirección del efecto, por ejemplo, si la respuesta media del valor aumenta o disminuye. Por otra parte, la magnitud informa de la fuerza del efecto.

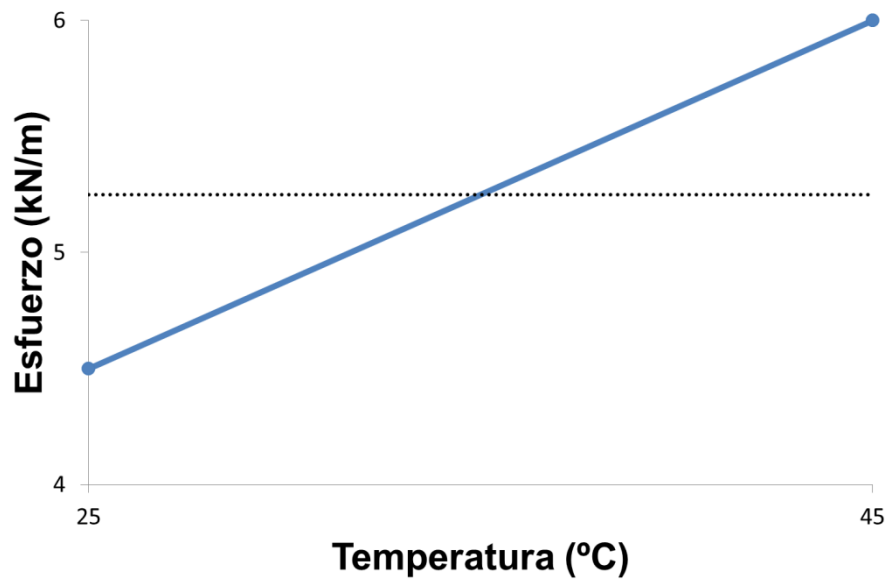


Figura 2.8. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor medio del esfuerzo (kN/m) para todos los experimentos con temperatura = 25 °C y el valor medio para todos los experimentos con temperatura = 45 °C.

Gráfico de interacción

Al igual que el gráfico de efectos principales, el gráfico de interacción no se basa en un análisis de la varianza de los resultados obtenidos, siendo una herramienta cualitativa. Los gráficos de interacción son herramientas gráficas muy potentes que representan la respuesta media de dos factores en todas las posibles combinaciones entre ellos [77]. Es decir, un punto en este gráfico se obtiene fijando los niveles de los dos factores a representar y representando en el eje vertical la media de los valores respuesta de todos los experimentos del diseño en los que los factores del gráfico tienen esos niveles. Por lo tanto, los valores mostrados son una media de todos los factores no representados en el gráfico. En este gráfico si las líneas son paralelas implica que no existe interacción entre los factores. En cambio, cuando las líneas no son paralelas indica la presencia de interacción entre ambos factores. Cuanto mayor es la desviación de ambas líneas con respecto a ser paralelas, mayor es el efecto de interacción. La Figura 2.9 muestra un ejemplo de un gráfico de interacción.

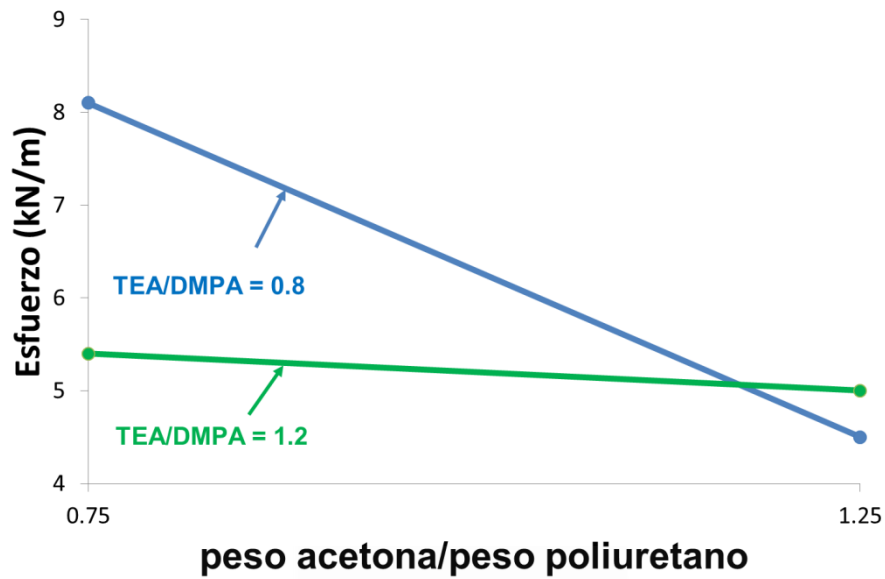


Figura 2.9. Gráfico de interacción donde el valor de esfuerzo cuando TEA/DMPA es 1.2 y peso acetona/peso poliuretano es 0.75 es una media de los valores obtenidos para los dos niveles del otro factor del diseño de experimentos (% DMPA). El cruce de ambas líneas indica interacción entre los factores TEA/DMPA y peso acetona/peso poliuretano.

Capítulo 3

Resultados y discusión



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos acerca de la influencia de algunos factores de la síntesis de las dispersiones de poliuretano sobre distintas variables respuesta. Las variables respuesta seleccionadas corresponden a diferentes propiedades de las dispersiones acuosas de poliuretano así como de las películas sólidas y propiedades adhesivas. Los valores de dichas propiedades se obtienen empleando diferentes técnicas experimentales.

En este trabajo, se analiza cada variable respuesta mediante dos estudios distintos que emplean diferentes tipos de diseños factoriales de experimentos: un diseño factorial fraccionado (*screening*) mostrado en las Tablas 2.5 y 2.6 del capítulo 2 de esta tesis doctoral y un diseño factorial completo (*Full Factorial Design*) con puntos centrales mostrado en las Tablas 2.7 y 2.8 del capítulo 2. En el diseño factorial fraccionado se han seleccionado todos los factores que según la bibliografía pueden influir en las propiedades durante la etapa de adición de agua de la síntesis de las dispersiones. Estos factores son la temperatura durante la adición de agua (T), el caudal de adición de agua (Q), la velocidad de agitación (V), la cantidad de agua o contenido en sólidos (S), la cantidad de acetona añadida (A) y la cantidad de contraíón añadida, TEA en este trabajo (I). En este estudio no se considera la cantidad de emulsionante interno – DMPA - (E) para asegurar que los resultados obtenidos no se deben a la distinta composición del poliuretano. Sin embargo, en el diseño factorial completo se ha incluido la cantidad de DMPA (E) y se añaden dos factores más, la cantidad de TEA (I) y la cantidad de acetona (A). Estos factores se seleccionan para este estudio porque además de influir sobre la

etapa de adición de agua son factores importantes durante la reacción de síntesis del poliuretano.

Los resultados experimentales se muestran mediante diagramas de Pareto de efectos estandarizados, gráficos de efectos principales y gráficos de interacción de factores. Además, se incluyen para cada variable respuesta los resultados experimentales obtenidos y en algunos casos se comparan las gráficas de las cuales se obtienen los datos de las variables respuesta. Los resultados experimentales más relevantes obtenidos en la caracterización de las dispersiones de poliuretano y las películas sólidas de poliuretano para cada experimento se muestran en el Anexo B de esta tesis doctoral.

Este capítulo se subdivide en 3 subapartados: 1) dispersiones acuosas de poliuretano, 2) películas sólidas de poliuretano, y 3) adhesión de las dispersiones de poliuretano (uniones adhesivas). En cada uno de estos subapartados, se determina la incidencia de las diferentes modificaciones experimentales realizadas durante la síntesis de las dispersiones de poliuretano en cada una de las variables respuesta analizadas. Además, al final de este capítulo se realiza una discusión conjunta de todos los resultados experimentales, relacionando los diferentes factores estudiados con la estructura y propiedades de las dispersiones, películas sólidas y adhesivos de poliuretano.

Conviene indicar que en la síntesis del experimento FFD7 (experimento 7 del diseño factorial completo con puntos centrales) no se ha obtenido una dispersión sino un gel (Figura 3.2), lo que afecta a las variables respuesta y al análisis de los resultados experimentales de manera particular.

3.1. DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIURETANO

Las variables respuesta seleccionadas para el estudio de la influencia de distintos factores en las propiedades de las dispersiones acuosas de poliuretano han sido el tamaño medio de partícula, la viscosidad, el pH y la estabilidad. Cada una de estas variables respuesta se analiza separadamente.

3.1.1. Tamaño medio de partícula

Se consideran separadamente el estudio de la influencia de los factores que intervienen en la etapa de adición de agua en la síntesis de dispersiones de poliuretano sobre el

tamaño de partícula empleando un diseño factorial fraccional de experimentos (*screening*) y el estudio de la influencia de los factores y sus interacciones que intervienen tanto en la síntesis del poliuretano como en la etapa de adición de agua empleando un diseño factorial completo con puntos centrales (*Full Factorial Design*).

Diseño factorial fraccional (*screening*)

Las dispersiones de poliuretano sintetizadas para este estudio contienen 7% en peso de DMPA. Los tamaños medios de partícula de las dispersiones de poliuretano se muestran en la Tabla 3.1, los cuales oscilan en amplio rango de valores (71 a 1993 nm).

Tabla 3.1. Valores del tamaño medio de partícula de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada como relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	Tamaño medio de partícula [nm]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	71
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	126
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	1285
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	147
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	1886
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	75
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	1933
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	111

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para el tamaño medio de partícula como variable respuesta, se muestra en la

Figura 3.1, en la que ninguno de los factores estudiados es significativo para el tamaño medio de partícula.

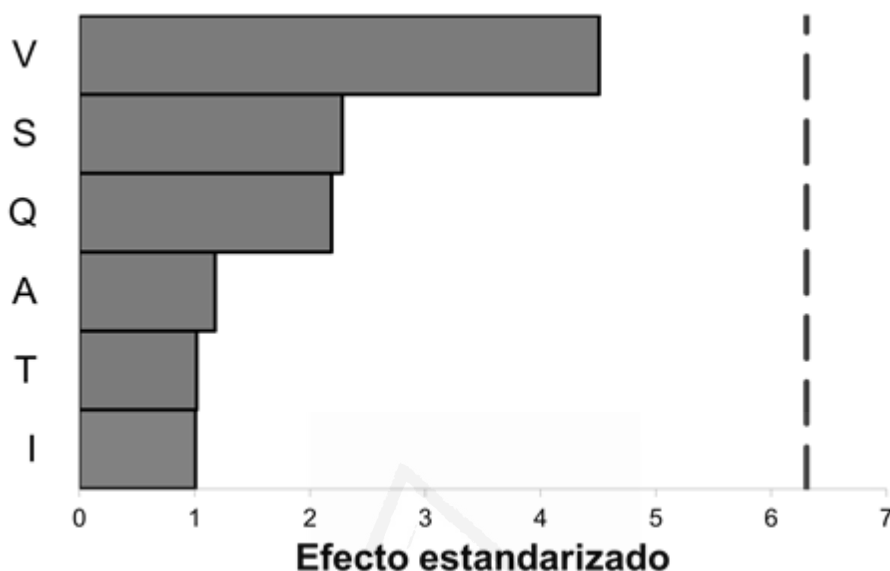


Figura 3.1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **tamaño medio de partícula** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Esta conclusión no concuerda con resultados publicados en la literatura [98,99,103] en los que se apunta, en conjunto, que la cantidad de acetona, la temperatura de adición de agua, el caudal de agua y la velocidad de agitación determinan el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano. En estos estudios, la composición y valores de proceso empleados en la síntesis de las dispersiones de poliuretano no parecen ser comparables al dominio que se ha utilizado en este trabajo. Por ejemplo, en uno de los estudios publicados [103] se sintetizaron dispersiones que contienen cationes $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ y Na^+ , y aniones COO^- y SO_3^- . Además, en este mismo estudio, las cantidades de acetona añadida son muy elevadas (acetona/PU = 2.8-4.5), mientras que en esta tesis doctoral la cantidad de acetona es mucho menor (acetona/PU = 0.75-1.25). Por otra parte, en este trabajo se muestra que la cantidad de agua añadida (la cual determina el contenido en sólidos) no parece influir en el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano, lo que concuerda con un estudio previo [80].

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%). Los valores experimentales del tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano obtenidas para este estudio se muestran en la Tabla 3.2, los cuales varían entre 70 y 1987 nm; el valor para la dispersión FFD7 es muy elevado debido a que se obtiene un gel (Figura 3.2).

Tabla 3.2. Valores del tamaño medio de partícula de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (full factorial design). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Tamaño medio de partícula [nm]
FFD1	1.25	0.8	5	269
FFD2	1.25	1.2	5	154
FFD3	0.75	0.8	5	120
FFD4	1.25	0.8	9	509
FFD5	0.75	0.8	9	211
FFD6	1.25	1.2	9	1987
FFD7	0.75	1.2	9	10435
FFD8	0.75	1.2	5	70
FFD9	1.00	1.0	7	161
FFD10	1.00	1.0	7	85
FFD11	1.00	1.0	7	186

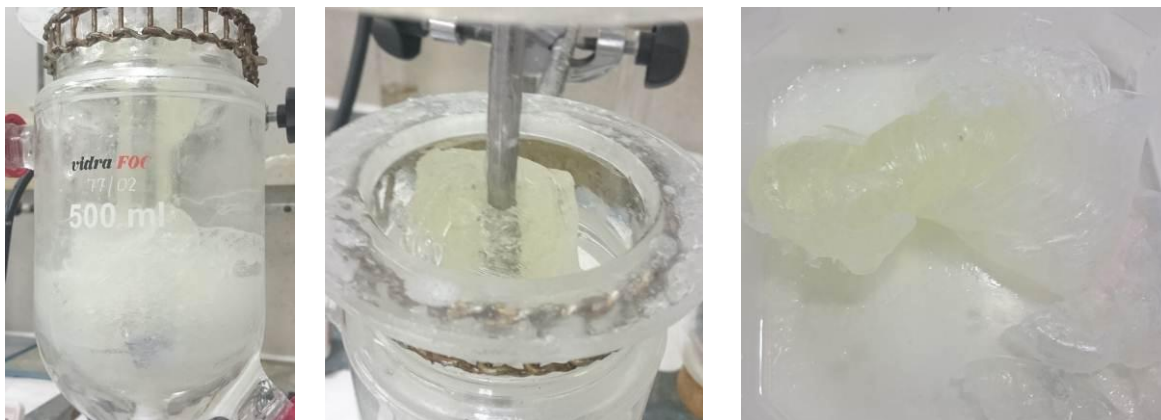


Figura 3.2. Formación de gel durante la síntesis del experimento FFD7.

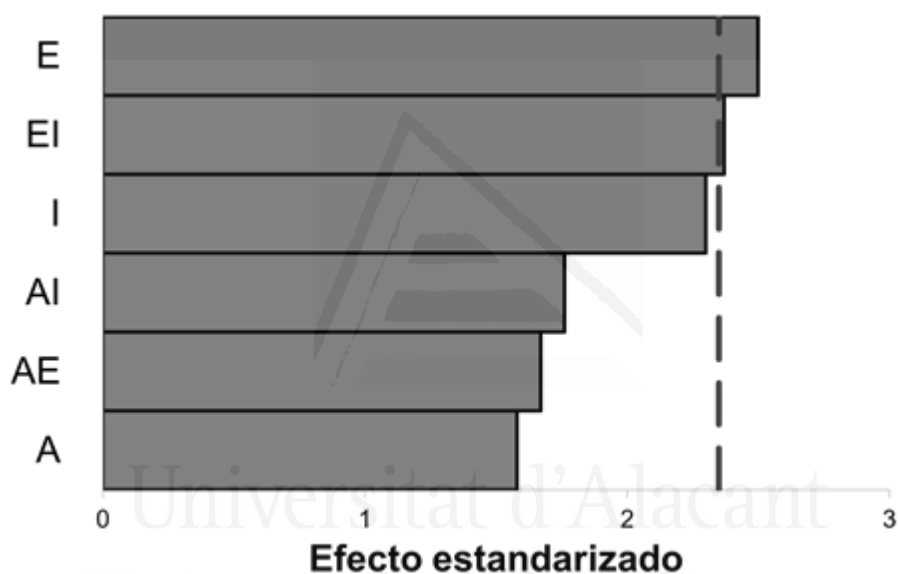


Figura 3.3. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **tamaño medio de partícula** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales para el tamaño medio de partícula como variable respuesta se muestra en la Figura 3.3, en la que se observa que la cantidad de DMPA (E) es un factor significativo en el tamaño medio de partícula. Cuando se produce una variación en la cantidad de DMPA añadida en la síntesis de las dispersiones de poliuretano, se modifica el número de segmentos duros ionoméricos, que acortan la cadena y añaden grupos iónicos, por lo que se puede esperar que el diferente contenido ionomérico influya

significativamente en el tamaño medio de partícula de las dispersiones. Además, existe una interacción entre la cantidad de DMPA y la cantidad de TEA, de manera que ambos factores influyen en el tamaño medio de partícula de las dispersiones, la cual se muestra en la Figura 3.4.

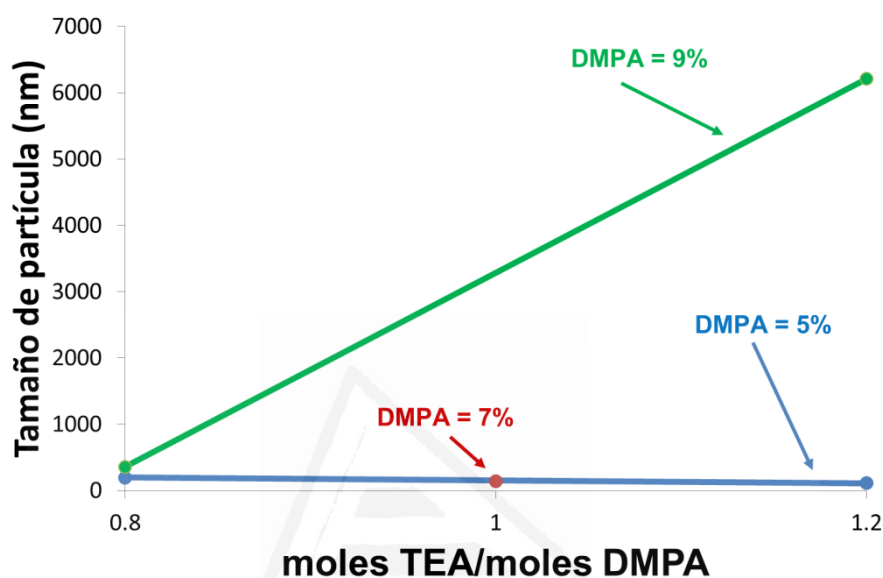


Figura 3.4. Gráfico de interacción entre la cantidad de TEA añadida (I) y la cantidad de DMPA añadida (E) para la variable respuesta **tamaño medio de partícula**. El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

El valor de la variable respuesta situado en el eje Y del gráfico de interacción de la Figura 3.4 es el valor medio de la variable respuesta que se obtiene teniendo en cuenta todos los experimentos del diseño que poseen los valores fijados en el eje X. Esto sucede en todos los gráficos de interacción mostrados en este trabajo. Por ejemplo, en la Figura 3.4, el valor del tamaño de partícula indicado para el punto con DMPA = 5% y moles TEA/moles DMPA = 0.8 es el valor medio de dos experimentos, aunque en uno de ellos el factor cantidad de acetona añadida es 0.75 y en el otro es 1.25. El resultado que aparece en el eje Y para ese punto es la media de la variable respuesta obtenida en ambos experimentos.

La construcción del gráfico de interacción se realiza de esta forma debido al propio proceso de cálculo del efecto de las interacciones en el que existe un paso intermedio donde se construye una tabla con las 4 combinaciones posibles entre los dos factores cuya interacción se desea estudiar. Para cada una de esas 4 combinaciones se calcula la

media de la variable respuesta, considerando en cada una de ellas todos los valores que se obtienen y todos los factores restantes no considerados. Esos 4 valores obtenidos son los valores representados en el gráfico de interacción [211,212]. Además, en los gráficos de interacción de este trabajo se indican también (en color rojo) los valores medios obtenidos en los 3 puntos centrales del dominio experimental.

En el gráfico de interacción de la Figura 3.4 se muestran dos comportamientos diferenciados. Cuando la cantidad de DMPA añadida es inferior al 9% en peso, los tamaños medios de partícula de las dispersiones de poliuretano son bajos, lo que indica que no se forman agregados. Además, al aumentar la cantidad de TEA, disminuye el tamaño medio de partícula de las dispersiones. Por lo tanto, el tamaño de partícula disminuye al aumentar la hidrofiliidad de las cadenas de poliuretano, lo que concuerda con estudios previos [25,80,82,84,85,96,99-101,103,106,107,113,115,116,120,142,144, 153-157]. No obstante, cuando la cantidad de DMPA es elevada (9% en peso), el tamaño medio de partícula de la dispersión aumenta considerablemente, aumentando notoriamente al aumentar la cantidad de TEA, es decir, al aumentar la hidrofiliidad de las cadenas de poliuretano. Como consecuencia, se acaba produciendo la formación de un gel cuando se alcanza un valor límite de hidrofiliidad, tal y como se describe en la literatura [96]. Además, los datos experimentales de este trabajo muestran que las condiciones necesarias para la formación del gel no son simplemente un estado de alta hidrofiliidad ($E = 9\%$ en peso de DMPA, $I = 1.2$ moles TEA/moles DMPA) sino que también es necesario que la cantidad de acetona sea mínima ($A = 0.75$ peso acetona/peso PU). Por tanto, la reducción de la cantidad de acetona parece favorecer la formación del gel en la dispersión FFD7. Además, cuando se reduce la cantidad de acetona, se produce un aumento de la constante dieléctrica del sistema agua-acetona lo que provoca una disminución del tamaño de partícula, generando una mayor superficie de grupos hidrófilos [142]. En un caso límite donde la hidrofiliidad sea muy elevada, la absorción de agua por las partículas será tan alta que el volumen efectivo de las partículas aumentará produciéndose agregados hasta formar un gel [126].

Los resultados del diseño de experimentos muestran que la hidrofiliidad de la cadena polimérica es el parámetro que más influye en el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano, ya sea por la cantidad de DMPA o por la cantidad de TEA añadida; el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano disminuye al aumentar la hidrofiliidad, hasta que para un nivel de hidrofiliidad dado, se empiezan a

producir agregados de partículas, llegando a formarse geles [116]. La formación de geles para altos niveles de hidrofiliicidad se favorece al disminuir la cantidad de acetona.

Al existir grupos hidrófilos en las cadenas de poliuretano, éstos absorben una capa delgada de agua en la superficie de la micela. Al aumentar el número de grupos hidrófilos superficiales en la micela, el tamaño medio de partícula disminuye, el número de micelas aumenta y, por tanto, aumenta la superficie de la micela. Esto favorece la formación de enlaces de hidrógeno con otros grupos hidrófilos, produciéndose entrecruzamientos. Si estos entrecruzamientos son suficientemente abundantes, se forman redes tridimensionales que encierran la fase dispersa y se produce un gel. Si existe poca cantidad de acetona, el agua encuentra menos dificultad en desplazar la acetona y solvatar los grupos hidrófilos, favoreciendo la aparición del gel. La Figura 3.5 muestra la distinta apariencia de una dispersión acuosa de poliuretano y un gel.

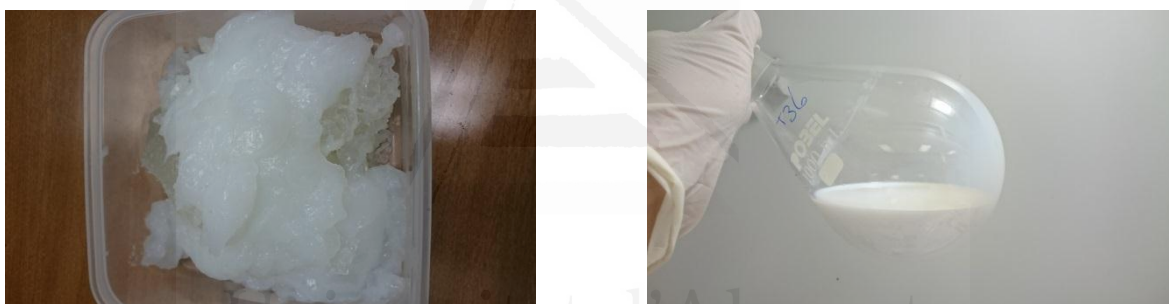


Figura 3.5. Diferente apariencia entre un gel y una dispersión acuosa de poliuretano. Gel obtenido en la síntesis del experimento FFD7 (izquierda) y dispersión obtenida en la síntesis del experimento FFD3 (derecha).

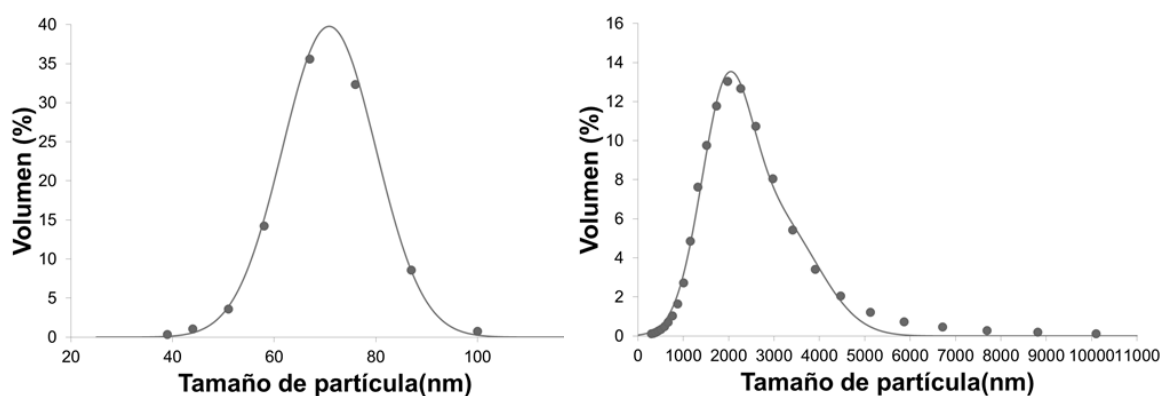


Figura 3.6. Distribuciones de tamaños de partícula para el experimento S1 (izquierda) con tamaño medio de partícula de 71 nm y distribución de tamaño de partícula para el experimento S7 (derecha) con tamaño medio de partícula de 1933 nm.

Por último, en las dispersiones con tamaños medios de partícula elevados se observa que la distribución de tamaños de partícula es amplia, mientras que las dispersiones con tamaños medios de partículas menores (< 300 nm) muestran distribuciones estrechas de tamaños de partícula. La Figura 3.6 muestra dos distribuciones de tamaños de partícula donde se muestra la dispersión del diseño factorial fraccional con menor tamaño medio de partícula (S1) y la de mayor (S7) donde se cumple la afirmación anterior. Estos resultados experimentales concuerdan con los obtenidos en la literatura [82,83,156,167].

3.1.2. Viscosidad

Diseño factorial fraccional (screening)

Tabla 3.3. Valores de viscosidad de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (screening). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	Viscosidad [mPa·s]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	17
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	21
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	14
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	9
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	53
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	153
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	908
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	11

En este apartado se incluyen los resultados del estudio que analiza la influencia de los factores que intervienen en la etapa de adición de agua en la síntesis de dispersiones de poliuretano sobre la viscosidad empleando un diseño factorial fraccional de experimentos

(*screening*). Las dispersiones sintetizadas para este estudio se obtuvieron usando 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de viscosidad de las dispersiones de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.3, los cuales varían entre 9 y 908 mPa.s.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la variable respuesta viscosidad se muestra en la Figura 3.7, en la que se observa que ninguno de los factores seleccionados afecta de manera significativa a la viscosidad de la dispersión de poliuretano.

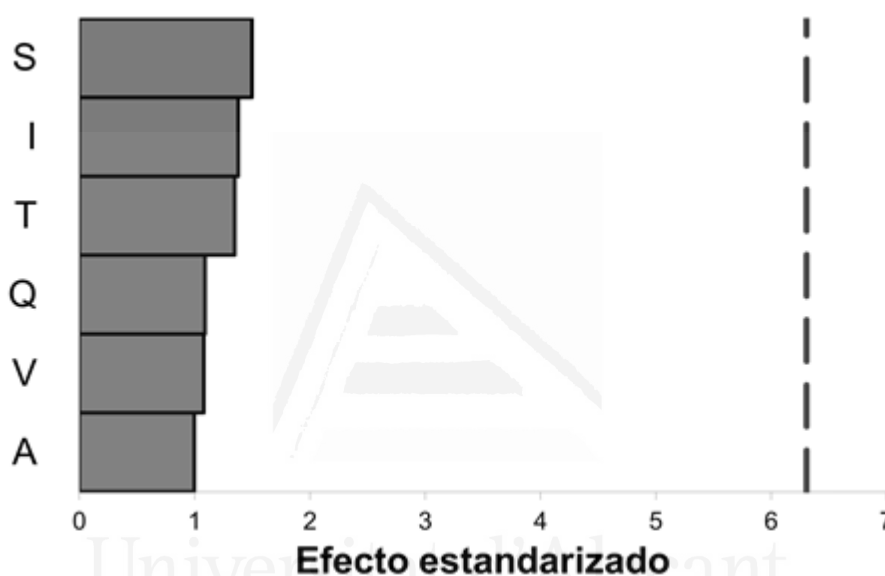


Figura 3.7. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **viscosidad** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

En este apartado se incluyen los resultados del estudio que analiza la influencia de los factores y sus interacciones que intervienen tanto en la síntesis del polímero de poliuretano como en la etapa de adición de agua empleando un diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design).

Para sintetizar las dispersiones de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%). Los valores experimentales de viscosidad de las

dispersiones de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.4, los cuales varían entre 14 y 887 mPa·s.

Tabla 3.4. Resultados de viscosidad de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Viscosidad [mPa·s]
FFD1	1.25	0.8	5	14
FFD2	1.25	1.2	5	127
FFD3	0.75	0.8	5	16
FFD4	1.25	0.8	9	14
FFD5	0.75	0.8	9	29
FFD6	1.25	1.2	9	887
FFD7	0.75	1.2	9	802
FFD8	0.75	1.2	5	577
FFD9	1.00	1.0	7	50
FFD10	1.00	1.0	7	86
FFD11	1.00	1.0	7	92

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales para la viscosidad como variable respuesta se muestra en la Figura 3.8, en la que se observa que los factores cantidad de TEA (I), cantidad de DMPA (E) e interacción entre cantidad de TEA y de DMPA (EI) son significativos.

La cantidad de TEA añadida (I) parece ser un factor significativo en el diseño factorial completo con puntos centrales y no lo era en el diseño factorial fraccional. Esta diferencia se debe a la distinta aproximación del modelo generado en el análisis de la varianza (ANOVA) y el modelo real en cada uno de los diseños. En principio, un diseño factorial

completo es más fiable que uno fraccional porque los valores de los efectos principales en los diseños factoriales fraccionados están confundidos. Además, el diseño factorial completo con 3 puntos centrales para 3 factores posee más grados de libertad que el diseño factorial fraccional para 6 factores. Por lo tanto, puede suceder que un mismo factor en un diseño aparezca como significativo y en otro no. No obstante, si un factor aparece como significativo en un diseño, ha de ser considerado para su estudio.

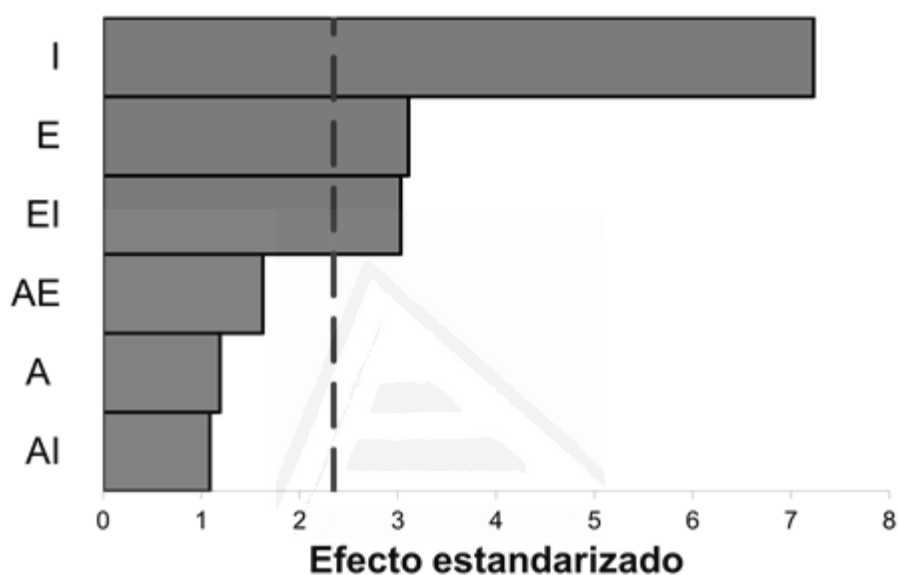


Figura 3.8. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **viscosidad** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

En el diseño factorial completo con puntos centrales (Figura 3.8) se constata que la hidrofiliicidad de las cadenas de poliuretano influye significativamente en la viscosidad de las dispersiones. El gráfico de interacciones de la Figura 3.9 muestra la interacción entre la cantidad de TEA añadida y la cantidad de DMPA añadida durante la síntesis en la viscosidad de las dispersiones de poliuretano.

Al aumentar la hidrofiliicidad de la cadena de poliuretano aumenta la viscosidad de la dispersión. Si la cantidad de TEA añadida es baja, la viscosidad de la dispersión es baja, independientemente de la cantidad de DMPA adicionada, ya que los grupos del emulsionante interno son hidrófobos hasta que la adición de TEA los convierte en

hidrófilos, y por tanto, la viscosidad se mantiene baja hasta que las cadenas de poliuretano son hidrófilas. La cantidad de DMPA determina la hidrofiliicidad que puede alcanzar la cadena de poliuretano, pero la cantidad de TEA añadida regula su hidrofiliicidad.

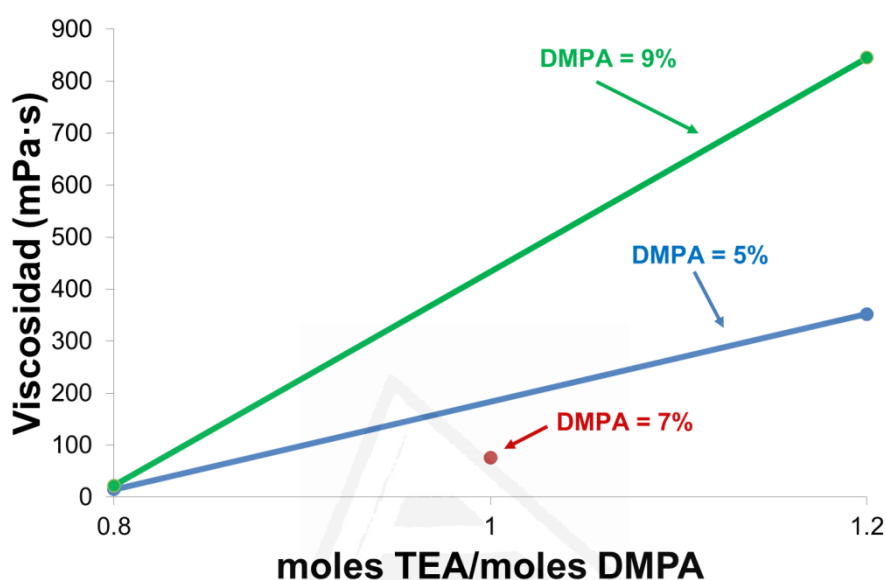


Figura 3.9. Gráfico de interacción entre la cantidad de TEA añadida (I) y la cantidad de DMPA añadida (E) para la variable respuesta **viscosidad**. El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

Por tanto, la viscosidad de las dispersiones de poliuretano se afecta por la hidrofiliicidad de las cadenas de poliuretano. Cuanto mayor es la hidrofiliicidad, mayor es la interacción entre las partículas creando una fricción que aumenta la viscosidad [107,134]. La cantidad de DMPA aporta los segmentos potencialmente hidrófilos a las micelas, por lo que dicha cantidad determina la hidrofiliicidad que se puede alcanzar, mientras que el TEA activa los segmentos transformándolos de hidrófobos a hidrófilos, regulando la hidrofiliicidad final de la dispersión de poliuretano.

3.1.3. pH

Diseño factorial fraccional (*screening*)

En este apartado se incluyen los resultados del estudio que analiza la influencia de los factores que intervienen en la etapa de adición de agua en la síntesis de dispersiones de

poliuretano sobre el pH empleando un diseño factorial fraccional de experimentos (*screening*). Las dispersiones sintetizadas para este estudio se obtuvieron usando 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de pH de las dispersiones de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.5, los cuales varían entre 7.2 y 8.5.

Tabla 3.5. Valores de pH de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	pH
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	8.4
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	7.3
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	8.5
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	7.5
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	7.2
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	8.1
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	8.1
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	7.4

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta pH se muestra en la Figura 3.10, en la que se observa que el pH depende de la cantidad de TEA añadida (I) y de la cantidad de agua añadida (S).

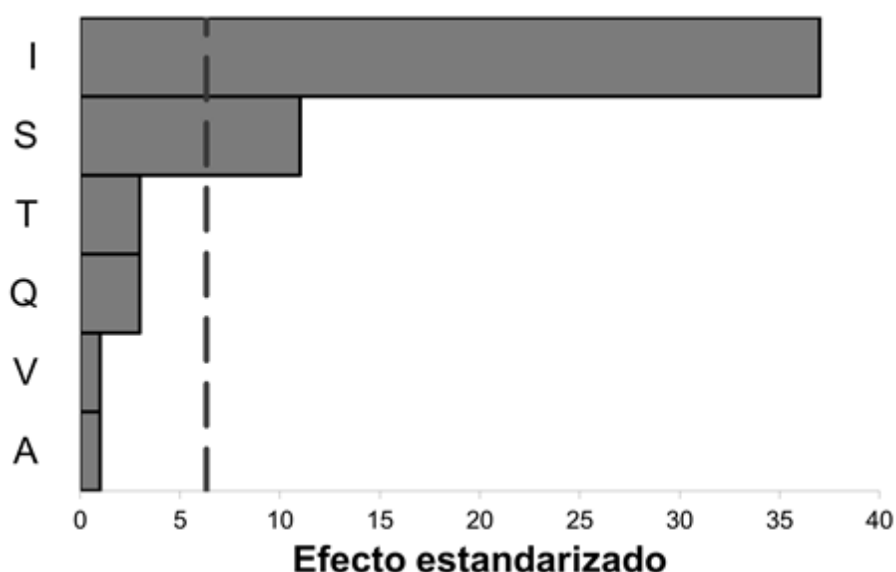


Figura 3.10. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **pH** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%). Los valores experimentales de pH de las dispersiones de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.6, los cuales varían entre 7.1 y 8.7.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales se muestra en la Figura 3.11. Al igual que en el diseño factorial fraccional, se evidencia que el pH depende de la cantidad de TEA añadida. En la Figura 3.12 se muestra que cuanto mayor es la cantidad de TEA, más básica es la dispersión de poliuretano.

En estudios anteriores [120,127] se ha mostrado que el pH de las dispersiones de poliuretano depende de la cantidad de TEA añadida, lo que es lógico teniendo en cuenta que el TEA basicifica al agua.

Tabla 3.6. Valores de pH de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	pH
FFD1	1.25	0.8	5	7.7
FFD2	1.25	1.2	5	8.7
FFD3	0.75	0.8	5	7.4
FFD4	1.25	0.8	9	7.1
FFD5	0.75	0.8	9	7.1
FFD6	1.25	1.2	9	8.1
FFD7	0.75	1.2	9	8.1
FFD8	0.75	1.2	5	8.4
FFD9	1.00	1.0	7	7.8
FFD10	1.00	1.0	7	7.8
FFD11	1.00	1.0	7	8.4

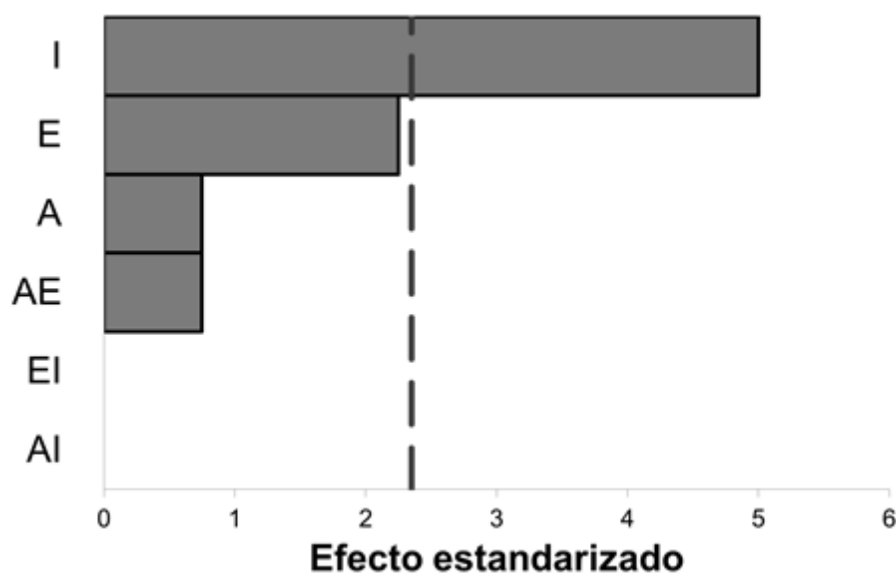


Figura 3.11. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **pH** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

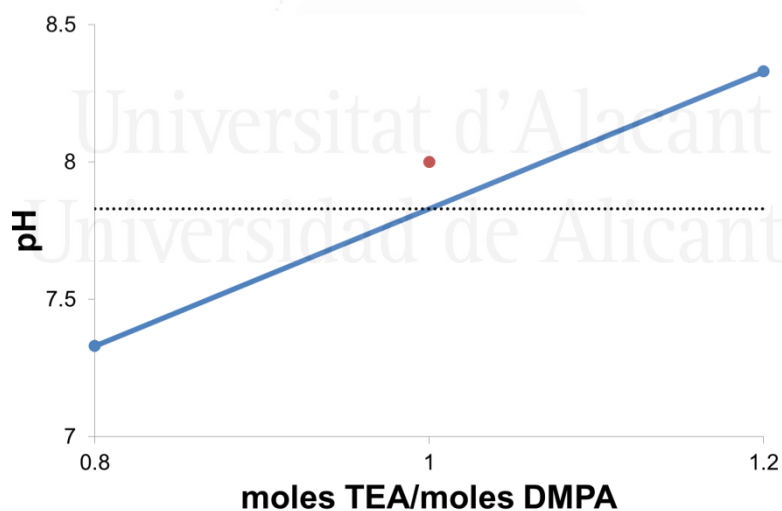


Figura 3.12. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor pH de las dispersiones con respecto a la cantidad de TEA añadida (I). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

3.1.4. Estabilidad

La estabilidad de las dispersiones acuosas de poliuretano se ha medido contabilizando el número de días que soportan sin que se produzca sedimentación o formación de capas diferenciadas. En la Figura 3.13 se muestra la dispersión S3 que es estable ya que no muestra signos de sedimentación o formación de capas y la dispersión S2 que sedimenta.

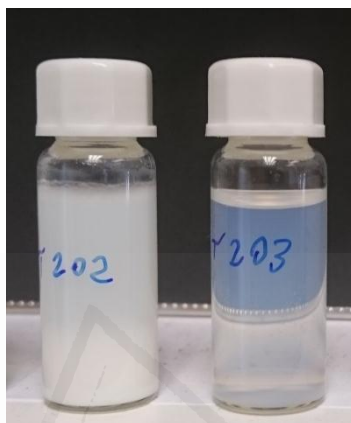


Figura 3.13. Dispersiones S2 (izquierda) y S3 (derecha) del diseño factorial fraccional. En la dispersión S2 se observan dos capas diferenciadas en la que la capa inferior posee mayor concentración de poliuretano mientras que la dispersión S3 se mantiene estable.

Diseño factorial fraccional (*screening*)

En este apartado se incluyen los resultados del estudio que analiza la influencia de los factores que intervienen en la etapa de adición de agua en la síntesis de dispersiones de poliuretano sobre su estabilidad empleando un diseño factorial fraccional de experimentos (*screening*). Las dispersiones sintetizadas para este estudio se obtuvieron usando 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de estabilidad de las dispersiones de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.7, los cuales varían entre 0 y 360 días.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta estabilidad de la dispersión se muestra en la Figura 3.14, en la que se observa que ninguno de los factores estudiados es significativo.

Tabla 3.7. Estabilidad (tiempo de desfase) de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	Estabilidad [días]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	360
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	0
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	360
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	0
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	0
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	360
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	360
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	360

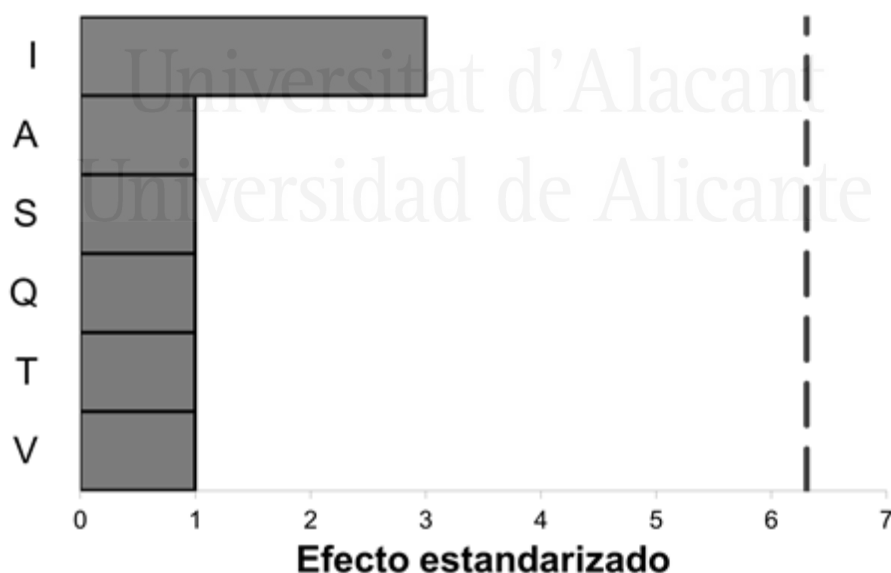


Figura 3.14. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **estabilidad** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%). Los valores experimentales de estabilidad de las dispersiones de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.8, los cuales varían entre 0 y 360 días.

Tabla 3.8. Estabilidad (tiempo de desfase) de las dispersiones acuosas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (full factorial design). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Estabilidad [días]
FFD1	1.25	0.8	5	0
FFD2	1.25	1.2	5	60
FFD3	0.75	0.8	5	360
FFD4	1.25	0.8	9	0
FFD5	0.75	0.8	9	3
FFD6	1.25	1.2	9	360
FFD7	0.75	1.2	9	360
FFD8	0.75	1.2	5	360
FFD9	1.00	1.0	7	6
FFD10	1.00	1.0	7	60
FFD11	1.00	1.0	7	14

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales se muestra en la Figura 3.15, en la que se evidencia que la cantidad de TEA añadida (I) y la cantidad de acetona añadida (A) son factores significativos en la

estabilidad de las dispersiones acuosas de poliuretano, y que las interacciones AE (cantidad de acetona añadida - cantidad de DMPA añadida) y EI (cantidad de DMPA añadida- cantidad de TEA añadida) son también significativas.

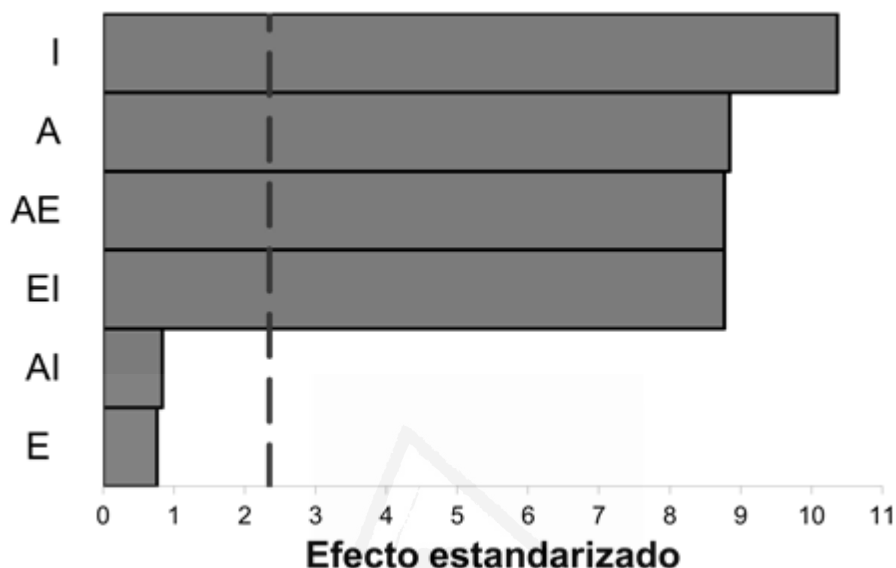


Figura 3.15. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **estabilidad** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

Dado que existen interacciones que afectan a los factores cantidad de DMPA añadida, cantidad de TEA añadida y cantidad de acetona añadida, se han estudiado dichas interacciones para entender cómo afectan a la estabilidad de las dispersiones de poliuretano.

En la Figura 3.16 se observan dos comportamientos diferenciados dependiendo de si la cantidad de DMPA es alta (9% en peso) o baja (5% en peso). Cuando la cantidad de DMPA es 9 % en peso, existe una influencia muy marcada de la cantidad de TEA añadida, produciéndose dispersiones muy poco estables cuando se añade baja cantidad de TEA y muy estables si se añade alta cantidad de TEA. Cuando la cantidad de DMPA es 5% en peso, la cantidad de TEA añadida no influye significativamente en la estabilidad de las dispersiones, pero influye la cantidad de acetona añadida (Figura 3.17). Cuando la cantidad de DMPA es 5% en peso y la cantidad de acetona es baja se obtienen

dispersiones muy estables, pero cuando la cantidad de acetona es alta se obtienen dispersiones poco estables. En cambio, la cantidad de acetona no parece influir en la estabilidad de las dispersiones acuosas cuando la cantidad de DMPA es 9% en peso.

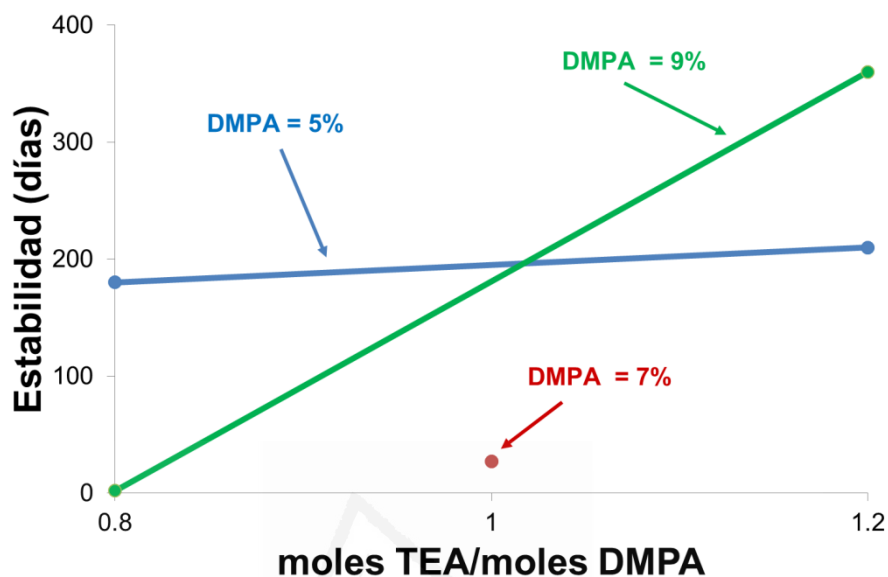


Figura 3.16. Gráfico de interacción entre la cantidad de TEA añadida (I) y la cantidad de DMPA añadida (E) para la variable respuesta estabilidad. El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

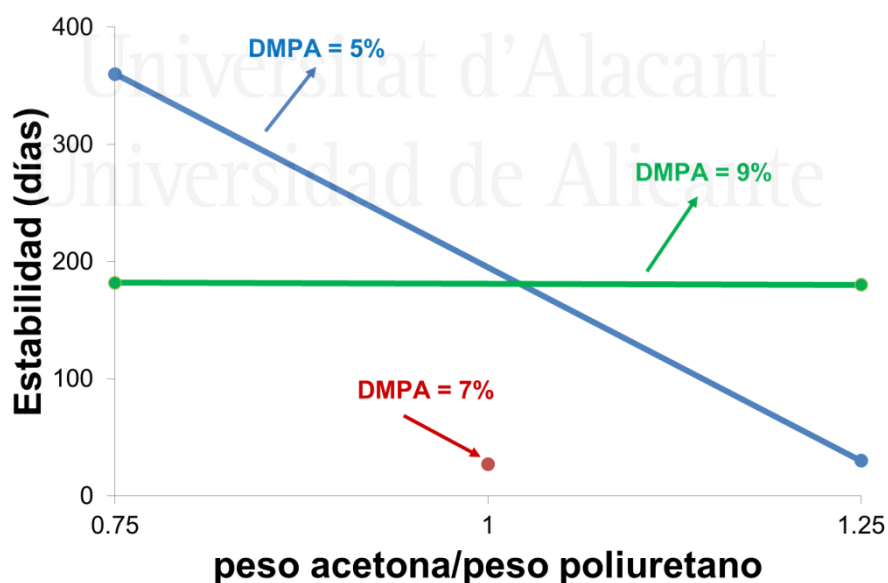


Figura 3.17. Gráfico de interacción entre la cantidad de acetona añadida (A) y la cantidad de DMPA añadida (E) para la variable respuesta estabilidad. El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

Por tanto, la estabilidad de las dispersiones de poliuretano depende de la cantidad de TEA añadida (I) cuando la cantidad de DMPA (E) es elevada, pero cuando la cantidad de DMPA es baja, la estabilidad depende de la cantidad de acetona añadida (A). Durante el proceso de síntesis de las dispersiones de poliuretano, antes de la adición de agua, las cadenas de poliuretano se encuentran solvatadas por acetona. Si la cantidad de DMPA es elevada, la cadena de poliuretano posee mayor cantidad de segmentos duros. Si no se añade suficiente TEA, los segmentos duros se mantienen hidrófobos y si se añade suficiente TEA se transforman en hidrófilos. Al añadir el agua, ésta penetra a través de los grupos hidrófilos y al llegar a los segmentos blandos (hidrófobos) desplaza la acetona, perdiendo la solvatación y produciendo la separación de fases entre segmentos duros y blandos. Cuando existen suficientes grupos hidrófilos, las cadenas de poliuretano se reestructuran en partículas esféricas formando dispersiones estables, por lo que la cantidad de acetona no es significativa. El motivo puede deberse a la existencia de gran cantidad de segmentos duros potencialmente hidrófilos.

Cuando la cantidad de DMPA es baja, se produce menor número de segmentos duros en el poliuretano, por lo que al existir más segmentos blandos, se producirá menor afinidad por el agua que se añade. Independientemente del número de segmentos duros hidrófilos, el factor determinante de la estabilidad de la dispersión de poliuretano es la cantidad de acetona. Si la cantidad de acetona es pequeña, al añadir agua se desplazará más fácilmente la acetona que solvata los segmentos blandos, facilitando el contacto entre los segmentos duros hidrófilos que reestructuran la cadena de polímero en una micela esférica. En cambio, si la cantidad de acetona es elevada, el agua tendrá más dificultad para desplazar la acetona que solvata a los segmentos blandos, manteniéndose algunos solvatados, impidiendo la absorción de agua de los grupos hidrófilos y, por tanto, dificultando una adecuada reestructuración de la cadena polimérica en micelas esféricas, lo que conlleva la formación de una dispersión poco estable.

En estudios previos [83,94,98-100,103,186-189] se ha establecido que, dependiendo de la cantidad de acetona añadida, existen dos mecanismos distintos de formación de micelas que afectan a la estabilidad de la dispersión de poliuretano. Los resultados de este trabajo están de acuerdo con estos estudios en las dispersiones de poliuretano preparadas con cantidades de DMPA inferiores al 9% en peso. Sin embargo, cuando la cantidad de DMPA es alta (9% en peso), la cantidad adicionada de acetona no influye en el mecanismo de formación de micelas, el cual está controlado por la cantidad de TEA añadida.

3.2. PELÍCULAS SÓLIDAS DE POLIURETANO

Una vez que el agua de la dispersión de poliuretano se evapora, se forma una película sólida de poliuretano producida por coalescencia de las micelas. Las propiedades de la película sólida de poliuretano se determinan por la estructura de las micelas de la correspondiente dispersión. Por ello, se analiza la incidencia de diferentes factores en distintas variables respuesta, incluyendo el índice de enlaces de hidrógeno (R), variables respuesta relacionadas con la cristalinidad, variables respuesta relacionadas con la estabilidad térmica, y variable respuesta relacionada con la viscoelasticidad.

3.2.1. Índice de enlaces de hidrógeno

Entre las micelas de poliuretano de la dispersión de poliuretano se establecen enlaces de hidrógeno que afectan tanto a la estructura como a las propiedades de las películas sólidas de poliuretano. La cantidad relativa de enlaces de hidrógeno en las películas de poliuretano se ha estimado mediante espectroscopia IR-ATR en la zona del grupo carbonilo ($1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). Según la literatura [175,213], en la zona del carbonilo de los espectros IR de los poliuretanos se distinguen 4 contribuciones que corresponden a uretano libre + éster, uretano enlazado, urea libre y urea enlazada (Figura 3.18).

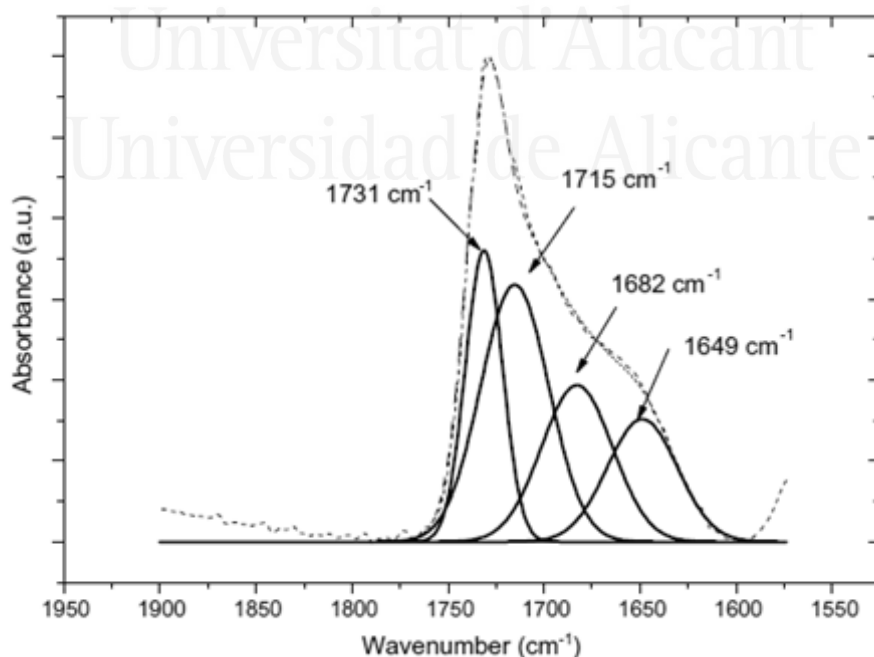


Figura 3.18. Contribuciones de grupos C=O en el espectro IR : uretano libre + éster ($\approx 1731\text{ cm}^{-1}$), uretano enlazado ($\approx 1715\text{ cm}^{-1}$), urea libre ($\approx 1682\text{ cm}^{-1}$) y urea enlazada ($\approx 1649\text{ cm}^{-1}$) [213].

Se ha definido en la literatura [213-216] el índice de enlaces de hidrógeno (R) en poliuretanos como la relación entre el área debajo de las curvas deconvolucionadas de los grupos carbonilo enlazados y el área debajo de las curvas deconvolucionadas de grupos carbonilo libres. El valor de R es una medida relativa de los grupos carbonilo que se asocian por enlaces de hidrógeno, de manera que mayores valores de R indican un mayor número de enlaces de hidrógeno.

Diseño factorial fraccional (*screening*)

Los poliuretanos para este estudio se obtuvieron con 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales del índice de enlaces de hidrógeno (R) de las películas de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.9, los cuales varían entre 0.34 y 1.60.

Tabla 3.9. Valores de los índices de enlaces de hidrógeno (R) de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	Índice R
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	1.47
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	0.89
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	0.81
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	0.34
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	1.60
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	0.57
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	1.35
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	1.04

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta índice de enlaces de hidrógeno (R) de las películas de poliuretano se muestra en la Figura 3.19, en la que se observa que el caudal de agua

(Q), la temperatura durante la adición de agua (T), la cantidad de agua añadida (S) y la cantidad de TEA añadida (I) son factores significativos.

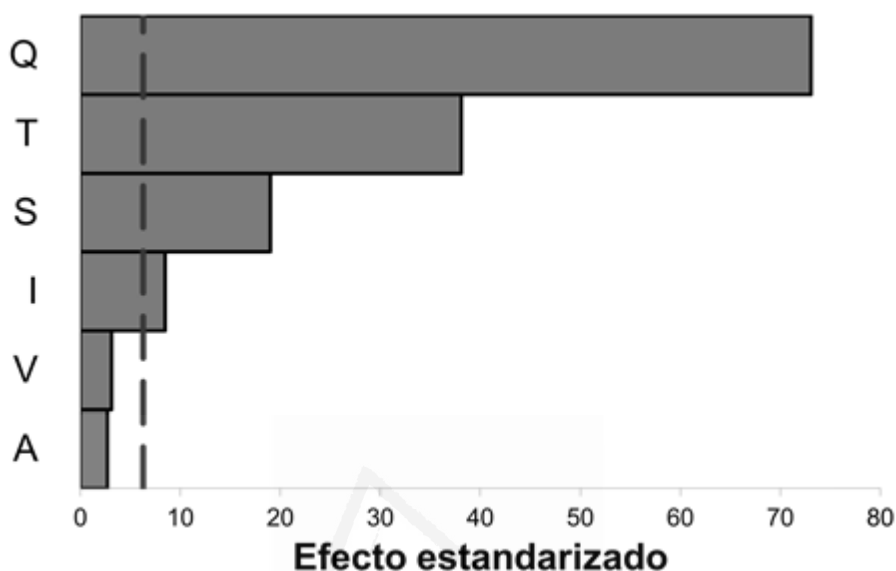


Figura 3.19. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta índice de enlaces de hidrógeno (R) en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

En la Figura 3.20 se muestran las deconvoluciones de los espectros IR-ATR de los dos poliuretanos con mayor diferencias de índice de enlaces de hidrógeno, y en la Tabla 3.10 se muestran los porcentajes relativos de grupos carbonilo. Las principales diferencias corresponden al número de grupos uretano y urea enlazados que son mayores en el poliuretano S5.

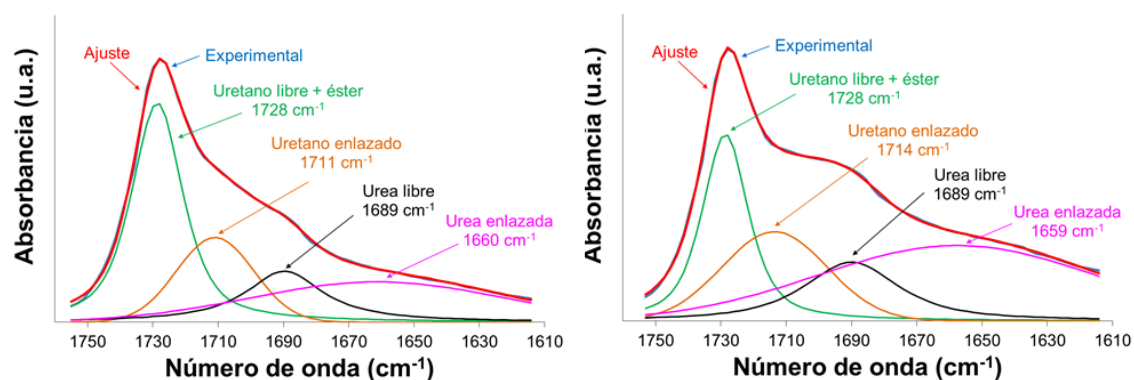


Figura 3.20. Deconvoluciones de los espectros IR-ATR en el rango 1610 - 1760 cm⁻¹ para los poliuretanos S4 (izquierda) con R = 0.34 y S5 (derecha) con R = 1.60.

Tabla 3.10. Contribuciones de especies del grupo carbonilo e índice de enlaces de hidrógeno (R) obtenidos a partir de las deconvoluciones de los espectros infrarrojos de los experimentos que muestran el menor y mayor índice de enlaces de hidrógeno (R).

Experimento	Uretano libre + éster	Uretano enlazado	Urea libre	Urea enlazada	R
S4 Número de onda (cm ⁻¹)	1728	1711	1689	1660	0.34
S4 Porcentaje (%)	36	9	38	17	
S5 Número de onda (cm ⁻¹)	1728	1714	1689	1659	1.60
S5 Porcentaje (%)	23	19	16	42	

Los gráficos de efectos principales de los factores significativos se muestran en la Figura 3.21. El factor que produce un mayor efecto en el número de enlaces de hidrógeno de las películas de poliuretano es el caudal de agua (Q). De hecho, los experimentos S4 y S5 mostrados se sintetizaron empleando caudales distintos ($Q_{S4} = 40$ mL/min; $Q_{S5} = 10$ mL/min). En estudios previos [100,103,133] se ha mostrado la influencia del caudal de agua en el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano.

En este estudio se muestra que cuanto mayor es el caudal de agua, menor es la cantidad de enlaces de hidrógeno en la película sólida de poliuretano. La manera de penetrar el agua en las cadenas de poliuretano durante el proceso de síntesis de la dispersión de poliuretano es muy importante en la configuración final que tendrán las partículas de poliuretano en la dispersión. Si el caudal es bajo, el agua puede desplazar la acetona y solvatar los grupos hidrófilos de la cadena de poliuretano, favoreciendo la formación de micelas esféricas. En el proceso de formación de la película de poliuretano, al evaporarse el agua e ir reduciéndose el espacio entre las partículas, se producirán enlaces de hidrógeno entre los grupos hidrófilos. Si la configuración de las micelas es esférica, la mayor parte de los grupos hidrófilos se sitúan en su superficie y forman enlaces de hidrógeno entre sí. En cambio, si el caudal es elevado, el agua no desplaza correctamente la acetona ni penetra correctamente entre las cadenas de poliuretano y los grupos hidrófilos no se reestructuran en su totalidad en la superficie produciendo micelas con formas no esféricas. En consecuencia, cuando se produce la formación de la película de poliuretano, el número de enlaces de hidrógeno disminuye.

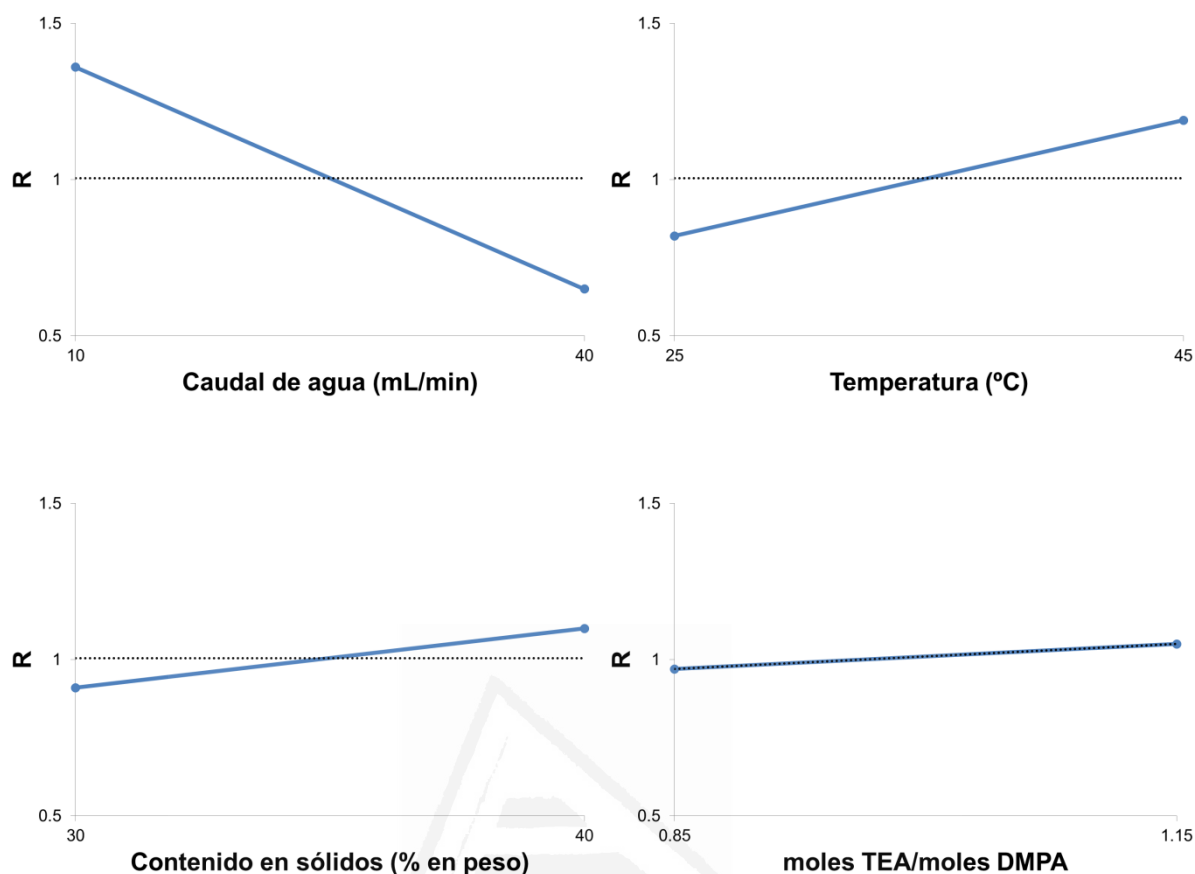


Figura 3.21. Gráficos de efectos principales donde se muestra el valor de R (índice de enlaces de hidrógeno) de las películas de poliuretano para valores bajos y altos de caudal de agua (Q), temperatura durante la adición de agua (T), cantidad de agua añadida o contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA (I).

Este comportamiento también se influye por la temperatura durante la etapa de adición de agua en la síntesis de las dispersiones de poliuretano. Cuando la temperatura es mayor, aumenta el número de enlaces de hidrógeno (Figura 3.21), de acuerdo con estudios anteriores de microscopía TEM que muestran que las películas de poliuretano solamente poseen una configuración de partículas esféricas formadas por segmentos blandos rodeadas de segmentos duros cuando la temperatura durante la adición de agua se sitúa entre 21 y 60 °C [98]. Precisamente, los poliuretanos S4 y S5 se sintetizaron empleando temperaturas distintas durante la etapa de adición de agua ($T_{S4} = 25$ °C; $T_{S5} = 45$ °C).

Por otra parte, al disminuir la cantidad de agua añadida (o aumentar el contenido en sólidos) aumenta el número de enlaces de hidrógeno en las películas de poliuretano (Figura 3.21). Si la cantidad de agua en la dispersión es elevada, pueden aparecer capas o zonas de distinta concentración en la dispersión de poliuretano aún no evaporada

durante el proceso de formación de las películas que puede modificar las interacciones entre las micelas y, por tanto, la cantidad de enlaces de hidrógeno que se forman. De nuevo, los poliuretanos S4 y S5 presentan diferentes contenidos de sólidos ($S_{S4} = 30\%$; $S_{S5} = 40\%$). Además, la Figura 3.21 muestra que el número de enlaces de hidrógeno aumenta al aumentar la cantidad de TEA, aunque el efecto es menos marcado que en los otros tres factores.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Tabla 3.11. Valores de los índices de enlaces de hidrógeno (R) de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Índice R
FFD1	1.25	0.8	5	0.49
FFD2	1.25	1.2	5	2.19
FFD3	0.75	0.8	5	0.82
FFD4	1.25	0.8	9	0.95
FFD5	0.75	0.8	9	1.89
FFD6	1.25	1.2	9	1.06
FFD7	0.75	1.2	9	0.84
FFD8	0.75	1.2	5	0.83
FFD9	1.00	1.0	7	1.53
FFD10	1.00	1.0	7	1.04
FFD11	1.00	1.0	7	0.66

Para sintetizar las dispersiones que generan las películas de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de

agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%). Los valores experimentales del índice de enlaces de hidrógeno (R) de las películas de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.11, los cuales varían entre 0.49 y 2.19.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales se muestra en la Figura 3.22, en la que se evidencia que las interacciones cantidad de acetona-cantidad de TEA (AI) y cantidad de DMPA-cantidad de TEA (EI) son significativas. Estas interacciones se analizan en las Figuras 3.23 y 3.24 mediante los gráficos de interacción de AI y EI, respectivamente.

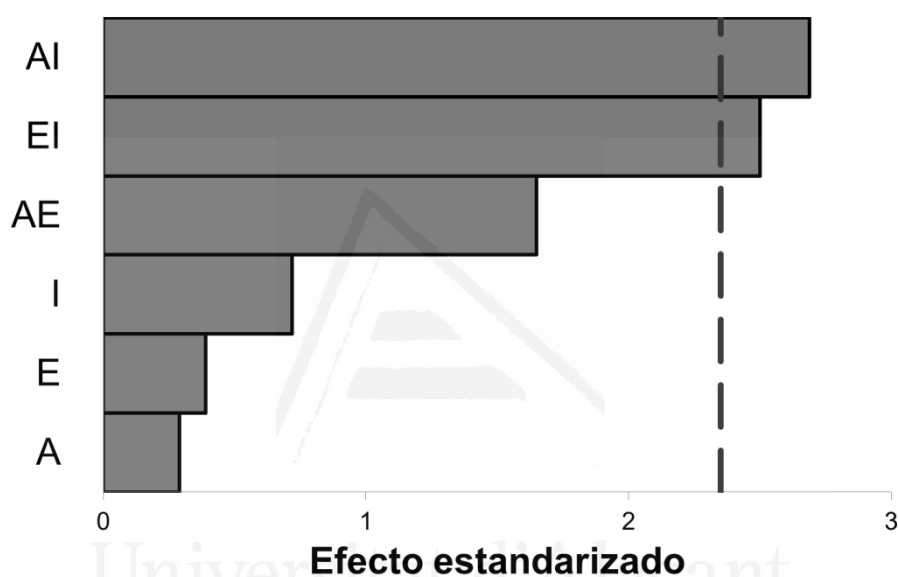


Figura 3.22. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **índice de enlaces de hidrógeno (R)** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

Aunque el diagrama de Pareto de la Figura 3.22 muestra que las interacciones AI y EI son significativas, las Figuras 3.23 y 3.24 muestran que el descenso en las líneas verdes en ambas gráficas (1.2 moles TEA/moles DMPA y 9% en peso de DMPA) se produce en la película obtenida con la dispersión de poliuretano que generaba un gel (dispersión FFD7). Por tanto, en esta película el número de enlaces de hidrógeno es “anómalo” cuando se compara con la obtenida a partir de una dispersión no gelificada, mostrando un valor de índice de enlaces de hidrógeno de 0.84. En consecuencia, se deben descartar los puntos en estas gráficas obtenidos con las películas FFD7. En cambio, si se observan las líneas azules (0.8 moles TEA/moles DMPA y 5% en peso de DMPA) que

corresponden a dispersiones no gelificadas, el número de enlaces de hidrógeno disminuye al aumentar la cantidad de acetona añadida (Figura 3.23) lo que indica que una mayor cantidad de acetona dificulta la reestructuración de las cadenas de poliuretano en micelas esféricas.

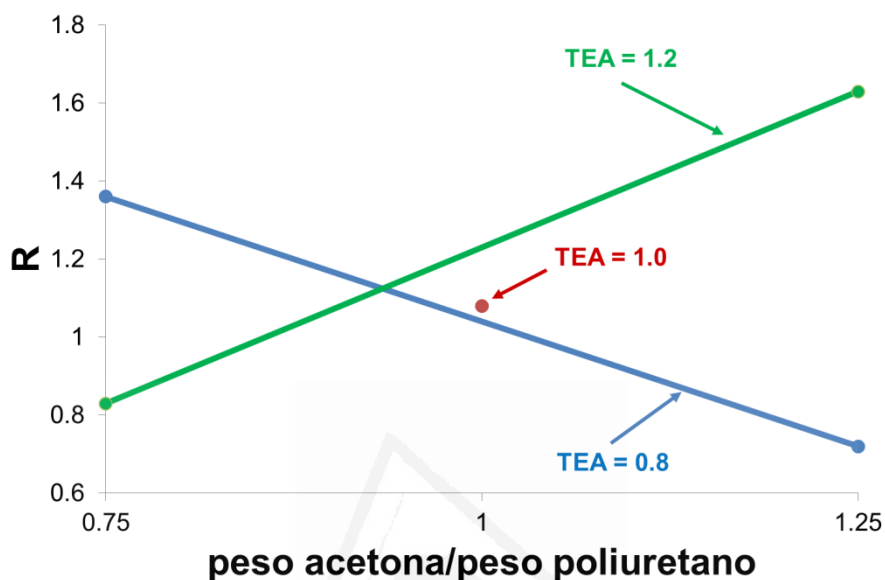


Figura 3.23. Gráfico de interacción entre la cantidad de acetona añadida (A) y la cantidad de TEA añadida (I) para la variable respuesta índice de enlaces de hidrógeno (R). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

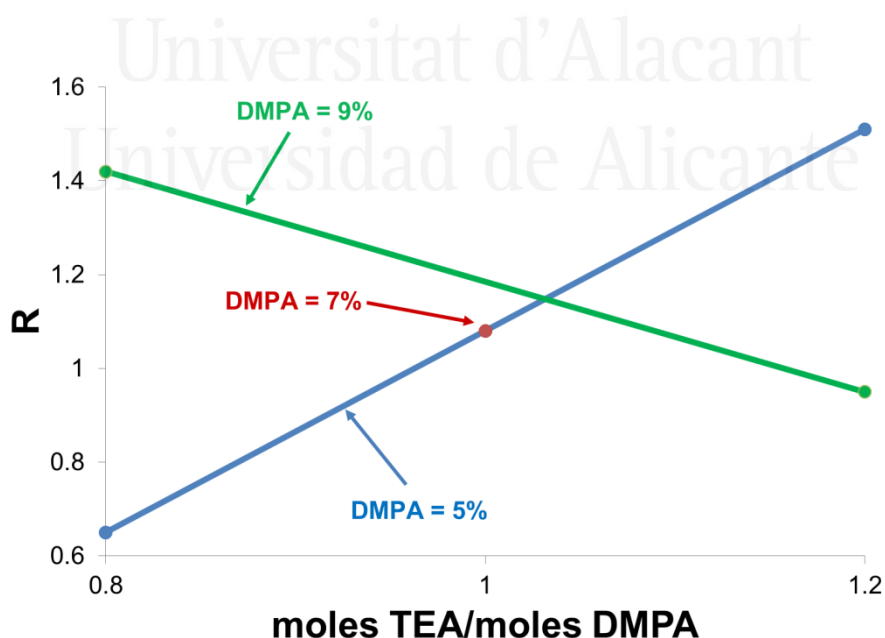


Figura 3.24. Gráfico de interacción entre la cantidad de TEA añadida (I) y la cantidad de DMPA añadida (E) para la variable respuesta índice de enlaces de hidrógeno (R). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

En la Figura 3.24 se muestra que cuando la cantidad de TEA añadida es 0.8 moles de TEA/moles DMPA se produce un cambio muy pronunciado en el número de enlaces de hidrógeno al aumentar la cantidad de DMPA. Este comportamiento concuerda con lo observado recientemente en la bibliografía [106]. No obstante, al variar la cantidad de DMPA, se altera el porcentaje de grupos carbonilo que se emplea para calcular el índice de hidrógeno, por lo que las diferencias podrían ser menos marcadas.

Por tanto, el número de enlaces de hidrógeno que se forman en las películas de poliuretano se influye principalmente por el caudal de agua (Q) y la temperatura a la que se produce su adición (T). Otros factores significativos son la cantidad de agua añadida (S), la cantidad de TEA añadida (I), la cantidad de acetona añadida (A) y la cantidad de DMPA añadida (E). El caudal de agua (Q), la temperatura (T) y las cantidades de acetona (A), TEA (I) y DMPA (E) afectan al número de enlaces de hidrógeno al favorecer o perjudicar la penetración de agua entre las cadenas poliméricas y la solvatación de los grupos hidrófilos de las mismas, para que se reestructuren formando micelas esféricas. Un caudal de agua bajo y una mayor temperatura favorece la penetración del agua entre las cadenas y la solvatación de los grupos hidrófilos, mientras que una mayor cantidad de acetona dificulta este proceso. Al aumentar la cantidad de DMPA y TEA aumenta el número de grupos hidrófilos y se favorece la solvatación por el agua. Además, el aumento de la cantidad de DMPA aumenta el contenido de grupos carbonilo del poliuretano. Por otra parte, la influencia de la cantidad de agua añadida (S) afecta al mecanismo de formación de la película de poliuretano, ya que cuanto mayor es la cantidad de agua se producen mayores diferencias de concentración durante el lento proceso de evaporación del agua, lo que disminuye la formación de enlaces de hidrógeno.

3.2.2. Variables respuesta relacionadas con la cristalinidad

La temperatura de fusión y la entalpía de fusión de las películas de poliuretano, y la temperatura de transición vítrea (T_{gh}) son variables relacionadas con la cristalinidad. Las dos primeras están relacionadas con la cristalinidad de los segmentos blandos mientras que la última se relaciona con la presencia de interacciones iónicas. Por este motivo se han seleccionado como variables respuesta.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se obtiene la temperatura y la entalpía de fusión de las películas de poliuretano en el primer ciclo de calentamiento. En un

estudio previo [25] se relaciona la temperatura y la entalpía de fusión con la fusión de los segmentos blandos y con su cristalinidad, de manera que cuanto mayor era la temperatura y la entalpía de fusión, mayor era la cristalinidad de los segmentos blandos de los poliuretanos. Por otra parte, mediante análisis dinámico térmico mecánico (DMA) se obtiene una temperatura de transición vítrea que hemos asociado a la presencia de interacciones iónicas [88].

Diseño factorial fraccional (*screening*)

Los poliuretanos para este estudio se obtuvieron con 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de la temperatura de fusión de las películas de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.12, los cuales varían entre 44 y 55 °C.

Tabla 3.12. Valores de temperatura de fusión de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	T _{fusión} [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	51
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	47
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	55
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	49
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	44
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	46
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	45
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	46

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta temperatura de fusión de las películas de

poliuretano se muestra en la Figura 3.25, en la que se observa que la cantidad de agua añadida (S) es el factor más significativo para la temperatura de fusión de las películas de poliuretano, de acuerdo con estudios previos [93], indicando que el mecanismo de formación de la película es determinante. No obstante, el caudal de agua añadida (Q), la temperatura durante la adición de agua (T) y la cantidad de TEA añadida (I) son también factores significativos en la cristalinidad de los poliuretanos.

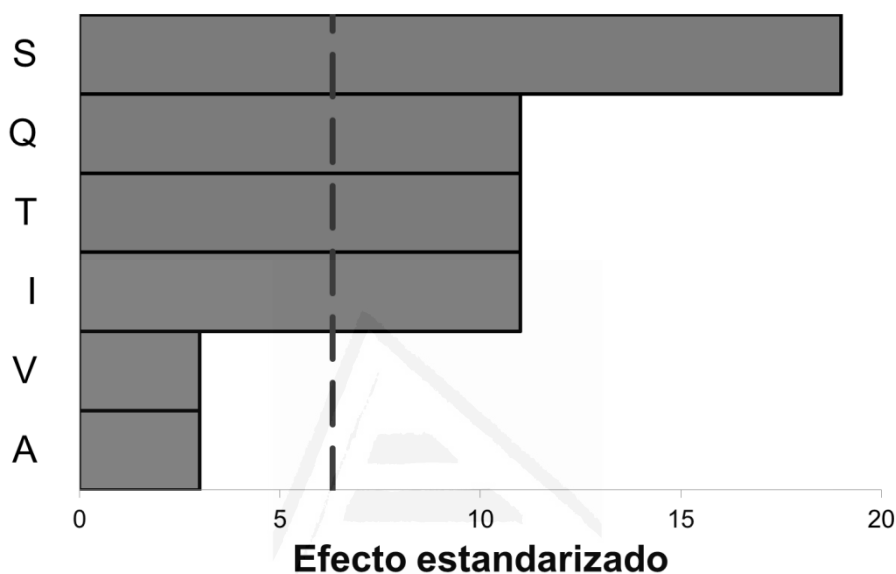


Figura 3.25. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **temperatura de fusión** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

En la Figura 3.26 se muestra el gráfico de efectos principales del factor cantidad de agua (S). La disminución de la temperatura de fusión de las películas de poliuretano al aumentar el contenido en sólidos, es decir al disminuir la cantidad de agua, puede indicar una disminución en la cristalinidad, lo que se puede relacionar al tiempo del que disponen los segmentos blandos para formar estructuras cristalinas. Cuando la cantidad de agua añadida es menor, el agua se evapora en menor tiempo y la cristalinidad es menor porque los segmentos blandos no disponen de suficiente tiempo para adoptar configuraciones cristalinas.

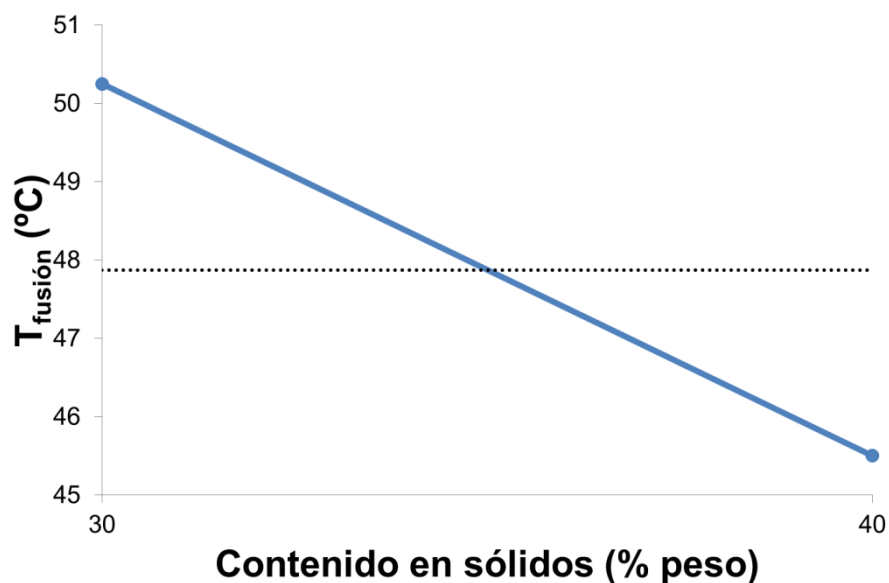


Figura 3.26. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor temperatura de fusión de las películas con respecto al factor contenido en sólidos (S).

La Figura 3.27 muestra los termogramas DSC de dos poliuretanos obtenidos con diferente cantidad de agua y que muestran importantes diferencias en temperaturas y entalpías de fusión.

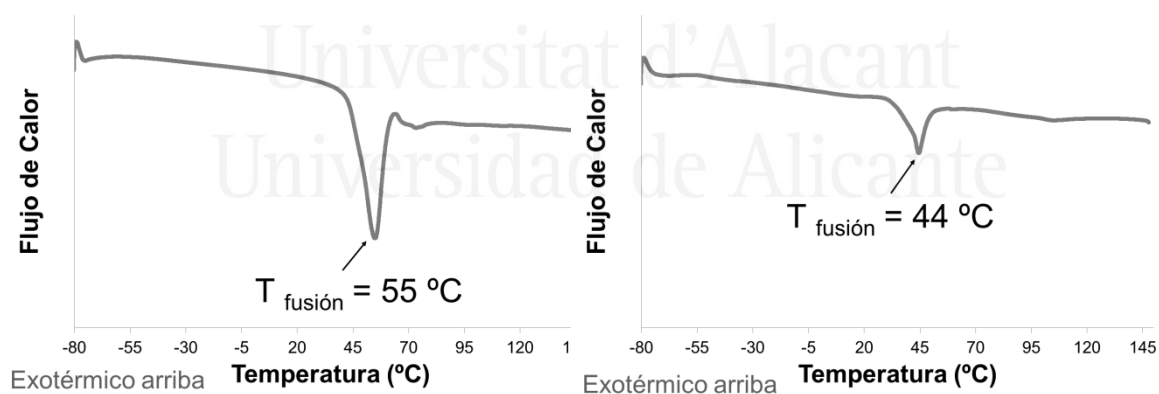


Figura 3.27. Termogramas DSC de los poliuretanos S3 (izquierda) con 30% de contenido en sólidos y el S5 (derecha) con 40% de contenido en sólidos. Estos experimentos muestran diferencias notables en temperatura y entalpía de fusión.

Los valores de las entalpías de fusión de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.13, los cuales varían entre 9 y 38 J/g.

Tabla 3.13. Valores de entalpía de fusión de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	$\Delta H_{\text{fusión}}$ [J/g]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	28
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	38
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	26
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	33
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	9
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	18
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	18
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	22

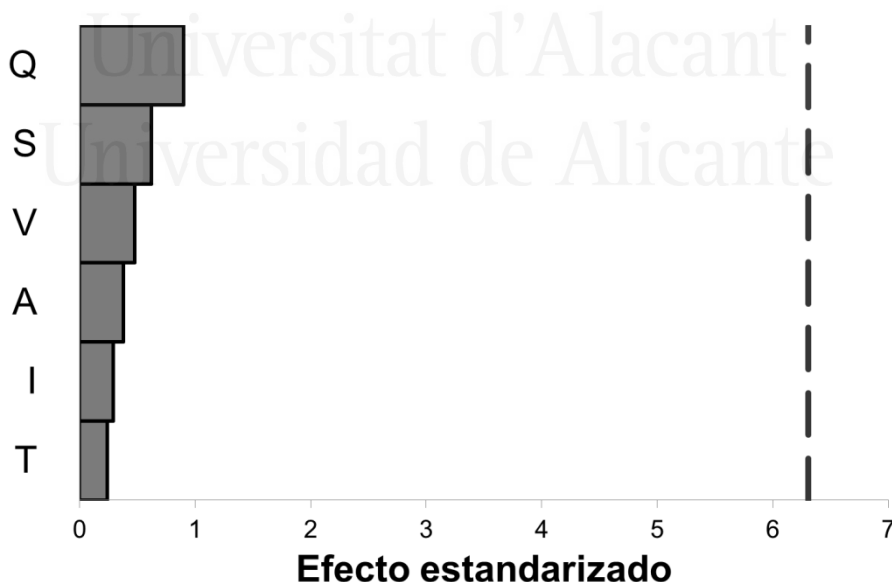


Figura 3.28. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **entalpía de fusión** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta entalpía de fusión de las películas de poliuretano se muestra en la Figura 3.28, en la que se observa que ninguno de los factores estudiados aparece como significativo para esta variable respuesta.

En lo que respecta al estudio de la temperatura de transición vítrea (T_{gh}) obtenida mediante DMA obtenida en las películas de poliuretano para este estudio, se muestran los resultados en la Tabla 3.14, variando entre 16 y -36 °C.

Tabla 3.14. Valores de temperatura de transición vítrea (T_{gh}) de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	T_{gh} [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	-28
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	-22
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	-31
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	16
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	9
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	-36
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	-36
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	-24

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta temperatura de transición vítrea (T_{gh}) se muestra en la Figura 3.29, en la que se muestra que el factor cantidad de TEA añadida (I) es significativo en la cristalinidad de los segmentos duros de los poliuretanos.

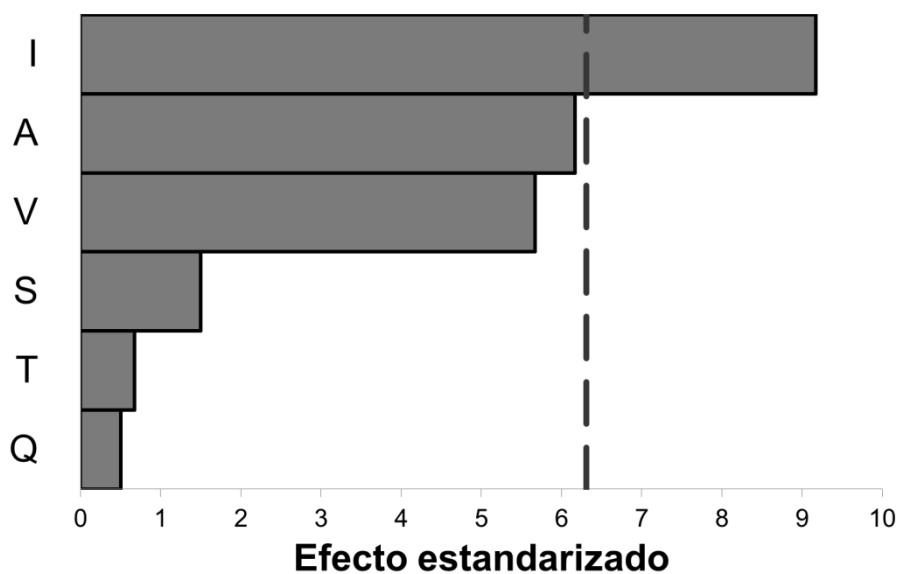


Figura 3.29. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **temperatura de transición vítrea de los segmentos duros desordenados (T_{gh})** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

En la Figura 3.30 se muestra el gráfico de efectos principales del factor cantidad de TEA (I), mostrándose una reducción del valor de T_{gh} y una reducción de las interacciones iónicas al aumentar la cantidad de TEA.

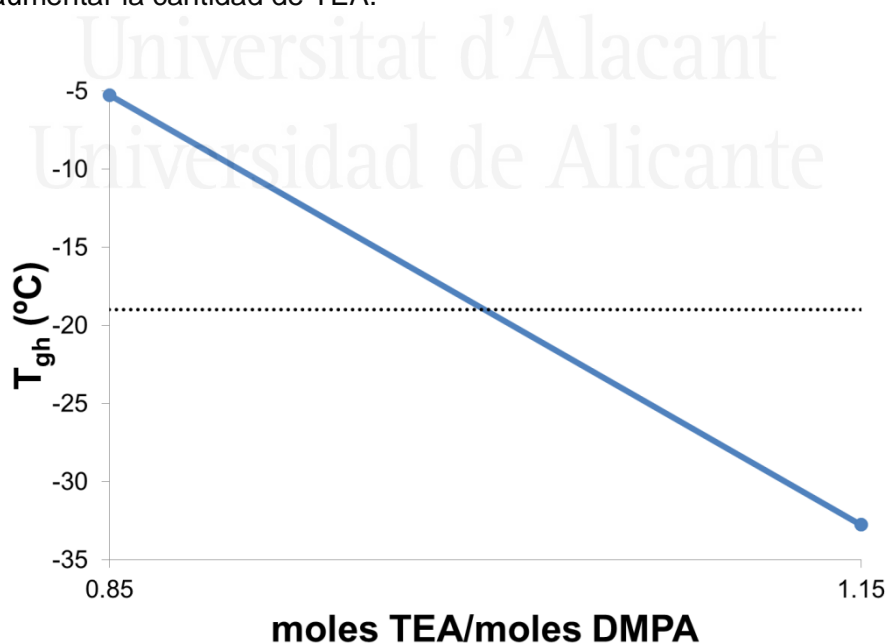


Figura 3.30. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor temperatura de transición vítrea (T_{gh}) de las películas de poliuretano con respecto a la cantidad de TEA (I).

Esta tendencia puede ser debida a la mayor cantidad de grupos hidrófilos durante la etapa de adición de agua que se generan al adicionar una mayor cantidad de TEA. Al existir mayor cantidad de grupos hidrófilos, el agua penetra en mayor profundidad en las cadenas de poliuretano solvatándolas en mayor medida, eliminando más eficazmente las interacciones iónicas que se puedan haber formado durante el proceso de síntesis del poliuretano.

En la Figura 3.31 se muestran dos gráficas de DMA para los dos poliuretanos (S4 y S7) con mayor diferencia de valores de T_{gh} .

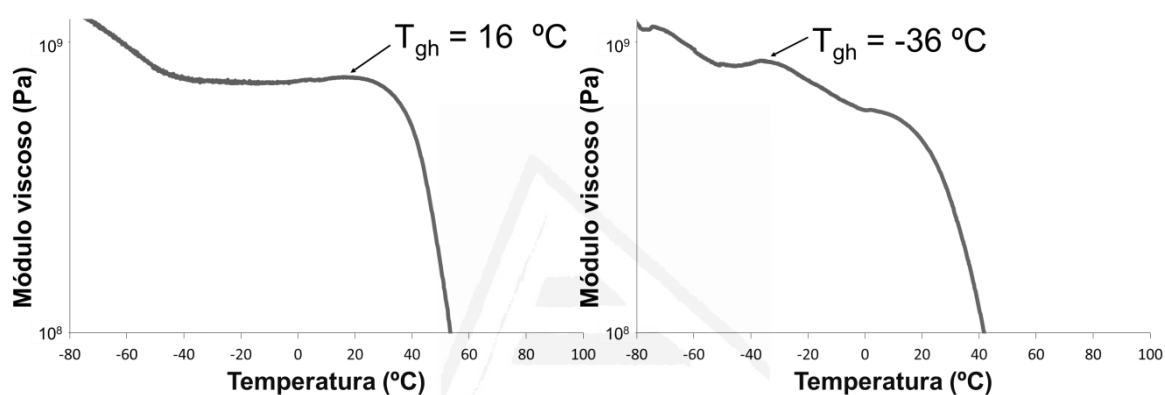


Figura 3.31. Variación del módulo viscoso frente a la temperatura (experimentos de DMA) para los poliuretanos S4 (izquierda) con moles TEA/moles DMPA = 0.85, y S7 (derecha) con moles TEA/moles DMPA = 1.15. Estos dos poliuretanos presentan los valores de T_{gh} más extremos del diseño factorial fraccional.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones a partir de las que se obtienen las películas de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%). Los valores experimentales de la temperatura de fusión de las películas de poliuretano de este estudio se muestran en la Tabla 3.15, los cuales varían entre 46 y 53 °C.

Tabla 3.15. Valores de temperatura de fusión de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	T _{fusión} [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	51
FFD2	1.25	1.2	5	53
FFD3	0.75	0.8	5	51
FFD4	1.25	0.8	9	47
FFD5	0.75	0.8	9	47
FFD6	1.25	1.2	9	51
FFD7	0.75	1.2	9	51
FFD8	0.75	1.2	5	53
FFD9	1.00	1.0	7	46
FFD10	1.00	1.0	7	46
FFD11	1.00	1.0	7	51

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales se muestra en la Figura 3.32, en la que se evidencia que ninguno de los factores estudiados aparece como significativo para esta variable respuesta con el diseño factorial completo con puntos centrales.

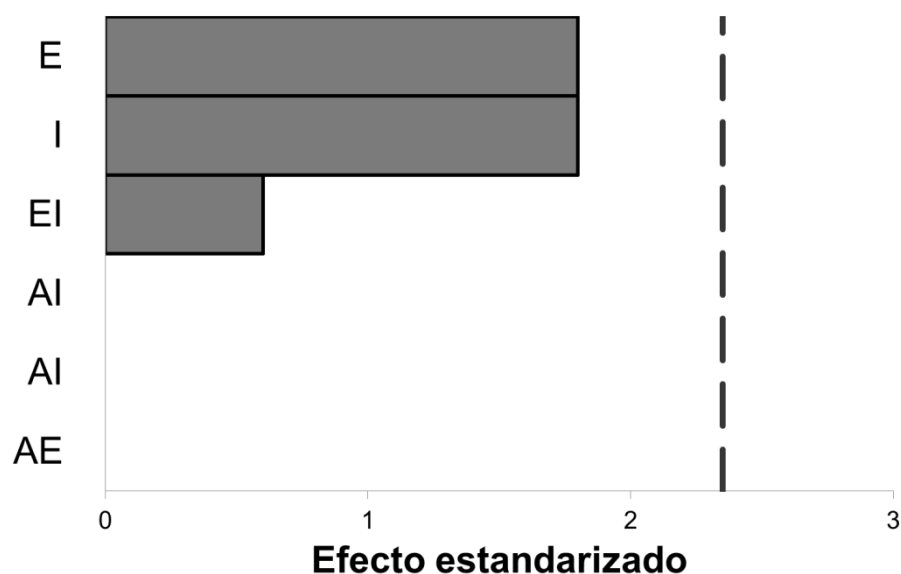


Figura 3.32. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **temperatura de fusión** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

Los valores experimentales de las entalpías de fusión de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.16, los cuales varían entre 9 y 45 J/g.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales se muestra en la Figura 3.33, en la que se evidencia que la cantidad de DMPA añadida (E) es significativa en la variable respuesta entalpía de fusión, de acuerdo con estudios previos que muestran que al aumentar la cantidad de DMPA disminuye la entalpía de fusión y, por tanto la cristalinidad, de los segmentos blandos de los poliuretanos [25].

Tabla 3.16. Valores de entalpía de fusión de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	$\Delta H_{\text{fusión}} [\text{J/g}]$
FFD1	1.25	0.8	5	44
FFD2	1.25	1.2	5	36
FFD3	0.75	0.8	5	45
FFD4	1.25	0.8	9	20
FFD5	0.75	0.8	9	23
FFD6	1.25	1.2	9	29
FFD7	0.75	1.2	9	9
FFD8	0.75	1.2	5	33
FFD9	1.00	1.0	7	24
FFD10	1.00	1.0	7	21
FFD11	1.00	1.0	7	26

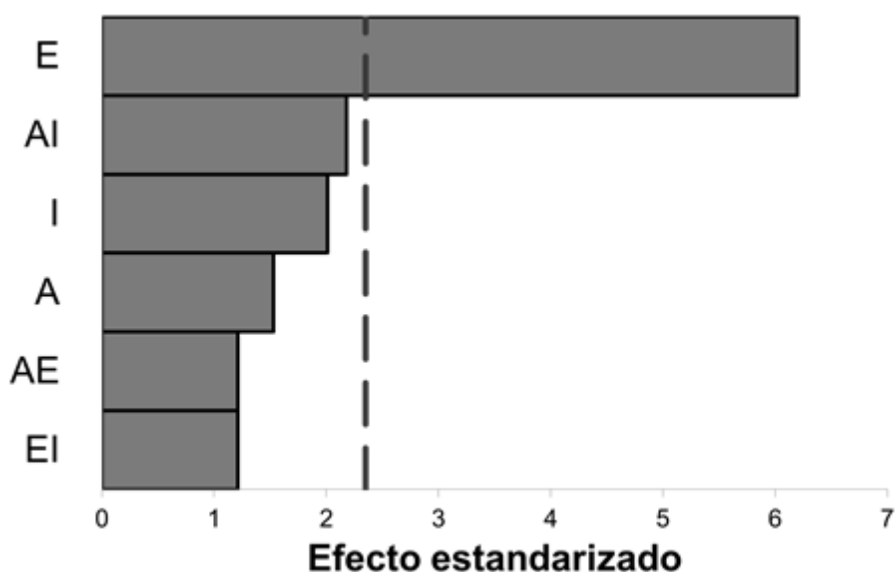


Figura 3.33. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta entalpía de fusión en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

La Figura 3.34 muestra la gráfica de efectos principales que confirma la disminución de la entalpía de fusión de los poliuretanos al aumentar la cantidad de DMPA (E).

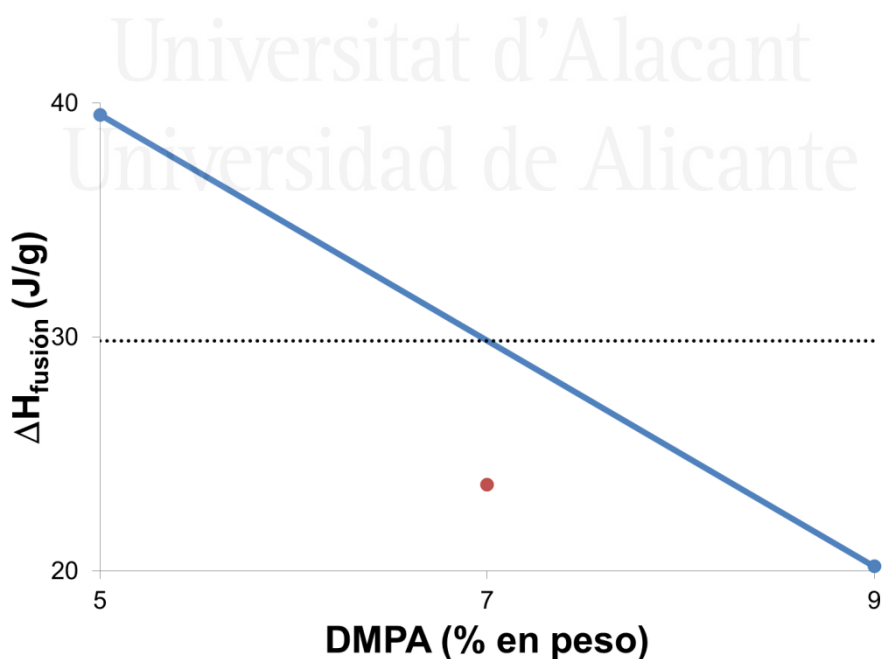


Figura 3.34. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor de entalpía de fusión de las películas de poliuretano con respecto a la cantidad de DMPA añadida (E). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

La Figura 3.35 muestra los termogramas DSC de dos poliuretanos (FFD1 y FFD4) con muy diferente entalpía de fusión, en los que varía la cantidad de DMPA.

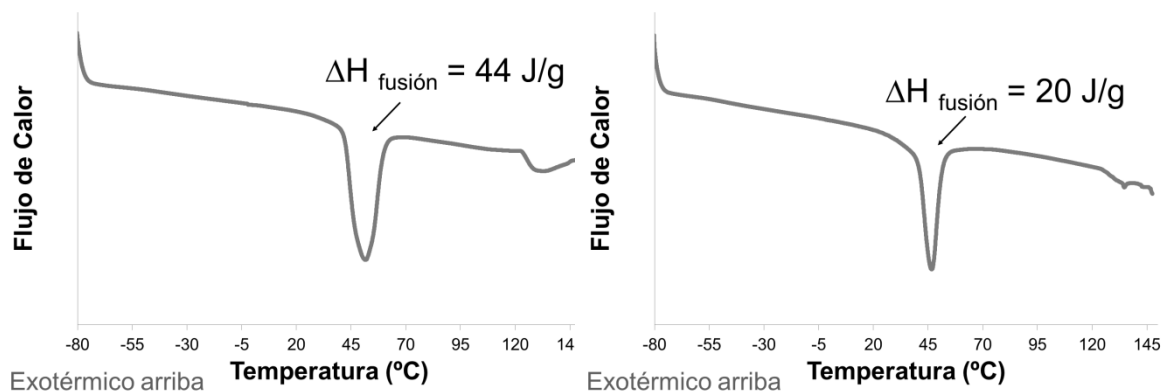


Figura 3.35. Termogramas DSC de los poliuretanos FFD1 (izquierda) con 5% en peso de DMPA y FFD4 (derecha) con 9% en peso de DMPA.

En cuanto a la temperatura de transición vítrea de las interacciones iónicas, los valores experimentales se muestran en la Tabla 3.17, los cuales varían entre 27 y -40 °C.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales se muestra en la Figura 3.36, en la que se evidencia que la cantidad de TEA añadida (I), la cantidad de DMPA (E), la cantidad de acetona (A) y las interacciones cantidad de DMPA-cantidad de TEA (EI) y cantidad de acetona-cantidad de DMPA (AE) son significativas en la variable respuesta temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

Tabla 3.17. Valores de T_{gh} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	T_{gh} [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	-15
FFD2	1.25	1.2	5	-26
FFD3	0.75	0.8	5	-12
FFD4	1.25	0.8	9	27
FFD5	0.75	0.8	9	6
FFD6	1.25	1.2	9	-27
FFD7	0.75	1.2	9	-40
FFD8	0.75	1.2	5	-30
FFD9	1.00	1.0	7	-23
FFD10	1.00	1.0	7	-26
FFD11	1.00	1.0	7	-26

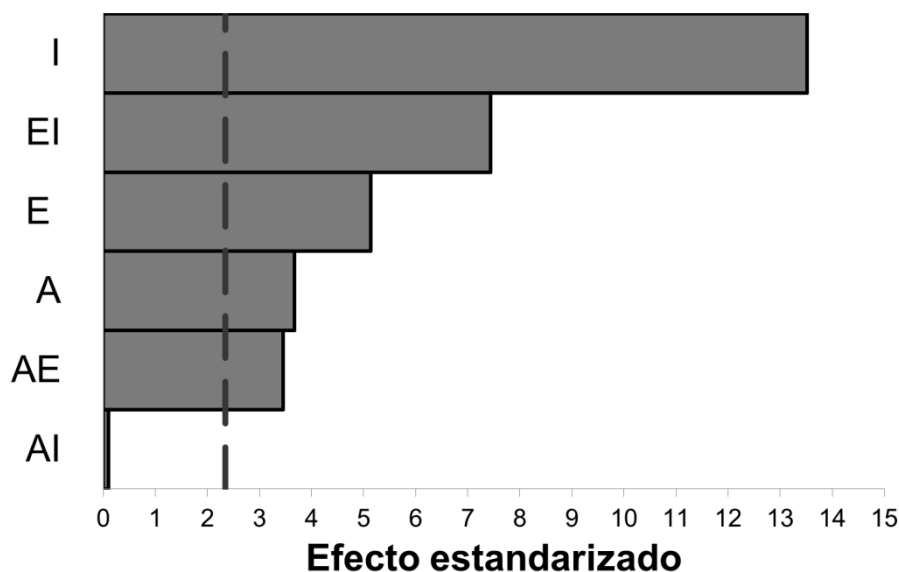


Figura 3.36. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **temperatura de transición vítrea (T_{gh})** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

La Figura 3.37 muestra el gráfico de interacción para los factores EI (cantidad de DMPA-cantidad de TEA). Cuanto mayor es la temperatura T_{gh} , mayores son las interacciones iónicas, y se observa que para un menor contenido de TEA, el poliuretano muestra más interacciones de este tipo cuando el contenido en DMPA es alto.

Una explicación de este comportamiento puede ser que debido a la baja cantidad de TEA, muchos de los segmentos duros aportados por el DMPA permanecen hidrófobos, generándose interacciones entre grupos hidrófobos en la etapa de disolución en acetona, posteriormente, el agua no penetra quedándose en el seno de la micela. No obstante, si la cantidad de TEA es suficientemente elevada, los segmentos duros aportados por el DMPA serán hidrófilos, permitiendo la penetración del agua de manera que ésta solvate los grupos hidrófilos. De esta forma, las interacciones iónicas del poliuretano sólido con mayor contenido en DMPA es incluso menor que cuando contiene menor cantidad de DMPA.

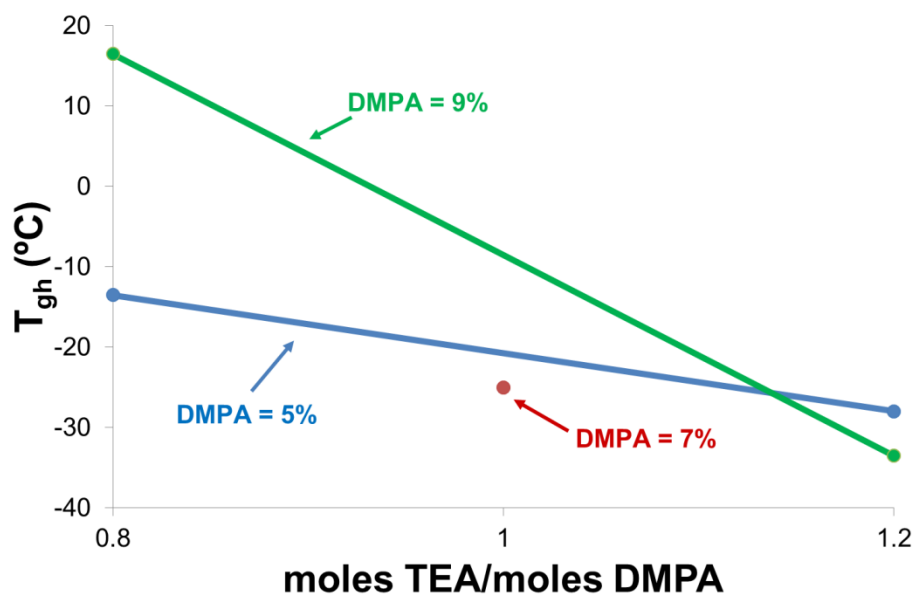


Figura 3.37. Gráfico de interacción entre la cantidad de DMPA añadida (E) y la cantidad de TEA añadida (I) para la variable respuesta temperatura de transición vítrea (T_{gh}). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

La Figura 3.38 muestra el gráfico de interacción para los factores AE (cantidad acetona-cantidad DMPA).

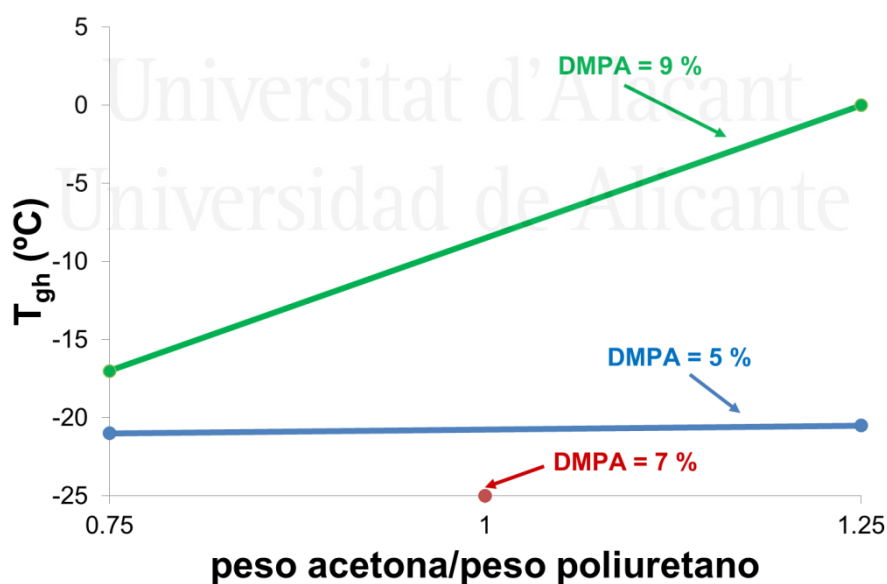


Figura 3.38. Gráfico de interacción entre la cantidad de DMPA añadida (E) y la cantidad de acetona añadida (A) para la variable respuesta temperatura de transición vítrea (T_{gh}). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

La cantidad de acetona (A) no modifica las interacciones iónicas de los poliuretanos cuando el contenido de DMPA es bajo (5% en peso). En cambio, cuando el contenido en DMPA es alto (9% en peso) un aumento de la cantidad de acetona, aumenta la interacción iónica, probablemente debido a que al aumentar la cantidad de acetona, el agua encuentra mayor dificultad para penetrar y solvatar.

En resumen, la cristalinidad de los segmentos blandos de los poliuretanos se afecta principalmente por la cantidad de agua añadida (S), aumentando al aumentar la cantidad de agua añadida. El mecanismo de formación de la película a partir de la dispersión de poliuretano mediante la evaporación de agua a temperatura ambiente tiene un papel determinante en la cristalinidad de estos segmentos. Cuando la cantidad de agua es mayor, los segmentos blandos poseen mayor movilidad y disponen de mayor tiempo para adquirir configuraciones más cristalinas o más ordenadas durante la formación de la película. Si la cantidad de agua es menor, las interacciones entre partículas serán mayores e impedirán la libertad de movimiento de los segmentos blandos para reestructurarse. Además, la cristalinidad de los segmentos blandos se influye por los factores caudal de agua (Q), temperatura durante la adición de agua (T), cantidad de TEA (I) y cantidad de DMPA (E). Cuando aumenta la cantidad de DMPA, disminuye la cantidad de segmentos blandos en los poliuretanos y además se restringe la movilidad de los mismos, disminuyendo la probabilidad de reestructurarse en configuraciones más cristalinas.

3.2.3. Variables respuesta relacionadas con la estabilidad térmica

En este trabajo de tesis doctoral, la estabilidad térmica de las películas de poliuretano se ha determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA). La Figura 3.39a muestra una gráfica de variación del peso frente a la temperatura para el poliuretano FFD3, tomado como ejemplo típico.

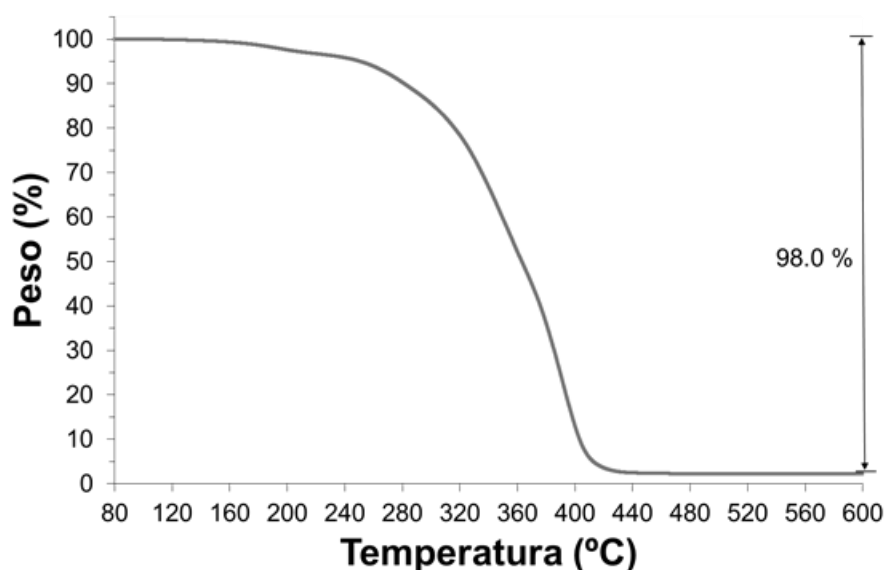


Figura 3.39a. Variación del peso frente a la temperatura para la película de poliuretano FFD3 (diseño factorial completo con puntos centrales). Termograma TGA.

En el termograma TGA se observa que, al ir aumentando la temperatura, se producen diferentes pérdidas de peso, las cuales corresponden a las descomposiciones térmicas de diferentes estructuras en el poliuretano. Sin embargo, el número de descomposiciones térmicas del poliuretano no se distingue suficientemente bien en el termograma TGA, por lo que habitualmente se emplea la gráfica de la derivada del peso con respecto a la temperatura (termograma DTGA), en la que cada descomposición térmica se distingue como un máximo. Para distinguir mejor la existencia de los máximos de descomposición térmica, se deconvoluciona la gráfica DTGA. La Figura 3.39b muestra el termograma DTGA del poliuretano FFD3, en el cuál tras realizar la deconvolución se distinguen 5 descomposiciones térmicas que aparecen a 192, 282, 352, 393 y 427 °C; en las descomposiciones térmicas a 352 y 393 °C se pierde la mayor cantidad de peso, correspondiendo a las descomposiciones térmicas de los grupos urea y del polioliol, respectivamente. En la Tabla 3.18 se muestra la asignación de las 5 descomposiciones térmicas de los poliuretanos empleados en este trabajo, incluyendo el rango de temperaturas en las que se produce cada una de ellas.

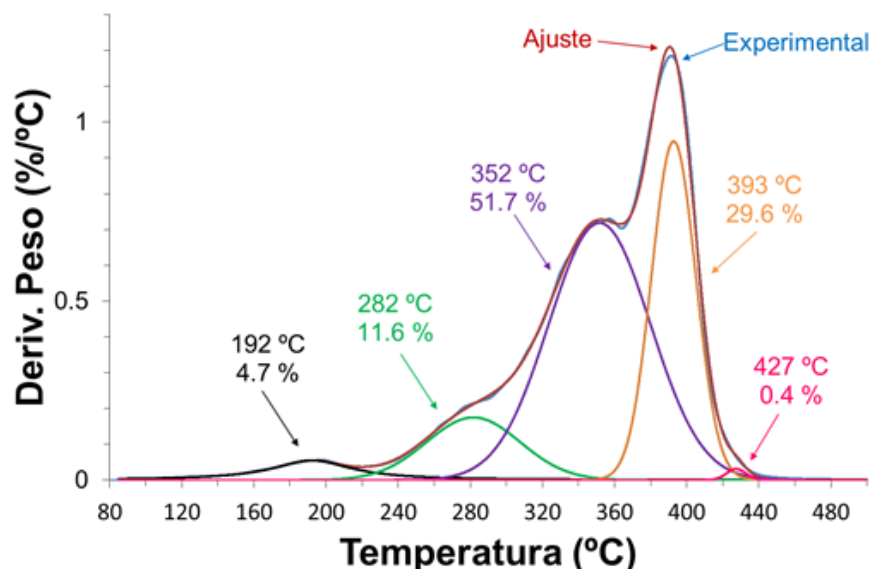


Figura 3.39b. Deconvolución del termograma DTGA (derivada del peso frente a la temperatura) para la película de poliuretano FFD3 (diseño factorial completo con puntos centrales). En cada descomposición se indica la temperatura a máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla 3.18. Rango de temperaturas y asignación de las descomposiciones térmicas de los poliuretanos obtenidas mediante la deconvolución de los termogramas DTGA.

Descomposición	Rango de temperatura [°C]	Asignación
Tmaxd1	180 - 192	Inicio DMPA + uretano (IPDI+DMPA)
Tmaxd2	263 - 282	Uretano + 1ª DMPA
Tmaxd3	313 - 353	Urea + 2ª DMPA + polioli
Tmaxd4	371 - 394	Polioli
Tmaxd5	414 - 433	Compuestos intermedios

El diisocianato (IPDI) forma tres tipos de enlaces en los poliuretanos:

- IPDI+DMPA (emulsionante interno): cuando el diisocianato reacciona con las moléculas cortas de emulsionante interno se generan segmentos duros con grupos uretano.
- IPDI+polioli: al reaccionar el diisocianato con las moléculas largas y flexibles de polioli se forman segmentos blandos con grupos uretano.

- IPDI+hidracina (extendedor de cadena): en la reacción de extensión de cadena se forman segmentos duros con grupos de urea.

Estudios previos relacionan las descomposiciones térmicas obtenidas mediante termogramas TGA con la cantidad y naturaleza de los segmentos duros y blandos de las películas de poliuretano [25,88,217]. La primera descomposición térmica (Tmaxd1) se atribuye al inicio de la descomposición del emulsionante interno [91] y a los grupos uretanos [218] formados por la reacción de IPDI y DMPA. La segunda descomposición térmica (Tmaxd2) se atribuye a los segmentos duros de uretano y además también aparece el primer máximo de descomposición del DMPA [91]. La tercera descomposición térmica (Tmaxd3) corresponde al segundo máximo de descomposición del DMPA [91], a los grupos urea y al inicio de descomposición de los segmentos blandos del polioliol. La cuarta descomposición térmica (Tmaxd4) corresponde a la descomposición del polioliol. Por último, la quinta descomposición térmica (Tmaxd5) corresponde a la descomposición de los compuestos intermedios generados durante el experimento de TGA. Las variables respuesta seleccionadas para el estudio de la estabilidad térmica de los poliuretanos son Tmaxd1, Tmaxd2, Tmaxd3 y Tmaxd4, ya que la última descomposición térmica no se relaciona fácilmente con la estructura original de las películas de poliuretano.

Diseño factorial fraccional (*screening*)

Los poliuretanos para este estudio se obtuvieron con 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de la temperatura de la primera descomposición térmica (Tmaxd1) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.19, cuyos valores varían entre 181 y 191 °C.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta Tmaxd1 se muestra en la Figura 3.40, en la que se muestra que la cantidad de acetona (A) es significativa.

Tabla 3.19. Valores de T_{maxd1} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	T_{maxd1} [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	190
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	183
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	181
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	189
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	191
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	191
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	182
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	183

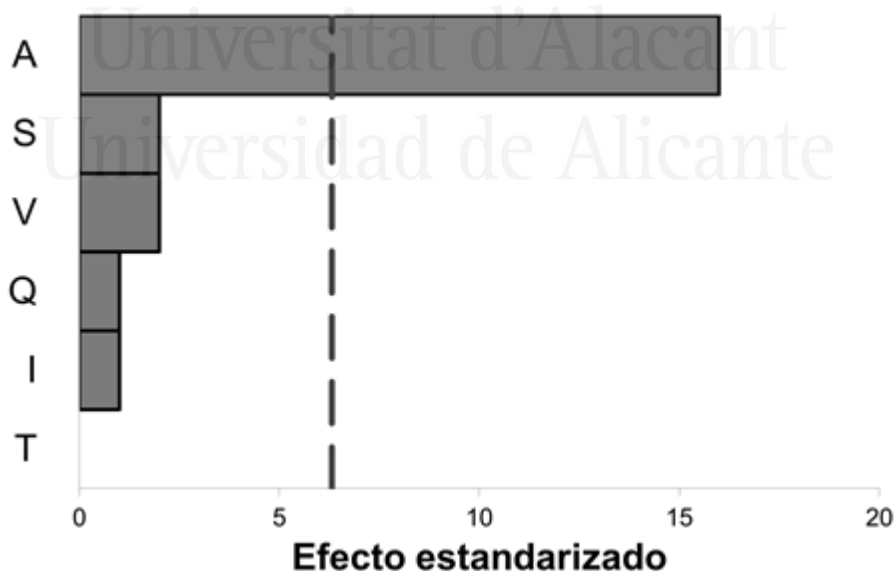


Figura 3.40. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta T_{maxd1} en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Como se ha mencionado anteriormente, la descomposición térmica $T_{\max d1}$ se atribuye a la descomposición de los grupos uretano [218] formados por la reacción de IPDI y DMPA junto con el inicio de la descomposición del DMPA [91]. La Figura 3.41 muestra el comportamiento de $T_{\max d1}$ al variar la cantidad de acetona (A) mediante un gráfico de efectos principales. Anteriormente se ha mostrado que la cantidad de acetona influía en la distribución espacial de las micelas de poliuretano y en la configuración de la película sólida en la que, en un caso ideal, los segmentos blandos forman una fase discontinua rodeada de una fase continua de segmentos duros. La mayor temperatura $T_{\max d1}$ que se obtiene al aumentar la cantidad de acetona durante la síntesis (Figura 3.41) puede deberse a la distinta distribución que adquieren los segmentos duros formados al reaccionar IPDI con DMPA.



Figura 3.41. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor $T_{\max d1}$ de las películas de poliuretano con respecto a la cantidad de acetona (A).

La Figura 3.42 muestra los termogramas DTGA de dos poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones con distinta cantidad de acetona (S1 y S3), mostrando distintas pérdidas de peso y valores de $T_{\max d1}$.

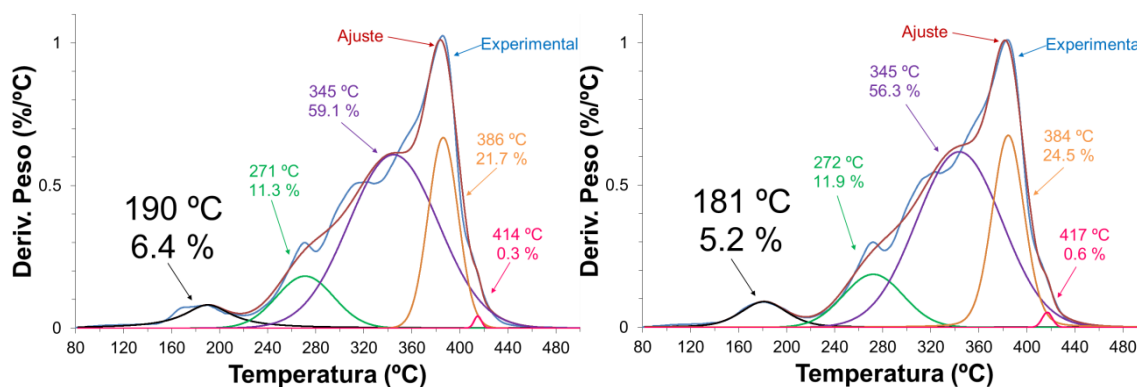


Figura 3.42. Termogramas DTGA deconvolucionados de los poliuretanos S1 (izquierda) con peso de acetona/peso de poliuretano = 1.2 y S3 (derecha) con peso de acetona/peso de poliuretano = 0.8 en el diseño factorial fraccional. Se observa la diferencia en T_{maxd1} al variar la cantidad de acetona (T_{maxd1} (S1) = 190 °C y T_{maxd1} (S3) = 181 °C).

Los valores experimentales de la temperatura de la segunda descomposición térmica (T_{maxd2}) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.20, cuyos valores varían entre 267 y 274 °C.

Tabla 3.20. Valores de T_{maxd2} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	T _{maxd2} [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	271
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	269
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	272
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	269
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	267
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	274
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	273
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	272

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta T_{maxd2} se muestra en la Figura 3.43, en la que se muestra que ninguno de los factores estudiados aparece como significativo.

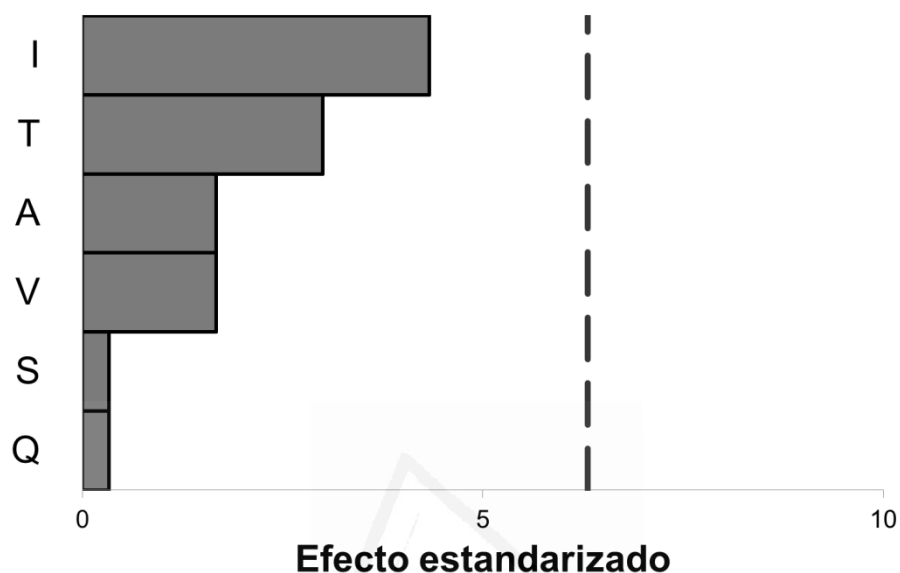


Figura 3.43. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **T_{maxd2}** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Los valores experimentales de la temperatura de la tercera descomposición térmica (T_{maxd3}) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.21, cuyos valores varían entre 313 y 345 °C.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta T_{maxd3} se muestra en la Figura 3.44, en la que se muestra que ninguno de los factores estudiados aparece como significativo.

Tabla 3.21. Valores de T_{maxd3} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	T_{maxd3} [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	345
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	334
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	345
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	324
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	313
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	336
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	343
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	338

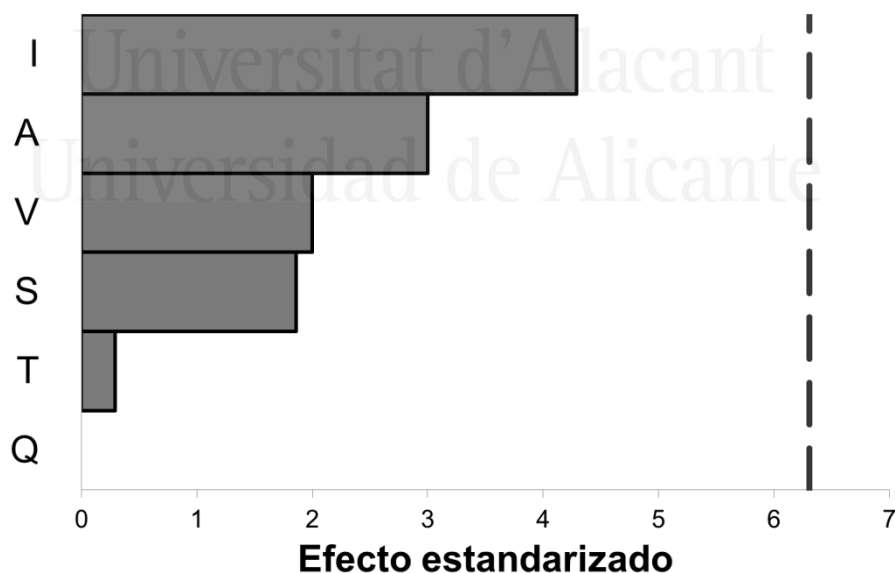


Figura 3.44. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta T_{maxd3} en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Los valores experimentales de la temperatura de la cuarta descomposición térmica (Tmaxd4) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.22, cuyos valores varían entre 379 y 386 °C.

Tabla 3.22. Valores de Tmaxd4 de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	Tmaxd4 [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	386
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	382
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	384
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	379
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	381
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	379
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	384
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	381

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta Tmaxd4 se muestra en la Figura 3.45, en la que se muestra que ninguno de los factores estudiados aparece como significativo.

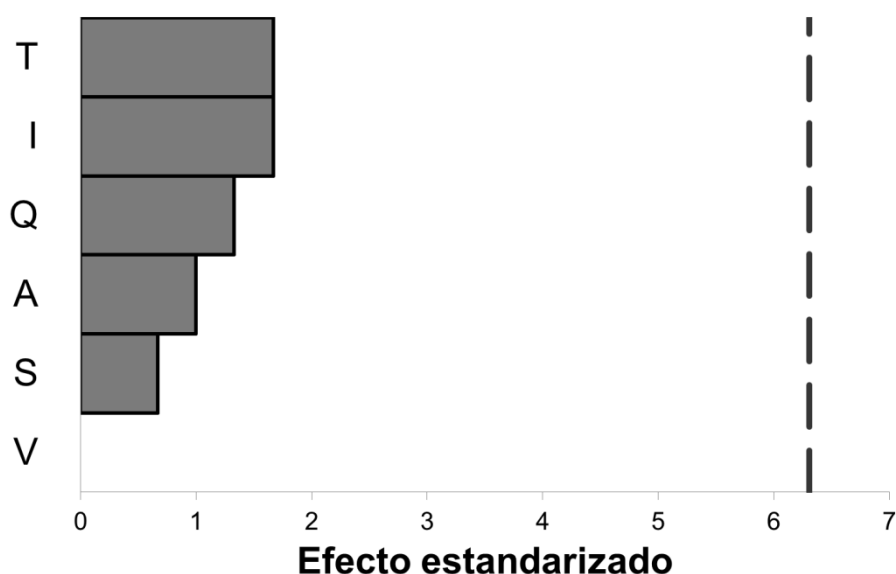


Figura 3.45. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **Tmaxd4** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones a partir de las que se obtienen las películas de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%).

Los valores experimentales de la temperatura de la primera descomposición térmica (Tmaxd1) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.23, cuyos valores varían entre 180 y 218 °C. El alto valor de Tmaxd1 para el poliuretano FFD7 se debe a que procede de un gel (Anexo A de esta tesis doctoral).

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales para la variable respuesta Tmaxd4 se muestra en la Figura 3.46, en la que se muestra que ninguno de los factores estudiados aparece como significativo.

Tabla 3.23. Valores de T_{maxd1} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	T_{maxd1} [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	190
FFD2	1.25	1.2	5	192
FFD3	0.75	0.8	5	192
FFD4	1.25	0.8	9	191
FFD5	0.75	0.8	9	185
FFD6	1.25	1.2	9	181
FFD7	0.75	1.2	9	218
FFD8	0.75	1.2	5	185
FFD9	1.00	1.0	7	181
FFD10	1.00	1.0	7	180
FFD11	1.00	1.0	7	181

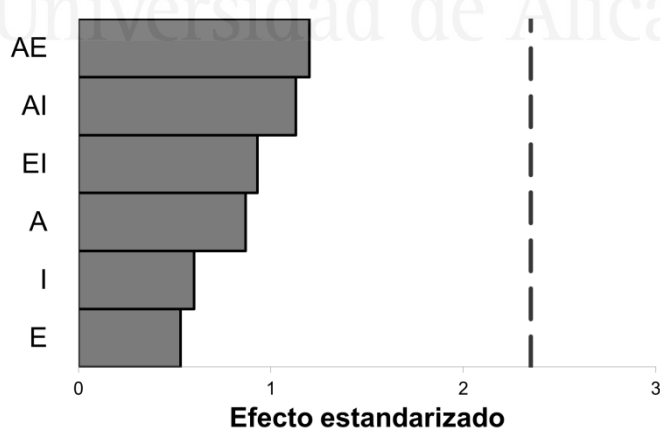


Figura 3.46. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta T_{maxd1} en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

Los valores experimentales de la temperatura de la segunda descomposición térmica (Tmaxd2) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.24, cuyos valores varían entre 262 y 282 °C.

Tabla 3.24. Valores de Tmaxd2 de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Tmaxd2 [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	277
FFD2	1.25	1.2	5	274
FFD3	0.75	0.8	5	282
FFD4	1.25	0.8	9	263
FFD5	0.75	0.8	9	272
FFD6	1.25	1.2	9	270
FFD7	0.75	1.2	9	262
FFD8	0.75	1.2	5	279
FFD9	1.00	1.0	7	279
FFD10	1.00	1.0	7	273
FFD11	1.00	1.0	7	276

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales para la variable respuesta Tmaxd2 se muestra en la Figura 3.47, en la que se muestra que la cantidad de DMPA añadida (E) es significativa.

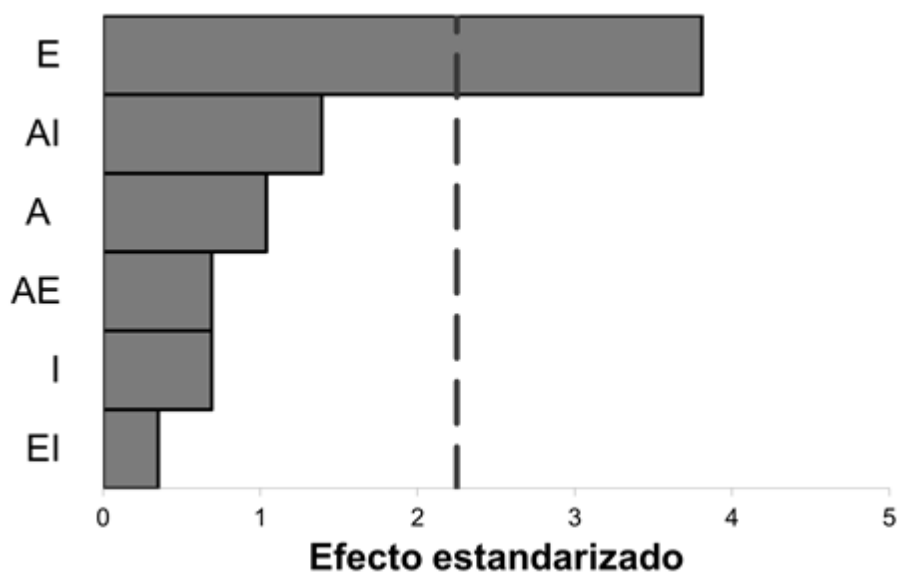


Figura 3.47. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **$T_{\max d2}$** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

En la segunda descomposición térmica se rompen los enlaces de los grupos uretano que no se han roto en la primera descomposición y además aparece el primer máximo de descomposición de DMPA (a 235 °C según la referencia [91]). En la Figura 3.48 se muestra como una mayor cantidad de DMPA (E) reduce el valor $T_{\max d2}$ debido al mayor aporte de enlaces uretano.

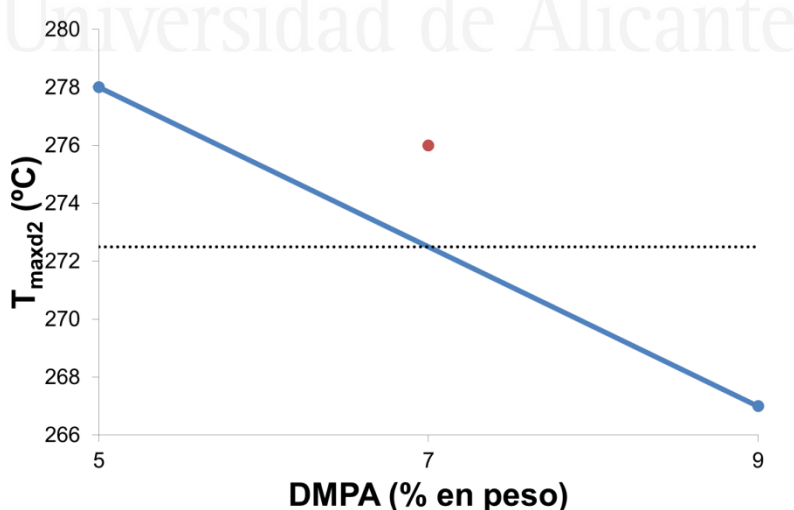


Figura 3.48. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor $T_{\max d2}$ de las películas de poliuretano con respecto a la cantidad de DMPA añadida (E). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

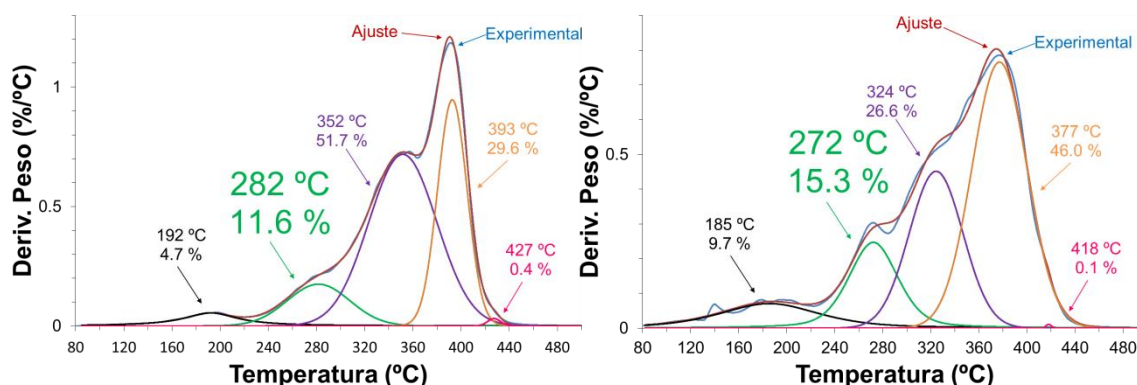


Figura 3.49. Termogramas DTGA deconvolucionados de los poliuretanos FFD3 (izquierda) con 5% en peso de DMPA y FFD5 (derecha) con 9% en peso DMPA como únicos factores distintos en el diseño factorial completo con puntos centrales. Se observa la diferencia en T_{maxd2} al variar la cantidad de DMPA (T_{maxd2} (FFD3) = 282 °C y T_{maxd2} (FFD5) = 272 °C).

La Figura 3.49 muestra los termogramas DTGA de dos poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones con distinta cantidad de DMPA (FFD3 y FFD5), mostrando distintas pérdidas de peso y valores de T_{maxd2}.

Los valores experimentales de la temperatura de la tercera descomposición térmica (T_{maxd3}) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.25, cuyos valores varían entre 323 y 353 °C.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales para la variable respuesta T_{maxd3} se muestra en la Figura 3.50, en la que se muestra que la cantidad de DMPA (E) y la interacción cantidad de acetona-cantidad de DMPA (AE) son factores significativos.

La temperatura T_{maxd3} se asocia a la descomposición de los grupos urea, a la segunda descomposición térmica del DMPA (alrededor de 303 °C según la referencia [91]) y a los segmentos blandos (poliol). Dado que se produce la segunda descomposición del DMPA, es lógico que la cantidad de DMPA sea un factor significativo. Además, la cantidad de acetona afecta a la configuración espacial de los segmentos duros y blandos de la película de poliuretano, por lo que puede afectar al valor de T_{maxd3}.

Tabla 3.25. Valores de T_{maxd3} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	T _{maxd3} [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	341
FFD2	1.25	1.2	5	339
FFD3	0.75	0.8	5	352
FFD4	1.25	0.8	9	332
FFD5	0.75	0.8	9	324
FFD6	1.25	1.2	9	324
FFD7	0.75	1.2	9	323
FFD8	0.75	1.2	5	353
FFD9	1.00	1.0	7	346
FFD10	1.00	1.0	7	335
FFD11	1.00	1.0	7	339

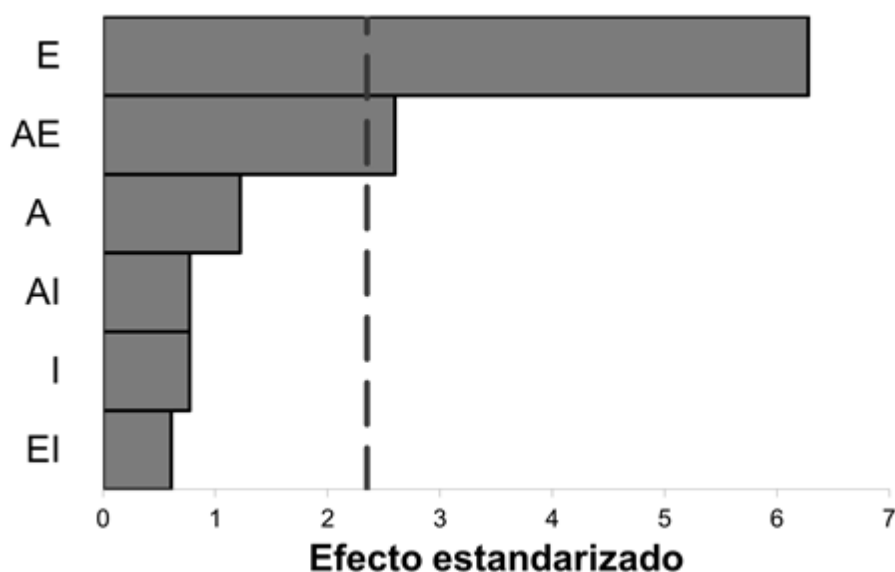


Figura 3.50. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **Tmaxd3** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

La Figura 3.51 muestra los termogramas DTGA de dos poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones con distinta cantidad de DMPA y de acetona (FFD3 y FFD4), mostrando distintas pérdidas de peso y valores de Tmaxd3.

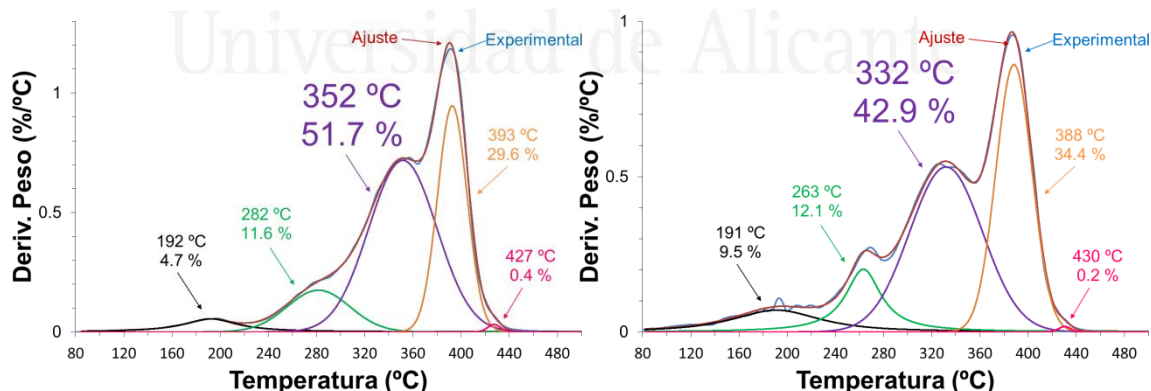


Figura 3.51. Termogramas DTGA deconvolucionados de los poliuretanos FFD3 (izquierda) con 5% en peso de DMPA y peso acetona/peso poliuretano = 0.75, y FFD4 (derecha) con 9% en peso de DMPA y peso acetona/peso poliuretano = 1.25. Se observa la diferencia en Tmaxd3 (Tmaxd3 (FFD3) = 352 °C y Tmaxd3 (FFD4) = 332 °C).

Los valores experimentales de la temperatura de la cuarta descomposición térmica (Tmaxd4) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.26, cuyos valores varían entre 371 y 394 °C.

Tabla 3.26. Valores de Tmaxd4 de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Tmaxd4 [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	394
FFD2	1.25	1.2	5	391
FFD3	0.75	0.8	5	393
FFD4	1.25	0.8	9	388
FFD5	0.75	0.8	9	377
FFD6	1.25	1.2	9	371
FFD7	0.75	1.2	9	376
FFD8	0.75	1.2	5	389
FFD9	1.00	1.0	7	389
FFD10	1.00	1.0	7	388
FFD11	1.00	1.0	7	390

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales para la variable respuesta Tmaxd4 se muestra en la Figura 3.52, en la que se muestra que la cantidad de DMPA (E) y la cantidad de TEA añadida (I) son factores significativos. Puesto que la temperatura de la descomposición térmica Tmaxd4 se relaciona con la descomposición de los segmentos blandos del polioliol, al aumentar la cantidad de DMPA, la cantidad de segmentos blandos disminuye, por lo que el valor de

Tmaxd4 es menor (Figura 3.53). Además, la cantidad de TEA influye en la configuración espacial de los segmentos duros y blandos en la película de poliuretano, por lo que debe afectar a la temperatura de la descomposición térmica Tmaxd4.

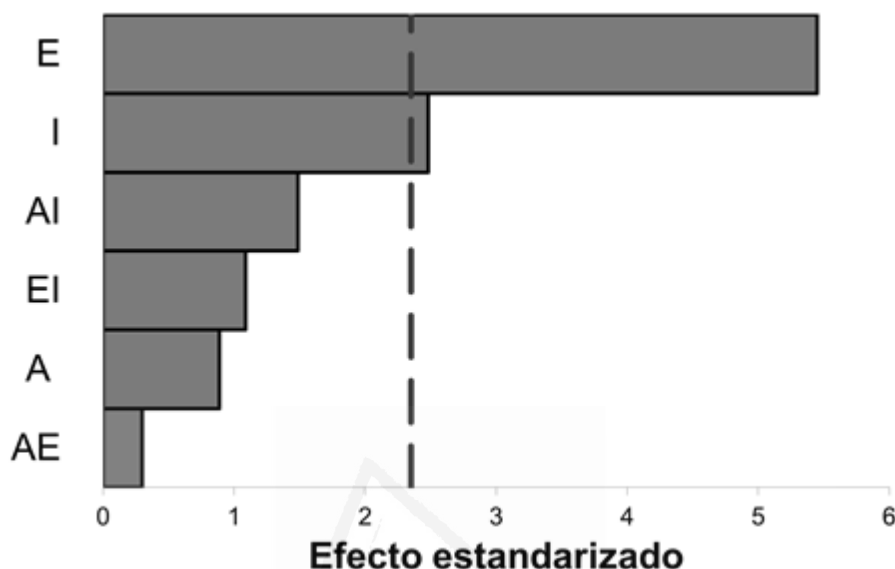


Figura 3.52. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **Tmaxd4** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

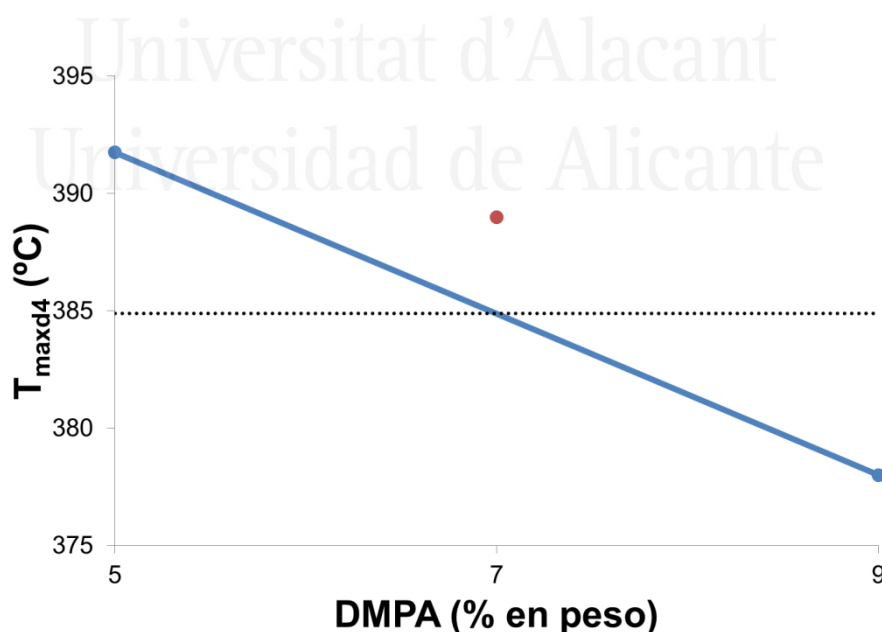


Figura 3.53. Gráfico de efectos principales donde se muestra el valor Tmaxd4 de las películas de poliuretano con respecto a la cantidad de DMPA añadida (E). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

La Figura 3.54 muestra los termogramas DTGA de dos poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones con distinta cantidad de DMPA y de TEA (FFD1 y FFD6), mostrando distintas pérdidas de peso y valores de T_{maxd4}.

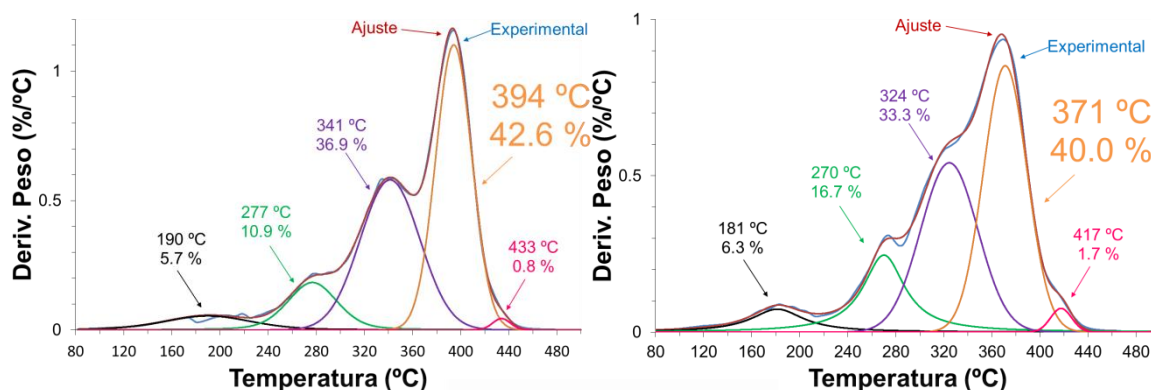


Figura 3.54. Termogramas DTGA deconvolucionados de los poliuretanos FFD1 (izquierda) con 5% en peso de DMPA y moles TEA/moles DMPA = 0.8 , y FFD6 (derecha) con 9% en peso de DMPA y moles TEA/moles DMPA = 1.2. Se observa la diferencia en T_{maxd4} (T_{maxd4} (FFD1) = 394 °C y T_{maxd4} (FFD6) = 371 °C).

Por tanto, la estabilidad térmica de las películas de poliuretano depende de la cantidad de DMPA añadida (E) durante la síntesis de las dispersiones de las que proceden, la cual determina el número de segmentos duros. Además, la estabilidad térmica de las películas de poliuretano depende de la cantidad de acetona (A) y de la cantidad de TEA (I) añadidas durante la síntesis de las dispersiones de las que proceden, los cuales afectan la configuración espacial de los segmentos blandos y duros en la película de poliuretano. Cuanto menor es la cantidad de acetona añadida (A), la primera descomposición térmica de la película de poliuretano (T_{maxd1}) se produce a menor temperatura y cuanto mayor es la cantidad de DMPA (E) disminuyen las temperaturas de descomposición térmica T_{maxd2}, T_{maxd3} y T_{maxd4}.

En estudios previos [25,106,135,144,160,178,179], las diferencias de estabilidad térmica de los poliuretanos se han atribuido únicamente a la cantidad de emulsionante interno (E), de acuerdo con las conclusiones de esta tesis doctoral. En otro estudio [179] se ha establecido que la cantidad de acetona no afecta a la estabilidad térmica de los poliuretanos, lo que no concuerda con las conclusiones de esta tesis doctoral. Por otra parte, se ha indicado que la temperatura durante la adición de agua, no afecta la estabilidad térmica de los poliuretanos [97], de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo.

3.2.4. Variable respuesta relacionada con la viscoelasticidad

Las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos se han determinado mediante experimentos de reología plato-plato. La Figura 3.55 muestra la variación de los módulos elástico o de almacenamiento (G') y viscoso o de pérdidas (G'') frente a la temperatura para el poliuretano S1, tomado como ejemplo representativo. Al aumentar la temperatura se produce un descenso de los módulos elástico y viscoso de la película de poliuretano. Estos módulos se cruzan a una temperatura dada (T_{cruce}), de manera que para temperaturas inferiores a T_{cruce} , el poliuretano es principalmente elástico y a temperaturas superiores a T_{cruce} , el régimen viscoso es dominante. Cuanto mayor es el valor de la temperatura de cruce (T_{cruce}) mayor resistencia a fluir por aplicación de temperatura opondrá el poliuretano debido a la existencia de interacciones más importantes entre las cadenas poliméricas. La variable respuesta seleccionada para el estudio de la viscoelasticidad de los poliuretanos en los diseños de experimentos es la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso (T_{cruce}).

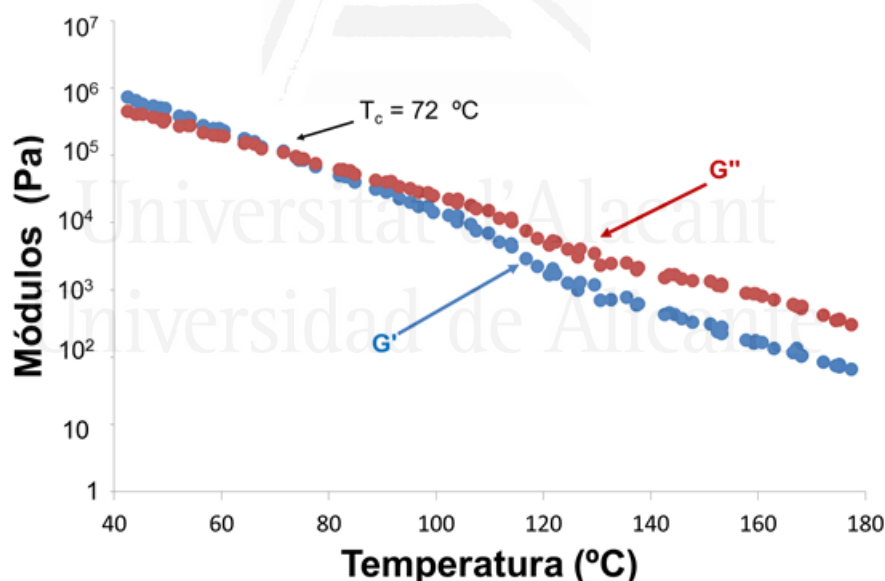


Figura 3.55. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el poliuretano S1.

Diseño factorial fraccional (screening)

Los poliuretanos para este estudio se obtuvieron con 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}) de las películas de

poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.27, cuyos valores varían entre 43 y 104 °C.

Tabla 3.27. Valores de T_{cruce} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	T_{cruce} [°C]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	72
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	43
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	77
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	55
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	70
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	91
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	104
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	59

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}) se muestra en la Figura 3.56, en la que se muestra que ninguno de los factores estudiados es significativo.

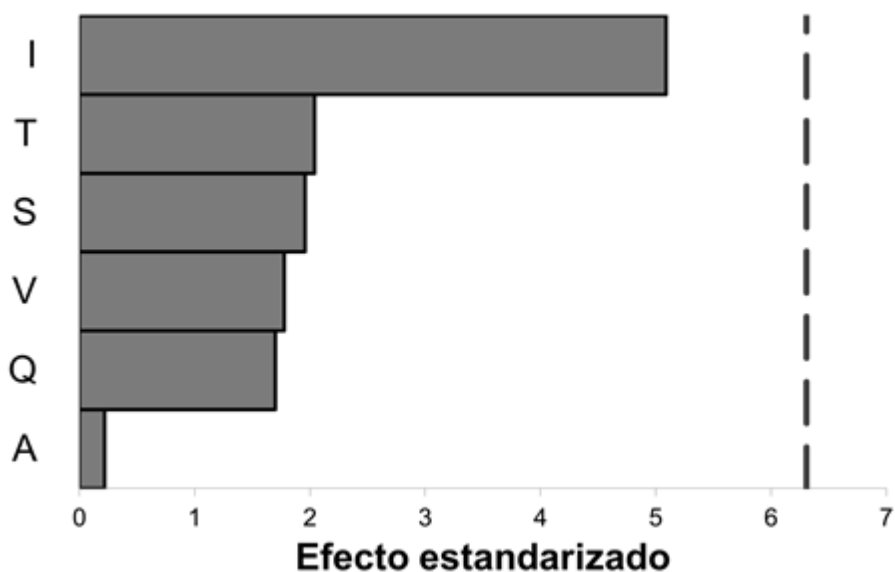


Figura 3.56. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **temperatura de cruce de módulos (T_{cruce})** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones a partir de las que se obtienen las películas de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%).

Los valores experimentales de la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}) de las películas de poliuretano obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.28, en la que se muestra que los valores de T_{cruce} varían entre 55 y 163 °C. El valor tan elevado de la T_{cruce} para el poliuretano FFD7 se debe a que procede de un gel (Anexo A de esta tesis doctoral).

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*) para la variable respuesta temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}) se muestra en la Figura 3.57, en la que se muestra que la cantidad de DMPA (E) y la cantidad de TEA (I) son factores significativos. De hecho, estos factores

determinan la hidrofiliidad de las cadenas poliméricas y el contenido de segmentos duros de los poliuretanos.

Tabla 3.28. Valores de T_{cruce} de las películas sólidas de poliuretano en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	T_{cruce} [°C]
FFD1	1.25	0.8	5	55
FFD2	1.25	1.2	5	93
FFD3	0.75	0.8	5	55
FFD4	1.25	0.8	9	70
FFD5	0.75	0.8	9	74
FFD6	1.25	1.2	9	102
FFD7	0.75	1.2	9	163
FFD8	0.75	1.2	5	103
FFD9	1.00	1.0	7	73
FFD10	1.00	1.0	7	81
FFD11	1.00	1.0	7	95

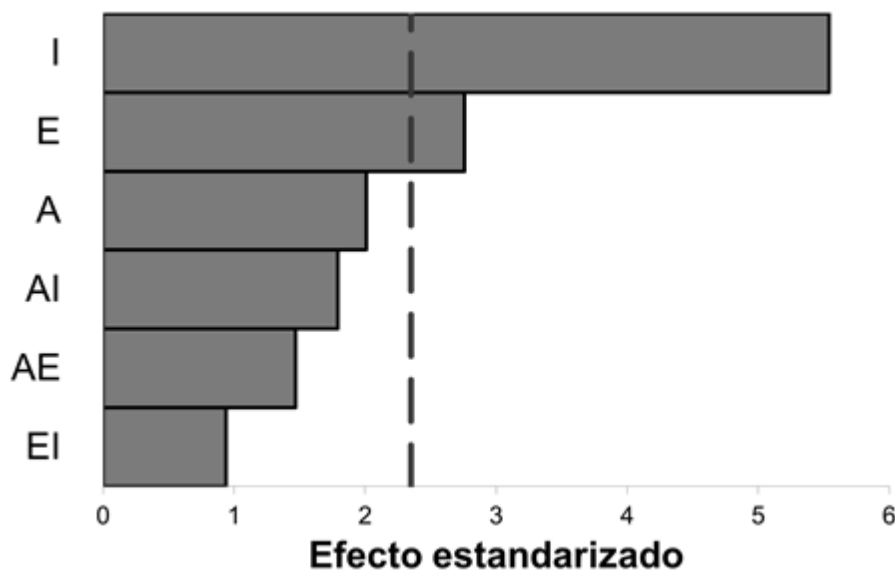


Figura 3.57. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **temperatura de cruce de módulos (T_{cruce})** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

La Figura 3.58 muestra que la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}) aumenta al aumentar la cantidad de DMPA (E) y TEA (I), lo que concuerda con estudios previos [25,144] en los que se ha mostrado que la temperatura de cruce de los módulos (T_{cruce}) aumenta al aumentar la cantidad de emulsionante interno (E).

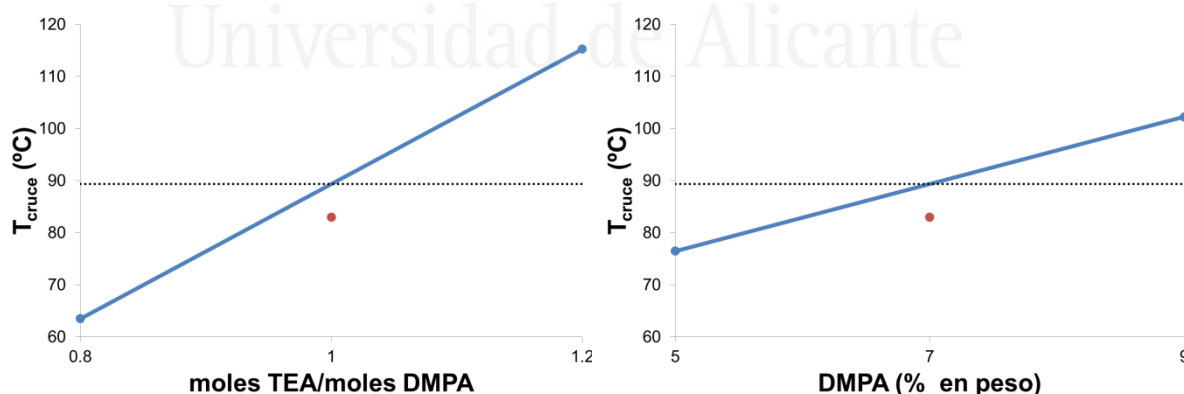


Figura 3.58. Gráficos de efectos principales donde se muestra el valor de la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}) de las películas de poliuretano para valores bajos y altos de cantidades de TEA (I) y DMPA (E) añadidas.

En la Figura 3.59 se muestran las curvas de variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para dos poliuretanos obtenidos a partir de dispersiones preparadas con distintas cantidades de TEA (I) y DMPA (E) (FFD1 y FFD6), en los que se muestra que el valor de T_{cruce} aumenta al aumentar las cantidades de TEA y DMPA.

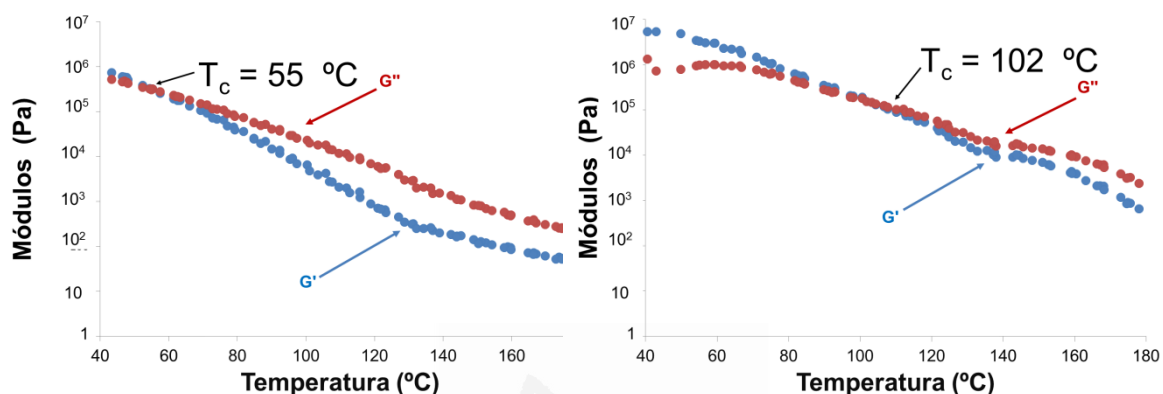


Figura 3.59. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para los poliuretanos FFD1 (izquierda) con 5% en peso de DMPA y moles TEA/moles DMPA = 0.8, y FFD6 (derecha) con 9% en peso de DMPA y moles TEA/moles DMPA = 1.2. Se observa la diferencia en T_{cruce} (T_{cruce} (FFD1) = 55 °C y T_{cruce} (FFD6) = 102 °C).

Por tanto, los factores significativos para la viscoelasticidad de las películas de poliuretano son la cantidad de DMPA (E) y la cantidad de TEA (I). La viscoelasticidad de las películas de poliuretano depende de la hidrofiliicidad de las cadenas poliméricas y del contenido de segmentos duros. Un aumento de la hidrofiliicidad o del número de segmentos duros produce un aumento en la resistencia a fluir de la película de poliuretano por aplicación de temperatura. Por tanto, el aumento del valor de T_{cruce} se debe a que las interacciones de los segmentos duros son más fuertes que las de los segmentos blandos, así como a la distinta configuración que adquieren los segmentos duros y blandos en la película de poliuretano al modificar la hidrofiliicidad de las cadenas de poliuretano.

3.3. PROPIEDADES DE ADHESIÓN

Durante la realización de las uniones adhesivas, la dispersión de poliuretano se aplica a cada uno de los dos sustratos de PVC plastificado a unir, dejando evaporar el agua hasta obtener una película de poliuretano sólida. Durante este paso se produce la coalescencia

de las micelas para formar la película de poliuretano donde las partículas se agrupan. Posteriormente, para impartir tack a las películas de poliuretano, se aplica calor (85 °C), con lo que sobrepasa la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso y se favorece el comportamiento reológico viscoso en las películas de poliuretano. Inmediatamente, se unen las dos películas de poliuretano y se aplica presión para realizar la unión adhesiva que, tras 72 horas, se caracteriza mediante ensayos de pelado en T. Por tanto, el valor de adhesión a pelado en T de las uniones adhesivas se determina tanto por las propiedades de las dispersiones de poliuretano como por las de las películas sólidas del mismo, especialmente las propiedades viscoelásticas. En consecuencia, la determinación de los factores que influyen en las propiedades de adhesión de las dispersiones de poliuretano es una tarea compleja.

La variable respuesta seleccionada para el estudio de las propiedades de adhesión de las dispersiones acuosas de poliuretano ha sido la fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado.

Diseño factorial fraccional (*screening*)

Los poliuretanos para este estudio se obtuvieron con 7% en peso de DMPA. Los valores experimentales de la fuerza de pelado en T de las uniones adhesivas obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.29, cuyos valores varían entre 4.3 y 6.7 kN/m.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial fraccional (*screening*) para la variable respuesta fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado se muestra en la Figura 3.60, en la que se observa que todos los factores estudiados aparecen como significativos, aunque la temperatura durante la adición de agua (T) es el factor más influyente. La Figura 3.61 muestra el gráfico de efectos principales de la temperatura durante la adición de agua (T), indicando que la fuerza de pelado en T aumenta al aumentar la temperatura durante la adición de agua en la síntesis de las dispersiones de poliuretano.

Tabla 3.29. Valores de fuerzas de pelado en T de las uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua en °C (T), caudal de adición de agua en mL/min (Q), velocidad de agitación en rpm (V), cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de agua añadida expresada en tanto por ciento de contenido en sólidos (S) y cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I).

Experimento	T	Q	V	A	S	I	Fuerza de pelado [kN/m]
S1	45	10	750	1.2	30	1.15	5.1
S2	45	40	750	0.8	40	0.85	6.7
S3	45	40	1500	0.8	30	1.15	6.0
S4	25	40	1500	1.2	30	0.85	4.3
S5	45	10	1500	1.2	40	0.85	6.2
S6	25	40	750	1.2	40	1.15	4.4
S7	25	10	1500	0.8	40	1.15	5.0
S8	25	10	750	0.8	30	0.85	4.4

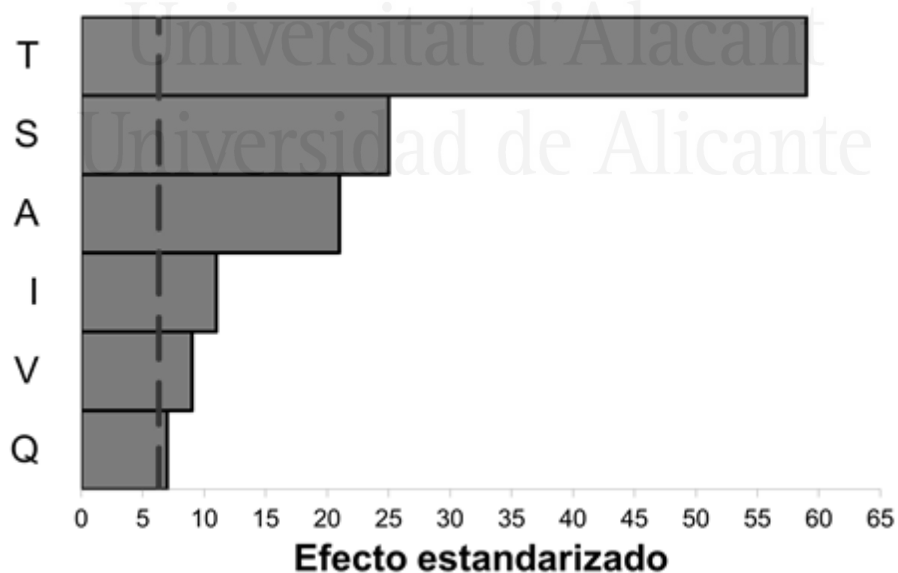


Figura 3.60. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **fuerza de pelado en T** en el diseño factorial fraccional (*screening*). Factores: temperatura de adición de agua (T), caudal de adición de agua (Q), velocidad de agitación (V), cantidad de acetona añadida (A), cantidad de agua añadida (S), y cantidad de TEA añadida (I). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor se considere significativo con una probabilidad del 90%.

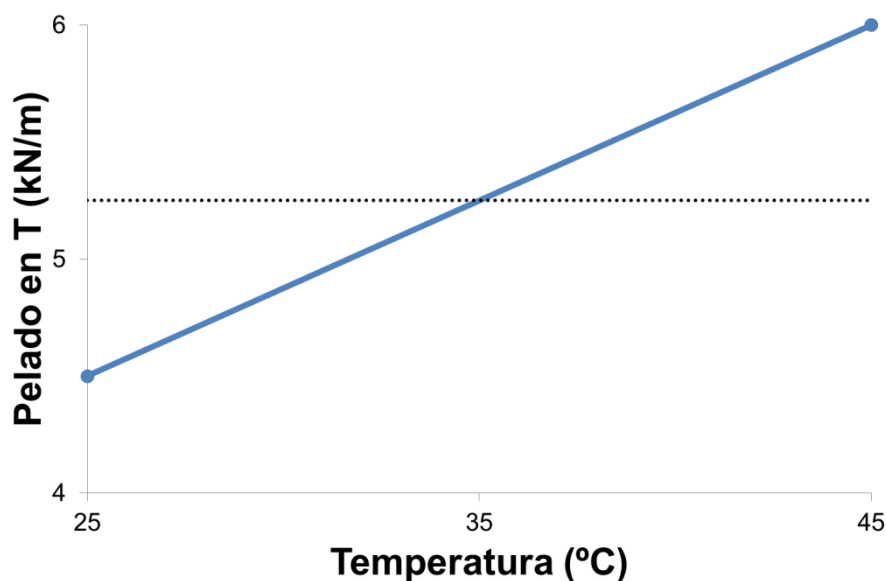


Figura 3.61. Gráfico de efectos principales donde se muestra la fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado realizadas con dispersiones de poliuretano sintetizadas con diferente temperatura durante la adición de agua (T).

El aumento de la adhesión (o de la fuerza de pelado en T) al aumentar la temperatura durante la adición de agua en la síntesis de las dispersiones de poliuretano, puede ser debido a la mayor penetración del agua incluso en los dominios más ordenados de las cadenas de poliuretano. De esta manera, las cadenas de poliuretano pueden reestructurarse más eficazmente en micelas que poseen un interior hidrófobo de segmentos blandos y una superficie hidrófila de segmentos duros. Los segmentos blandos del interior de las micelas se compactan aún más cuando el agua solvata los dominios más ordenados, aumentando la compactación de las películas de poliuretano tras eliminarse el agua. De esta manera se consiguen mejores propiedades mecánicas en las películas de poliuretano, lo que se traduce en una mayor adhesión, siempre que la limitación no se deba a fallos de adhesión o sustrato. En la Tabla 3.30 se muestra el tipo de fallo de las uniones en cada unión adhesiva y la temperatura durante la adición de agua en la síntesis de las dispersiones de poliuretano.

Tabla 3.30. Fuerza de pelado en T y tipo de fallo de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado del diseño factorial fraccional realizadas con dispersiones de poliuretano sintetizadas con diferente temperatura durante la adición de agua.

Experimento	T (°C)	Tipo de fallo	Fuerza de pelado en T [kN/m]
S1	45	Adhesión	5.1
S2	45	Sustrato	6.7
S3	45	Sustrato	6.0
S5	45	Sustrato	6.2
S4	25	Cohesión del adhesivo	4.3
S6	25	Cohesión del adhesivo	4.4
S7	25	Cohesión del adhesivo	5.0
S8	25	Cohesión del adhesivo	4.4

Se produce un fallo de cohesión del adhesivo (Figura 3.62) en las uniones realizadas con dispersiones de poliuretano obtenidas con una temperatura durante la adición de agua de 25 °C, mientras que el fallo de las uniones es de adhesión o de rotura del PVC plastificado (Figura 3.62) en las uniones realizadas con dispersiones de poliuretano obtenidas con una temperatura durante la adición de agua de 45 °C. Además, la adhesión es siempre superior en las uniones realizadas con dispersiones de poliuretano obtenidas con una temperatura durante la adición de agua de 45 °C, independientemente de los niveles del resto de factores durante la síntesis.

No obstante, existen otros factores influyentes en la adhesión, tales como la cantidad de acetona (A), la cantidad de TEA (I), y el caudal de agua (Q). Estos factores se asocian a su influencia en la forma y tamaño de las micelas de la dispersión de poliuretano, así como a la distribución de dominios duros y blandos en la película sólida de poliuretano. Adicionalmente, se obtiene también que el factor velocidad de agitación (V) es significativo, ya que puede influir en la penetración del agua en los dominios ordenados de las cadenas de poliuretano, de manera que afecte a la compactación de los dominios de segmentos blandos en la película sólida de poliuretano.

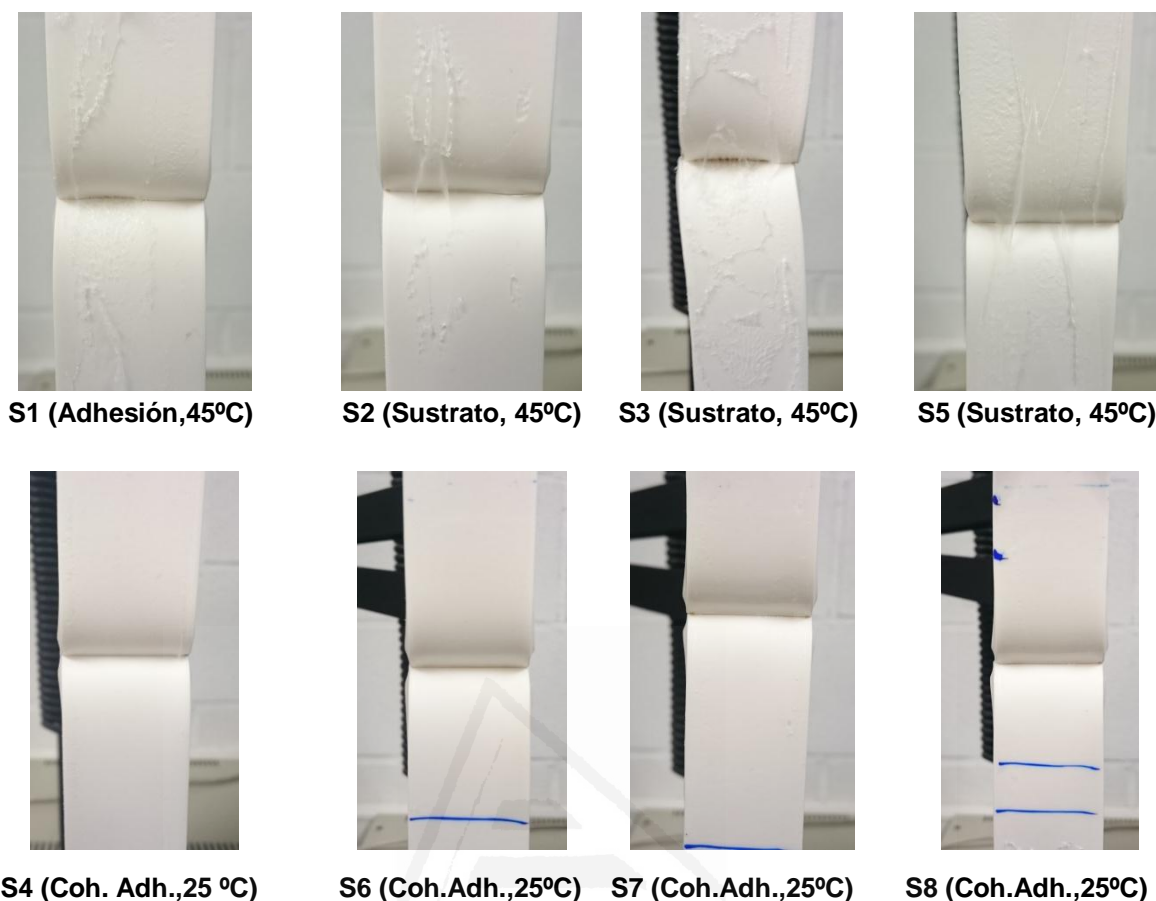


Figura 3.62. Tipos de fallo en las uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado realizadas con dispersiones de poliuretano sintetizadas con diferente temperatura durante la adición de agua.

Tabla 3.31. Fuerza de pelado en T y tipo de fallo de las uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado realizadas con las dispersiones de poliuretano S1 y S2, cuya temperatura durante la adición de agua es de 45°C.

Experimento	Contenido de sólidos [%]	Tipo de fallo	Fuerza de pelado en T [kN/m]
S1	30	Adhesión	5.1
S2	40	Cohesión del sustrato	6.7

Otro factor significativo en la adhesión es la cantidad de agua o contenido de sólidos (S) de las dispersiones de poliuretano, ya que afecta a la cinética del proceso de evaporación del agua durante la realización de las uniones adhesivas. En la Tabla 3.31 se muestra

que la fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado aumenta al aumentar el contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano, además de cambiar el tipo de fallo (adhesión o rotura del PVC plastificado).

Diseño factorial completo con puntos centrales (Full Factorial Design)

Para sintetizar las dispersiones a partir de las que se obtienen las películas de poliuretano para este estudio se han fijado los valores de las siguientes variables: temperatura durante la etapa de adición de agua (40 °C), caudal de adición de agua (10 mL/min), velocidad de agitación durante la adición de agua (900 rpm) y contenido en sólidos (40%).

Tabla 3.32. Valores de fuerzas de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona expresada mediante la relación en peso entre acetona y poliuretano (A), cantidad de TEA expresada en relación molar entre TEA y DMPA (I) y cantidad de DMPA añadida expresada en tanto por ciento en peso (E).

Experimento	A	I	E	Fuerza de pelado [kN/m]
FFD1	1.25	0.8	5	7.7
FFD2	1.25	1.2	5	7.9
FFD3	0.75	0.8	5	10.4
FFD4	1.25	0.8	9	1.3
FFD5	0.75	0.8	9	5.7
FFD6	1.25	1.2	9	2.0
FFD7	0.75	1.2	9	3.9
FFD8	0.75	1.2	5	6.8
FFD9	1.00	1.0	7	8.0
FFD10	1.00	1.0	7	7.8
FFD11	1.00	1.0	7	7.1

Los valores experimentales de la fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado obtenidos para este estudio se muestran en la Tabla 3.32, en la que los valores varían entre 1.3 y 10.4 kN/m.

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados del diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*) para la variable respuesta fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado se muestra en la Figura 3.63, en la que se muestra que todos los factores estudiados aparecen como significativos, aunque la cantidad de DMPA (E) es el factor que más afecta a las propiedades de adhesión de las dispersiones de poliuretano.

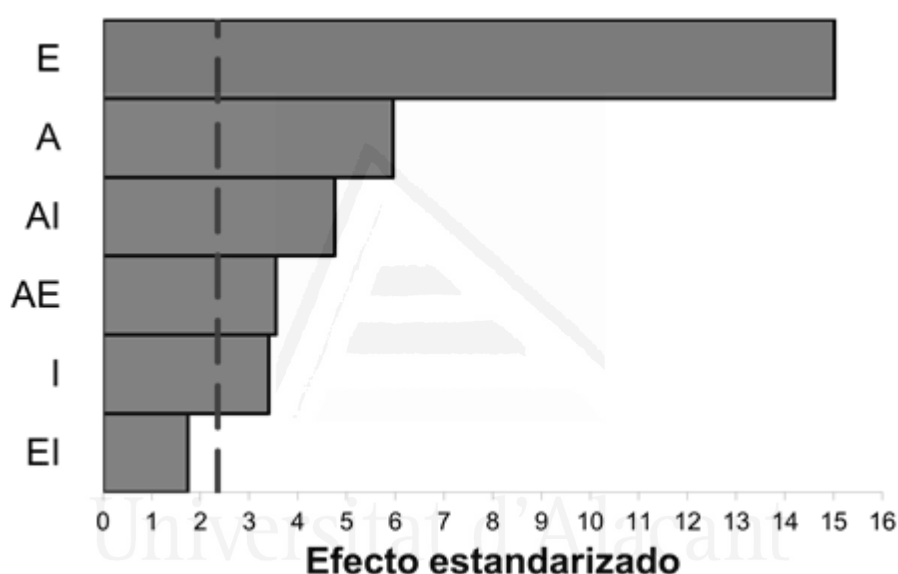


Figura 3.63. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la variable respuesta **fuerza de pelado en T** en el diseño factorial completo (*full factorial design*). Factores: cantidad de acetona añadida (A), cantidad de TEA añadida (I), y cantidad de DMPA añadida (E). Las interacciones entre factores se etiquetan juntando las etiquetas de cada factor (ejemplo: EI). La línea discontinua indica el valor mínimo del efecto estandarizado para que el factor o la interacción se consideren significativos con una probabilidad del 90%.

En la Figura 3.64 se muestra el gráfico de efectos principales que evidencia una disminución de la adhesión al aumentar la cantidad de DMPA (E) de la dispersión de poliuretano. Este resultado no era esperable ya que al aumentar la cantidad de DMPA, aumenta el número de segmentos duros (IPDI+DMPA), lo que debería aumentar el valor de la fuerza de pelado en T. Sin embargo, se ha mostrado anteriormente [25] que cuando se usa la misma temperatura de reactivación (calentamiento) de las películas de poliuretano durante la realización de las uniones adhesivas, el estado viscoelástico del poliuretano puede ser diferente, dependiendo de su valor de módulo viscoso a la

temperatura de reactivación. Como se ha visto anteriormente en este trabajo, al aumentar el contenido de DMPA (E), aumenta la temperatura a la que la película de poliuretano adquiere un comportamiento viscoso (T_{cruce}). Por otra parte, se ha demostrado anteriormente [25] que al aumentar la temperatura de reactivación de las películas de poliuretano con mayor contenido de emulsionante interno se obtienen fuerzas de pelado en T superiores a las de las uniones realizadas con poliuretanos con menor cantidad de emulsionante interno (E).

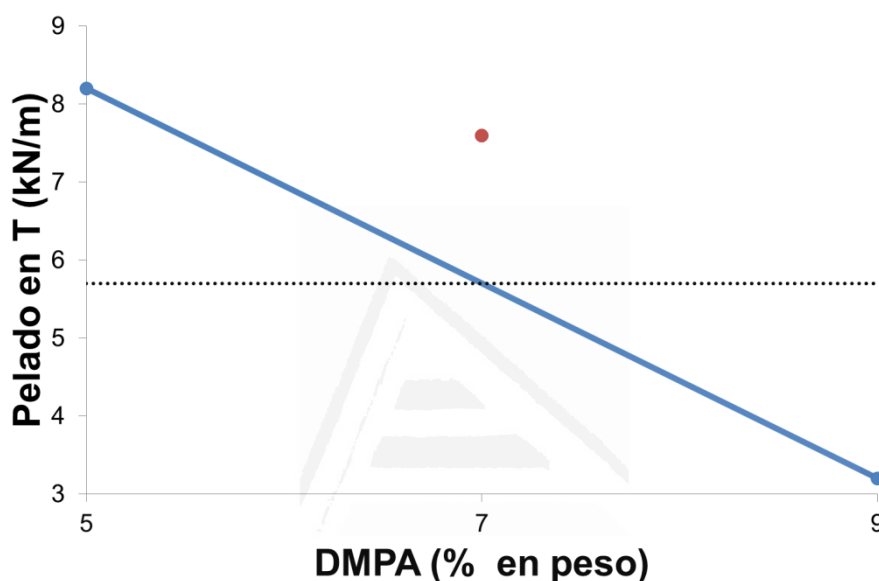


Figura 3.64. Gráfico de efectos principales donde se muestra la fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado con respecto a la cantidad de DMPA añadida (E). El punto rojo muestra el valor de la variable respuesta en el punto central del dominio experimental.

En la Tabla 3.33 se muestran las fuerzas de pelado en T y los tipos de fallo de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado realizadas con dispersiones de poliuretano con 5 y 9% en peso de DMPA. Aunque la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso influye en que la unión adhesiva se realice correctamente por una reactivación adecuada, no parece ser el motivo principal por el que disminuye la adhesión al aumentar la cantidad de DMPA en las dispersiones de poliuretano. Según la Tabla 3.33, la dispersión de poliuretano FFD4 tiene baja T_{cruce} y genera un fallo de cohesión del adhesivo y baja adhesión. En cambio, las dispersiones de poliuretano FFD2 y FFD8 tienen una T_{cruce} muy elevada y presentan elevada adhesión y fallos de adhesión y de cohesión del PVC plastificado. En la Tabla 3.33 se observa que se produce adhesión baja con fallo de cohesión de adhesivo cuando el tamaño medio de partícula de la dispersión de poliuretano es elevado. En este trabajo se ha mostrado que

cuando la cantidad de DMPA es muy alta (9% en peso), la hidrofiliidad es tan elevada que se forman agregados de partículas en la dispersión acuosa de poliuretano. Cuando estas dispersiones forman la película sólida de poliuretano por interdifusión de los grandes agregados de micelas, se obtiene una película poco compacta y por tanto altamente susceptible a la rotura.

Tabla 3.33. Fuerza de pelado en T, tipo de fallo, tamaño medio de partícula y temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso (T_{cruce}) de cada experimento del diseño factorial completo con puntos centrales con cantidades de DMPA del 5 y 9% en peso. Tipos de fallo: A \equiv adhesivo, S \equiv sustrato, CA \equiv cohesión del adhesivo.

Experimento	DMPA [%]	Fallo	Fuerza de pelado en T [kN/m]	Tamaño medio partícula [nm]	T_{cruce} [°C]
FFD1	5	A	7.7	269	55
FFD2	5	A	7.9	154	93
FFD3	5	S	10.4	120	55
FFD8	5	S	6.8	70	103
FFD4	9	CA	1.3	509	70
FFD5	9	S	5.7	211	74
FFD6	9	CA	2.0	1987	102
FFD7	9	CA	3.9	10435	163

Todos los factores estudiados son significativos para la adhesión de las dispersiones de poliuretano. Un factor muy significativo en la adhesión a pelado en T es la temperatura durante la adición de agua (T), ya que facilita la penetración de agua en los dominios más ordenados de las cadenas de poliuretano durante la etapa de adición de agua [97,98], posibilitando que una mayor cantidad de grupos hidrófilos se solvaten y se sitúen en la superficie de la micela. De esta forma, se obtiene una mayor compactación de los segmentos blandos hidrófobos en el interior de la partícula. A estos efectos estructurales,

también contribuye la velocidad de agitación (V) durante la etapa de adición de agua y el caudal de agua añadida (Q).

Otro factor importante para la adhesión de las dispersiones de poliuretano es la cantidad de acetona (A) porque entorpece el acceso del agua a las cadenas de poliuretano. También son importantes los factores que influyen en el tamaño de partícula de las dispersiones de poliuretano - la cantidad de DMPA (E) y la cantidad de contraíón (I). Si se llega a límites de hidrofiliidad alta (fácilmente alcanzables cuando la cantidad de DMPA es 9% en peso) se forman agregados de partículas en la dispersión que generarán una película de adhesivo poco compacta y poco resistente a los esfuerzos durante la realización de los ensayos de pelado en T .

Por último, la cantidad de agua añadida o contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano (S) también es importante en la adhesión, ya que influye en la cristalinidad de los segmentos blandos, el número de enlaces de hidrógeno y el espesor de la película en la unión adhesiva.

3.4. DISCUSIÓN GLOBAL DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

A lo largo de este capítulo se han analizado los resultados experimentales de las distintas variables respuestas estudiadas tanto en el diseño factorial fraccional (*screening*) como en el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). Este estudio proporciona información sobre los factores influyentes en las propiedades de las dispersiones de poliuretano, de las películas de poliuretano y del adhesivo. A partir de esa información se pueden obtener conclusiones acerca de la estructura del poliuretano en la dispersión, en la película sólida y en la unión adhesiva. A continuación se realiza una discusión global de toda la información deducida en este trabajo de tesis doctoral.

Estructura y propiedades de las dispersiones acuosas de poliuretano

Los factores que influyen en las propiedades de la dispersión y en la estructura de las micelas de poliuretano son la cantidad de DMPA (E), la cantidad de TEA (I), la cantidad de acetona (A) y la cantidad de agua (S). Existen otros factores (la temperatura durante la adición de agua (T), el caudal de agua (Q) y la velocidad de agitación (V)) que modifican la forma y estructura de las micelas pero su efecto se evidencia en las propiedades de las películas sólidas de poliuretano o de las uniones adhesivas.

El **tamaño medio de partícula** de las dispersiones de poliuretano depende de la hidrofiliicidad de la cadena polimérica, es decir, de las cantidades de DMPA (E) y TEA (I). La cantidad de acetona (A) influye en el proceso de formación de las micelas. Al aumentar la hidrofiliicidad de la cadena polimérica (aumentando la cantidad de DMPA (E) o de TEA (I)) disminuye el tamaño medio de partícula. No obstante, cuando la cantidad de DMPA es alta (9% en peso), esta tendencia no se cumple porque las micelas ocupan una mayor superficie y comienzan a agregarse. De hecho, cuando la hidrofiliicidad es muy alta se producen geles. La formación de geles se favorece cuando la cantidad de acetona es baja. Por otra parte, las dispersiones que poseen tamaños medios de partícula elevados poseen amplias distribuciones de tamaños de partícula, mientras que las dispersiones con tamaños medios de partícula menores (< 300 nm) muestran distribuciones de tamaños de partícula estrechas.

El tamaño medio de partícula se relaciona con la estabilidad de las dispersiones de poliuretano. La estabilidad depende de la cantidad de TEA (I) cuando la concentración de DMPA (E) es elevada, pero cuando es baja, la estabilidad depende de la cantidad de acetona (A). Cuando en la cadena de poliuretano existan suficientes grupos hidrófilos y la cantidad de acetona sea baja, el agua no encontrará dificultad en alcanzar las partículas de poliuretano y envolverlas reestructurándose como micelas esféricas. En cambio, si la cantidad de acetona es elevada, se entorpece la formación de esta estructura, formándose micelas de distintas formas. Cuando la cantidad de DMPA sea alta, la formación o no de partículas esféricas depende de la activación de los segmentos duros en grupos hidrófilos mediante la adición de TEA. Tanto en el caso de cantidad de DMPA alta como baja, se necesita una cantidad límite mínima de TEA para que se forme la micela.

El tamaño de partícula también influye en las propiedades de adhesión de las dispersiones de poliuretano. Si se produce agregación de micelas en la dispersión de poliuretano, la película adhesiva sólida obtenida en la unión no será suficientemente compacta, generándose fallos de cohesión del adhesivo.

La **viscosidad** de las dispersiones de poliuretano aumenta cuando existen agregados o redes tridimensionales que evitan el movimiento de las micelas. Cuando las micelas de poliuretano poseen alta hidrofiliicidad, se crean interacciones entre ellas que impiden el libre movimiento de las mismas, aumentando así la viscosidad. Por eso, la viscosidad depende de la cantidad de DMPA (E) porque este factor fija el número potencial de grupos hidrófilos y también depende de la cantidad de TEA (I) porque este factor

determina la cantidad de grupos potencialmente hidrófilos que efectivamente acaban siendo hidrófilos.

Por último, al aumentar la cantidad de TEA (I), aumenta el **pH** de las dispersiones de poliuretano, el cual también se afecta por la cantidad de agua añadida (S).

Estructura y propiedades de las películas sólidas de poliuretano

La estructura y propiedades de las películas sólidas de poliuretano se afectan por la totalidad de los factores estudiados.

Durante la formación de las películas de poliuretano se generan **enlaces de hidrógeno** a medida que el agua se evapora lentamente y se produce la coalescencia de las micelas. El número de estos enlaces afecta principalmente a las propiedades mecánicas de las películas de poliuretano. El número de enlaces de hidrógeno formados depende del proceso de formación de la micela de poliuretano en el proceso de síntesis de la dispersión durante la adición de agua y también del proceso de formación de la película de poliuretano cuando se evapora el agua de la dispersión y se produce la coalescencia de las micelas. Durante la síntesis se determina el tamaño y forma de las micelas y durante la formación de la película sólida se determina la distribución espacial de las micelas en la misma. Ambos procesos influyen en el número de enlaces de hidrógeno generados. Puesto que las cantidades de DMPA (E) y TEA (I) afectan al tamaño medio de las partículas generadas en la dispersión, junto con la influencia de la cantidad de acetona (A) que entorpece la reestructuración de las cadenas poliméricas en micelas esféricas, es lógico pensar que dependiendo del tamaño y forma de las partículas en la dispersión de poliuretano, la estructura de las películas obtenidas a partir de ellas cambiará. Cuanto mayor es el número de grupos carbonilo y urea que se sitúan en la superficie de las micelas, más enlaces de hidrógeno deben formarse. No obstante, el número de enlaces de hidrógeno no sólo está influido por los factores que influyen en el tamaño de partícula sino también por el caudal de agua (Q) y la temperatura a la que se produce la adición de agua (T). Cuando la cantidad de acetona es baja (A), se favorece la penetración del agua entre las cadenas facilitando su acceso a grupos hidrófilos más restringidos. Al aumentar la temperatura durante la adición de agua (T) se favorece el movimiento de los dominios poliméricos más ordenados. Cuando el caudal de agua (Q) es bajo, aumenta el tiempo necesario para que el agua penetre y solvate los grupos hidrófilos del interior. Además de estos factores, el número de enlaces de hidrógeno también depende de la cantidad de agua añadida o del contenido de sólidos (S), ya que

determina la cinética de su proceso de evaporación. Cuando la cantidad de agua es elevada (bajo contenido de sólidos) disminuye el número de enlaces de hidrógeno.

En relación a la **crystalinidad** de las películas sólidas de poliuretano, en los segmentos blandos, el factor más influyente en la cristalinidad es la cantidad de agua añadida o contenido de sólidos (S). Al aumentar la cantidad de agua, aumenta la cristalinidad. Esto se debe al mayor tiempo de evaporación que concede más tiempo a los segmentos blandos para ordenarse. Además, la cristalinidad de los segmentos blandos se influencia por los factores caudal de agua (Q), temperatura durante la adición de agua (T), cantidad de TEA (I) y cantidad de DMPA (E). Cuando aumenta la cantidad de DMPA (E), disminuye la cantidad de segmentos blandos y además se restringe la movilidad de los mismos, disminuyendo la probabilidad de reestructurarse en configuraciones más cristalinas. Se asocia también una temperatura de transición vítrea a las interacciones iónicas de la película de poliuretano. cristalinidad de los segmentos duros depende principalmente de la cantidad de TEA (I).

La **descomposición o estabilidad térmica** de las películas sólidas de poliuretano se influencia por la cantidad de DMPA (E), la cantidad de acetona (A) y la cantidad de TEA (I). La descomposición térmica de los segmentos duros IPDI+DMPA se influencia por la cantidad de acetona (A), mientras que las descomposiciones térmicas del resto de los segmentos duros de uretano y de los segmentos duros de urea se influyen principalmente por la cantidad de DMPA (E), produciéndose a menores temperaturas al aumentar la cantidad de DMPA. Debido a los cambios configuracionales en la película de poliuretano entre segmentos duros y blandos que provoca la diferente cantidad de TEA (I), la descomposición térmica de los segmentos blandos se produce a menor temperatura al aumentar la cantidad de TEA (I).

Por último, la **viscoelasticidad** de las películas de poliuretano se influencia por su hidrofiliidad y cantidad de segmentos duros, es decir, la cantidad de DMPA (E) y de TEA (I). Al aumentar la hidrofiliidad, se reduce el tamaño medio de partícula y aumenta el número de micelas en la dispersión, lo que afecta a la distribución de los dominios de segmentos blandos y duros en la película de poliuretano. Para valores altos de hidrofiliidad, los segmentos blandos se distribuyen dispersos en esferas aisladas alrededor de un dominio continuo de segmentos duros. Por otra parte, al aumentar la cantidad de DMPA, aumenta el número de segmentos duros de los poliuretanos.

Propiedades de adhesión

La realización de uniones adhesivas con dispersiones acuosas de poliuretano implica la evaporación del agua y el reblandecimiento de la película sólida (proceso de reactivación). Esencialmente, cuanto mejores son las propiedades mecánicas de las películas de poliuretano, mayor será su adhesión. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que todos los factores estudiados influyen en los valores de la fuerza de pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión acuosa de poliuretano/PVC plastificado.

Durante la síntesis de las dispersiones de poliuretano, uno de los factores que más afecta a la adhesión es la temperatura durante la adición del agua (T), ya que al aumentar esta temperatura se facilita la penetración del agua en los dominios más ordenados de las cadenas de poliuretano, solvatando mayor número de grupos hidrófilos. Cuanto más grupos hidrófilos se solvatan, las micelas se aproximan más a la forma esférica en la que los grupos hidrófilos se encuentran en la superficie y en su seno se encuentran los grupos hidrófobos de los segmentos blandos, y éstos se pueden compactar más. De esta forma, se produce un incremento de la resistencia frente a esfuerzos mecánicos. Del mismo modo, el caudal de adición de agua (Q) y la velocidad de agitación (V) afectan al grado de penetración del agua entre las cadenas del poliuretano. Por otra parte, cuanto menor es la cantidad de acetona (A) añadida durante la síntesis de las dispersiones de poliuretano, menos se dificulta la solvatación por el agua de los grupos hidrófilos más superficiales.

El tamaño de micelas de la dispersión es muy importante en la adhesión y se afecta por las cantidades de DMPA (E) y TEA (I). Se debe evitar alcanzar una hidrofiliencia muy elevada para evitar que se produzcan agregados de micelas en las dispersiones, porque al formarse las películas sólidas de adhesivo mediante coalescencia de las micelas no se producen películas compactas capaces de resistir los esfuerzos mecánicos durante la realización de los ensayos de pelado en T. Por otra parte, la cantidad de DMPA (E) influye en las propiedades mecánicas de la película del poliuretano y por tanto en su adhesión.

Durante el proceso de evaporación de agua en la realización de las uniones adhesivas, la cantidad de agua (S) influye en la adhesión porque modifica la cristalinidad de los segmentos blandos, el número de enlaces de hidrógeno y la cantidad de poliuretano en la

unión. Cuanto mayor es el contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano, mayor es la adhesión.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo 4

Conclusiones

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Considerando los resultados experimentales obtenidos en esta tesis doctoral y la discusión de los mismos basada en el análisis realizado mediante diseño factorial de experimentos, se han obtenido las siguientes conclusiones generales:

- Todos los factores estudiados son significativos y modifican en diferente magnitud la estructura y propiedades, incluidas las de adhesión, de las dispersiones acuosas y de las películas sólidas de poliuretano. Estos factores son: la cantidad de DMPA añadida (E), la cantidad de trietilamina añadida (I), la cantidad de acetona añadida (A), la temperatura durante la adición de agua (T), la cantidad de agua añadida o contenido de sólidos (S), el caudal de agua (Q) y la velocidad de agitación (V).
- La cantidad de DMPA (E) y la cantidad de trietilamina (I) determinan el tamaño medio de partícula de las dispersiones de poliuretano. Además, la cantidad de DMPA (E) determina el número de segmentos duros en el poliuretano, mientras que la cantidad de trietilamina (I) establece el número de esos segmentos duros que son hidrófilos. En cuanto a la película sólida, el tamaño de partícula y número de segmentos duros del poliuretano influye en cómo se distribuyen los segmentos duros y blandos en la estructura de la película sólida. Esta configuración, y por tanto el tamaño de partícula, afecta a las propiedades de la película y a la adhesión.
- La cantidad de acetona (A), el caudal de agua (Q), la temperatura durante la adición de agua (T) y la velocidad de agitación (V) determinan la forma y

estructura externa e interna de las micelas de poliuretano en la dispersión acuosa. La cantidad de acetona afecta de manera diferente al resto de factores, entorpeciendo la formación de las micelas de poliuretano. La acetona afecta desde una etapa inicial en la que cadenas de poliuretano están disueltas, en la que se forman interacciones entre grupos hidrófobos dando lugar a cierto ordenamiento. Posteriormente, se añade agua y la acetona dificulta la penetración de ésta entre las cadenas poliméricas, entorpeciendo la solvatación de los grupos hidrófilos. Sin embargo, un menor caudal de agua (Q), una mayor temperatura durante la adición de agua (T) y una mayor velocidad de agitación (V) favorecen la penetración del agua en los dominios más ordenados de las cadenas de poliuretano, solvatando una mayor cantidad de grupos hidrófilos.

- La cantidad de agua añadida o contenido de sólidos (S) influye en el mecanismo de formación de la película de poliuretano, afectando al número de enlaces de hidrógeno formados, a la cristalinidad y a la adhesión.

En las dispersiones acuosas de poliuretano se obtienen las siguientes conclusiones específicas:

- El tamaño medio de partícula disminuye al aumentar la hidrofiliidad (cantidades de DMPA y TEA) cuando la cantidad de DMPA es inferior al 9% en peso; para cantidades de DMPA iguales o superiores, se forman agregados de micelas e incluso geles. Un aumento de la cantidad de acetona (A) entorpece la formación de geles.
- Tamaños medios de partículas elevados de las dispersiones de poliuretano se corresponden con amplias distribuciones de tamaños de partícula, mientras que los tamaños medios de partícula pequeños se corresponden con distribuciones estrechas.
- La hidrofiliidad de las micelas de poliuretano determina la viscosidad de la dispersión. La cantidad de DMPA (E) determina el número de segmentos duros y la cantidad de TEA (I) determina qué número de esos segmentos duros tienen grupos hidrófilos. Al aumentar el número de grupos hidrófilos se crean interacciones entre las micelas que aumentan la viscosidad.
- La estabilidad de las micelas de la dispersión se determina por la cantidad de acetona (A) cuando la cantidad de DMPA (E) no es muy elevada. En cambio,

cuando la cantidad de DMPA (E) es elevada, la estabilidad se afecta por la cantidad de trietilamina (I).

- La cantidad de trietilamina (I) y la cantidad de agua (S) determinan el pH de la dispersión.

En las películas sólidas de poliuretano se obtienen las siguientes conclusiones específicas:

- El número de enlaces de hidrógeno en la estructura de las películas de poliuretano se afecta enormemente por el caudal de agua (Q) y la temperatura durante la adición de agua (T). Al disminuir el caudal y aumentar la temperatura durante la adición de agua, aumenta el número de enlaces de hidrógeno. También son muy importantes las cantidades de DMPA (E) y trietilamina (I) porque un aumento de las mismas, aumenta el número de enlaces de hidrógeno. Por el contrario, un aumento en la cantidad de acetona (A) disminuye el número de enlaces de hidrógeno. Además, un aumento del contenido de sólidos (S) aumenta el número de enlaces de hidrógeno.
- En la cristalinidad de los poliuretanos, en los segmentos blandos, el factor más influyente es la cantidad de agua añadida o contenido de sólidos (S). Cuanto mayor es la cantidad de agua, los segmentos blandos disponen de mayor tiempo para ordenarse, por lo que aumenta su cristalinidad. El caudal de agua (Q), la temperatura (T), la cantidad de DMPA (E) y la cantidad de trietilamina (I) también afectan a la cristalinidad de los segmentos blandos ya que determinan el tamaño y estructura de las micelas. Además, la mayor cantidad de DMPA, aporta mayor cantidad de segmentos duros.
- La estabilidad térmica de las películas de poliuretano se modifica ligeramente con la cantidad de DMPA (E), la cantidad de trietilamina (I) y la cantidad de acetona (A).
- Las propiedades viscoelásticas de las películas de poliuretano se influncian por la hidrofiliidad, por lo que se afectan principalmente por las cantidades de DMPA (E) y trietilamina (I).

En la adhesión de las dispersiones de poliuretano, se obtienen las siguientes conclusiones específicas:

- Uno de los factores más significativos para la adhesión es la temperatura durante la adición de agua (T) que influye en el proceso de formación de las partículas de poliuretano, solvatando en mayor medida los grupos hidrófilos de las cadenas poliméricas. La velocidad de agitación (V) y el caudal de agua (Q) durante la síntesis de la dispersión también influyen en la solvatación de los grupos hidrófilos de las cadenas poliméricas. Además, la cantidad de acetona añadida (A) dificulta este proceso.
- La adhesión también se influencia notablemente por las cantidades añadidas de DMPA (E) y de TEA (I). Las cantidades de DMPA y TEA influyen muy significativamente sobre el tamaño medio y la distribución de tamaños de partícula de las micelas que se forman en la dispersión. El tamaño de partícula de las dispersiones de poliuretano afecta notablemente a la adhesión. Un exceso de DMPA (E) puede generar una hidrofiliidad alta que facilite la formación de agregados o geles, lo que disminuye drásticamente las propiedades mecánicas de la unión adhesiva y, por tanto, la adhesión.
- La cantidad de agua añadida o contenido de sólidos (S) también es importante en la adhesión porque influye en la cristalinidad de los segmentos blandos, en el número de enlaces de hidrógeno y en el espesor de la película de adhesivo en las uniones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 5

Investigación Futura



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Este estudio es un primer paso en el conocimiento de los factores que afectan a la estructura y propiedades de los adhesivos de poliuretano en base acuosa. Quedan abiertas numerosas opciones de investigaciones futuras dirigidas a aumentar el conocimiento sobre el comportamiento conjunto de los factores que determinan las propiedades de las dispersiones de poliuretano. De manera concreta, se consideran tres aspectos que se deberían investigar en el futuro.

1) **Estudio de la variabilidad:** En este trabajo no se han estudiado los factores que afectan a la variabilidad de las respuestas analizadas. Este estudio es importante especialmente en la síntesis de las dispersiones de poliuretano, en las que existen una gran cantidad de factores. Así, se identificarían los factores que provocarían mayor variación en la respuesta y se podrían determinar los rangos en los que estos factores provocan una variación menor. Para realizar el estudio de la variabilidad se debería realizar un diseño factorial fraccional (*screening*) con todos los factores estudiados para cada variable respuesta, realizando dos síntesis como mínimo para cada combinación de factores realizada en el diseño experimental; así, se podría obtener el logaritmo de la desviación estándar en cada experimento.

2) **Realización de modelos de predicción:** Conociendo los factores significativos se puede establecer un nuevo dominio experimental para obtener superficies de respuesta donde, a partir de los datos experimentales, se creen modelos no lineales de las distintas variables respuesta. De esta forma se podrían predecir los valores de las variables respuesta. Este tipo de modelo ofrecerá la posibilidad de realizar síntesis de dispersiones acuosas a la carta para obtener las propiedades y estructuras deseadas. Una vez

obtenido el modelo matemático para cada variable respuesta, sería necesario realizar una nueva serie de experimentos para corroborarlo.

3) **Estudio de nuevos factores:** En estudios posteriores se deberían considerar factores adicionales, principalmente el tiempo empleado en la etapa de la disolución del prepolímero en acetona durante la síntesis de las dispersiones de poliuretano. Dado que la cantidad de acetona es un factor significativo para muchas variables respuesta y que en la bibliografía se menciona cierta ordenación de las cadenas poliméricas cuando se encuentran disueltas en un disolvente orgánico, es lógico pensar que el tiempo empleado en la etapa de disolución del prepolímero en acetona pueda ser significativo para las propiedades de la dispersión.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Bibliografía



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- [1] P. Krol. *Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers*. Progress in Materials Science **52**, 915-1015 (2007).
- [2] O. Bayer. *Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)*. Angewandte Chemie **59**, 257-272 (1947).
- [3] R. Anguita. *Poliuretanos*. Revista de Plásticos Modernos **I**, 80-84 (1966).
- [4] A. Pizzi, K.L. Mittal, ed. *Handbook of adhesive technology*. 2ª edición. Ed. Marcel Dekker, New York, Estados Unidos de América, 2003. Capítulo 34, pp. 405-429.
- [5] O. Lorenz, G. Rose. *Effect of water-soluble polyelectrolytes from 1,6-hexamethylene diisocyanate and sodium N-(2-aminoethyl)-2-aminoethane-sulfonate on the dispersion formation by anionic polyurethanes*. Colloid and Polymer Science **259**, 587-595 (1981).
- [6] O. Lorenz, G. Rose. *Polyurethane ionomers from isocyanate prepolymers purified by thin-film distillation*. Colloid and Polymer Science **260**, 1079-1082 (1982).
- [7] C.L. Marx, D.F. Caulfield, S.L. Cooper. *Morphology of ionomers*. Macromolecules **6**, 344-353 (1973).
- [8] J.A. Miller, K.K.S. Hwang, C.Z. Yang, S.L. Cooper. *Properties of polyurethane ionomers*. Journal of Elastomers & Plastics **15**, 174-182 (1983).

- [9] S.L. Cooper, S.A. Visser. *Structure and properties of ionomers in the solid state*. *Polymeric Materials Science and Engineering* **65**, 288-289 (1991).
- [10] K.H. Hsieh, J.P. Pan, L.W. Chen, K.C. Frisch. *Effect of charge groups in polyurethane ionomers and blends*. *Advances in Urethane: Science & Technology* **10**, 77-83 (1987).
- [11] V.A. Vilenskii, Y.Y. Kercha, Y.S. Lipatov, L.B. Goncharova, A.P. Grecov, R.L. Shapoval. *Study of the structure and properties of phosphorinated segmented polyurethanes*. *Angewandte Makromolekulare Chemie Journal* **121**, 159-169 (1984).
- [12] J. Juliá. *Water based PUR dispersions for adhesives and coatings*. Papers Utech 94 Conference, 1994. Paper 44.
- [13] J. Juliá, D. Salvatella, J. Lope. *Aqueous polyurethane dispersions for adhesive applications*. *Adhesives Age* **31(5)**, 26-31 (1994).
- [14] M.A. Pérez Limiñana. *Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poliuretano como alternativa a los adhesivos en base disolvente orgánico usados en calzado*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, España, 2004. Capítulo 1, pp. 9-60.
- [15] C. Hepburn. *Polyurethane elastomers*. 2ª edición. Ed. Elsevier Applied Science, Nueva York, Estados Unidos de América, 1992. Capítulo 1, pp. 1-27.
- [16] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1999. Capítulo 1, pp. 1-12.
- [17] B. Cantos Delegido. *Nuevas dispersiones acuosas de poliuretano obtenidas empleando co-solventes ecológicos: Síntesis, caracterización y aplicación como adhesivos*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España, 2015. Capítulo 1, pp. 7-66.
- [18] J.M. Martín Martínez, A.C. Orgilés Barceló. *Poliuretanos*. Ed. INESCOP-Universidad de Alicante. Alicante, España, 1994. Capítulo 1, pp. 15-45.
- [19] K. Shinoda, S. Friberg. *Emulsions and solubilization*. Ed. John Wiley & Sons. Nueva York, Estados Unidos de América, 1986.
- [20] G.J. Kutsek. *Tackifying resin dispersions: More than just a soap and water*. *Adhesives Age* **39 (7)**, 24-30 (1996).
- [21] D. Dieterich. *Advances in urethane ionomers*. Ed. Technomic Publishing Company. Lancaster, Estados Unidos de América, 1995. Capítulo 1, pp. 1-23.

- [22] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1999. Capítulo 14, pp. 417-447.
- [23] J.H. Saunders, K.C. Frisch. *Polyurethanes, chemistry and technology*. Ed. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, Estados Unidos de América, 1962. Capítulo 5, pp. 219-259.
- [24] J. Kozakiewicz. *Polyurethanes and isocyanates containing hydrophilic groups as potential components of water-borne adhesives*. En *Adhesion* 15. Ed. Springer, Dordrecht, Netherlands, 1991. pp. 80-101.
- [25] M.A. Pérez-Limiñana, F. Arán-Aís, A.M. Torró-Palau, A.C. Orgilés-Barceló, J.M. Martín-Martínez. *Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups*. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **25 (6)**, 507-517 (2005).
- [26] H. Tanaka, M. Kunimura. *Mechanical properties of thermoplastic polyurethanes containing aliphatic polycarbonate soft segments with different chemical structures*. *Polymer Engineering and Science* **42 (6)**, 1333-1349 (2002).
- [27] G. Oertel. *Polyurethane handbook*. Ed. Hanser Publishers, Munich, Alemania, 1985. Capítulo 3, pp. 42-116.
- [28] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1999. Capítulo 5, pp. 135-154.
- [29] G. Oertel. *Polyurethane handbook*. Ed. Hanser Publishers, Munich, Alemania, 1985. Capítulo 11, pp. 548-562.
- [30] *Characteristics of Asahi Kasei PCDLs for polyurethane use*. Technical Information Bulletins, Asahi Kasei Corp., 2001.
- [31] E. Foy, J.B. Farrel, Clement, C.L. Higginbotham. *Synthesis of linear aliphatic polycarbonate macroglycols using dimethylcarbonate*. *Journal of Applied Polymer Science* **111 (1)**, 217-227 (2009).
- [32] D. Salvatella. *Granza de poliuretano dispersable en agua: La nueva tecnología de fabricación de poliuretanos en dispersión*. EUROCOAT 2002 - III Jornadas Nacionales sobre Adhesivos, Volumen 2, 1163-1177, Barcelona, 2002.

- [33] M.J. Dochniak. *Anionic water dispersed polyurethane polymer for improved coating and adhesives*. US Patent 5354808 (1994).
- [34] www.sigmaaldrich.com . Fecha: 23 de Noviembre de 2017.
- [35] Z.W. Wicks, D.A. Wicks, J.W. Rosthauser. *Two package waterborne urethane systems*. *Progress in Organic Coatings* **44**, 161-183 (2002).
- [36] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1999. Capítulo 4, pp. 87-134.
- [37] H. Ulrich. *Chemistry and technology of isocyanates*. Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos de América, 1996.
- [38] G. Woods. *The ICI polyurethanes book*. 2ª edición. Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, Estados Unidos de América, 1990.
- [39] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1999. Capítulo 6, pp. 155-180.
- [40] K.C. Frisch, H.X. Xiao, R.W. Czerwinski. *Formulating polyurethane adhesives and sealants*. *Adhesives Age*, 41-54 (1998).
- [41] M.C. Delpech, F.M.B. Coutinho. *Water anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: Influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties*. *Polymer Testing* **19**, 939-952 (2000).
- [42] T. Fujimoto. *New introduction to surface active agents*. Sanyo Chemical Industries, Japón, 1985.
- [43] R.H. Ottewill. *Surfactants*. Ed. Academic Press, Nueva York, Estados Unidos de América, 1984. pp. 111-132.
- [44] L. Maempel. *Wäßrige PUR-Dispersionen*. *Adhäsion*, 14-18 (1988).
- [45] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1999. Capítulo 2, pp. 13-36.
- [46] D.G. Lay, P. Cranley. *Handbook of adhesive technology*. Ed. Marcel Dekker, Nueva York, Estados Unidos de América, 1994. pp. 512-527.

- [47] H.P. Müller, H. Grutmann, H. Casselmann, H. Müller, J. Petzoldt, M. Bock. *Cosolvent-free, aqueous, anionic polyurethane dispersions and their use as peelable coatings*. US Patent 6172126 (2001).
- [48] H. Shonoring, B. Klinksier. *Continuous process for the production of polyurethanes in a finely dispersed form*. Patente Alemana 1432112 (1974).
- [49] P.K. Abeywardena, P.T. Leung. *Aqueous polyurethane dispersion synthesis for adhesive thermoforming applications*. US Patent 5155163 (1992).
- [50] D. Dieterich, J.N. Rieck. *Aqueous polyurethane systems and their possible uses*. *Adhesives Age*, 24-28 (1978).
- [51] A. Aguado. *Adhesivos en base no solvente para calzado*. Ed. INESCOP, Elda, Alicante, España, 1984.
- [52] H.N. Stein. *The preparation of dispersions in liquid*. Ed. Marcel Dekker, Nueva York, Estados Unidos de América, 1996. pp. 117-204.
- [53] C.S. Schollenberger. *Handbook of adhesives*. 2ª edición. Ed. Van Nostrand Reinhold, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, 1977. pp. 456-458.
- [54] G. Oertel. *Polyurethane handbook*. Ed. Hanser Publishers, Munich, Alemania, 1985. Capítulo 2, pp. 7-41.
- [55] A. Wallon, K. Bergmann, K. Häberle, L. Maempel, J. Rieger, H. Schmiedberger, A. Zosel. *Advances in urethane ionomers*. Ed. Technomic Publishing Company, Lancaster, Estados Unidos de América, 1995. Capítulo 5, pp. 83-120.
- [56] D. Dieterich, E. Griegat, W. Hahn, H. Hespe, H. G. Schmelzer. *Polyurethane handbook*. 2ª edición. Ed. Hanser Publishers, Munich, Alemania, 1994. Capítulo 2.
- [57] H. Goering, H. Krüger, M. Bauer. *Multimodal polymer networks: Design and characterization of nanoheterogeneous PU elastomers*. *Macromolecular Materials and Engineering* **278 (1)**, 23-35 (2000).
- [58] M.H. George, R. Arshady, D.K. Kakati, W. Al-Shahib, R. Gosain. *Polymeric materials encyclopedia*. Volumen 9. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América, 1996. pp. 6968-6977.

- [59] V.V. Shilov, V.V. Shevchenko, P. Pissis, A. Kyritsis, Y.P. Gomza, S.D. Nesin, N.S. Klimenko. *Morphology and protonic conductivity of the polyurethanes with acid groups in the flexible segment*. Solid State Ionics **120**, 43-50 (1999).
- [60] L. Poussard, F. Burel, J.P. Couvercelle, Y. Merhi, M. Tarbrizian, C. Bunel. *Hemocompatibility of new ionic polyurethanes: Influence of carboxylic group insertion modes*. Biomaterials **25 (17)**, 3473-3483 (2004).
- [61] J.H. Wang, C.H. Yao, W.Y. Chuang, T.H. Young. *Development of biodegradable polyester-urethane membranes with different surface morphologies for the culture of osteoblasts*. Journal of Biomedical Materials Research **51 (4)**, 761-770 (2000).
- [62] D.J. Martin, L.A. Poole-Warren, P.A. Gunatilake, S.J. McCarthy, G.F. Meijs, K. Schindhelm. *Polydimethylsiloxane/polyether-mixed macrodiol-based polyurethane elastomers: Biostability*. Biomaterials **21(10)**, 1021-1029 (2000).
- [63] J.H. Park, K.D. Park, Y.H. Bae. *PDMS-based polyurethanes with MPEG grafts: Synthesis, characterization and platelet adhesion study*. Biomaterials **20 (10)**, 943-953 (1999).
- [64] K. Gorna, S. Gogolewski. *In vitro degradation of novel medical biodegradable aliphatic polyurethanes based on ϵ -caprolactone and Pluronics[®] with various hydrophilicities*. Polymer Degradation and Stability **75 (1)**, 113-122 (2002).
- [65] R.E. Tirpak, P.H. Markusch. *Proceedings of water-borne and higher solid coatings symposium*. Hattiesburg, Estados Unidos de América, 1990. pp. 308.
- [66] G.R. DePaolo. *Method for sizing and coloring textile materials*. US Patent 4201803 (1980).
- [67] M.K. Lindemann, K. Deacon. *Printing ink composition*. US Patent 4686260 (1987).
- [68] M.K. Lindemann, K. Deacon. *Binder for fibers or fabrics*. US Patent 4683165 (1987).
- [69] E. Zagar, M. Zigon. *Dilute solution behaviour of hexamethylene diisocyanate-based carboxylated polyurethanes and related ionomers in tetrahydrofuran*. Polymer **40 (10)**, 2727-2735 (1999).
- [70] J.P. Santerre, J.L. Brash. *Physical properties of nonionomeric and ionomeric segmented polyurethanes: Effect of sulfonate, carboxylate, and quaternary ammonium*

lons in the hard segment. Industrial & Engineering Chemistry Research **36 (4)**, 1352-1359 (1997).

[71] K. Hagio, H. Sato. *Method for resource recovery of fragmental wood for new house and/or woody waste material of demolished house*. Japan Patent JP2002262690 (2002).

[72] M. Potoczek, M. Heneczkowski, M. Oleksy. *A new polyurethane binder providing high green strength of dry-pressed alumina*. Ceramics International **29 (3)**, 259-264 (2003).

[73] P. Krol, B. Krol, S. Pikus, K. Skrzypiec. *Study on the synthesis and on supermolecular structures of a water-dilutable urethane-acrylic copolymer applicable as a binder for powdered Al_2O_3* . Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **259 (1-3)**, 35-44 (2005).

[74] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Ed. Elsevier, Londres, Reino Unido, 2003. Capítulo 1, pp. 1-5.

[75] D.C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. 2ª edición. Ed. Limusa Wiley, Balderas, Méjico, 2004. Capítulo 1, pp. 1-19.

[76] D.C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. 2ª edición. Ed. Limusa Wiley, Balderas, Méjico, 2004. Capítulo 3, pp. 60-126.

[77] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Ed. Elsevier, Londres, Reino Unido, 2003. Capítulo 4, pp. 29-43.

[78] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Ed. Elsevier, Londres, Reino Unido, 2003. Capítulo 2, pp. 6-16.

[79] L.K. Saw, B.W. Brooks, K.J. Carpenter, D.V. Keight. *Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer-water system*. Journal of Colloid and Interface Science **279**, 235-243 (2004).

[80] A.K. Nanda, D.A. Wicks. *The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process*. Polymer **47**, 1805-1811 (2006).

[81] L.K. Saw, B.W. Brooks, K.J. Carpenter, D.V. Keight. *Different dispersion regions during the phase inversion of an ionomeric polymer-water system*. Journal of Colloid and Interface Science **257**, 163-172 (2003).

- [82] S.A. Madbouly, J.U. Otaigbe. *Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films*. Progress in Polymer Science **34**, 1283-1332 (2009).
- [83] D. Dieterich, W. Keberte, H. Witt. *Polyurethane Ionomers, a new class of block polymers*. Angewandte Chemie International Edition **9**, 40-50 (1970).
- [84] A.K. Nanda, D.A. Wicks, S.A. Madbouly, J.U. Otaigbe. *Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by prepolymer method*. Journal of Applied Polymer Science **98**, 2514-2520 (2005).
- [85] S.Y. Lee, J.S. Lee, B.K. Kim. *Preparation and properties of water-borne polyurethanes*. Polymer International **42**, 67-76 (1997).
- [86] S. Abouzahr, G.L. Wilkes. *Structure property studies of polyester- and polyether-based MDI-BD segmented polyurethanes: Effect of one- vs. two-stage polymerization conditions*. Journal of Applied Polymer Science **29(9)**, 2695-2711 (1984).
- [87] J.E. Yang, Y.H. Lee, Y.S. Koo, Y.J. Jung, H.D. Kim. *Preparation and properties of waterborne poly(urethane-urea) ionomers - Effect of the type of neutralizing agent*. Fibers and Polymers **3**, 97-102 (2002).
- [88] W.C. Chan, S.A. Chen. *Polyurethane ionomers: effects of emulsification on properties of hexamethylene diisocyanate-based polyether polyurethane cationomers*. Polymer **29**, 1995-2001 (1988).
- [89] R.W. Seymour, S.L. Cooper. *Thermal analysis of polyurethane block polymers*. Macromolecules **6(1)**, 48-53 (1973).
- [90] T.R. Hesketh, J.W.C. Van Bogart, S.L. Cooper. *Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers*. Polymer Engineering & Science **20(3)**, 190-197 (1980).
- [91] S.M. Cakic, J.V. Stamenkovic, D.M. Djordjevic, I.S. Ristic. *Synthesis and degradation profile of cast films of PPG-DMPA-IPDI aqueous polyurethane dispersions based on selective catalysts*. Polymer Degradation and Stability **94**, 2015-2022 (2009).

- [92] G. Gündüz, R.R. Kısakürek. *Structure-property study of waterborne polyurethane coatings with different hydrophilic contents and polyols*. Journal of Dispersion Science and Technology **25** (2), 217-228 (2004).
- [93] V. García-Pacios, Y. Iwata, M. Colera, J.M. Martín-Martínez. *Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol*. International Journal of Adhesion & Adhesives **31**, 787-794 (2011).
- [94] C. Chinwanitcharoen, S. Kanoh, T. Yamada, S. Hayashi, S. Sugano. *Preparation of aqueous dispersible polyurethane: Effect of acetone on the particle size and storage stability of polyurethane emulsion*. Journal of Applied Polymer Science **91**, 3455-3461 (2004).
- [95] G.N. Mahesh, P. Banu, G. Radhakrishnan. *Investigations on polyurethane ionomers. II. 3,4-dihydroxycinnamic acid-based anionomers*. Journal of Applied Polymer Science **65** (11), 2105-2109 (1997).
- [96] D. Dieterich. *Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties*. Progress in Organic Coatings **9**, 281-340 (1981).
- [97] S.A. Chen, W.C. Chan. *Polyurethane cationomers. II. Phase Inversion and its effect on physical properties*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics **28**, 1515-1532 (1990).
- [98] S.A. Chen, J.S. Hsu. *Polyurethane anionomers. II. Phase inversion and its effect on physical properties*. Polymer **34**, 2776-2782 (1993).
- [99] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, J. Luna, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami. *Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features*. Journal of Applied Polymer Science **120**, 2054-2062 (2011).
- [100] T. Harjunalanen, M. Lahtinen. *The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions*. European Polymer Journal **39**, 817-824 (2003).
- [101] K. Mequanint, R.D. Sanderson. *Phosphated polyurethane dispersions: Synthesis, emulsification mechanisms and the effect of the neutralizing base*. Macromolecular Symposia **178**, 117-130 (2002).

- [102] Y. Chen, Y.L. Chen. *Aqueous dispersions of polyurethane anionomers: Effects of counteraction*. Journal of Applied Polymer Science **46 (3)**, 435-443 (1992).
- [103] C.H. Yang, S.M. Lin, T.C. Wen. *Application of statistical experimental strategies to the process optimization of waterborne polyurethane*. Polymer Engineering & Science **35 (8)**, 722-730 (1995).
- [104] C.S.P. Sung, N.S. Schneider. *Temperature dependence of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes*. Macromolecules **10 (2)**, 452-458 (1977).
- [105] O. Lorenz, H. Hick. *Einfluß von Lösungsmitteln auf den partikeldurchmesser von dispersionen anionischer polyurethanionomerer*. Macromolecular Materials and Engineering **72 (1)**, 115-123 (1978).
- [106] S.R. Senevirathna, S. Amarasinghe, V. Karunaratne, M. Koneswaran, L. Karunanayake. *The effect of change of ionomer/polyol molar ratio on dispersion stability and crystalline structure of films produced from hydrophilic polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science **134 (7)**, 44475(1-10) (2017).
- [107] D.J. Hourston, G.D. Williams, R. Satguru, J.C. Padget, D. Pears. *The influence of the degree of neutralization, the ionic moiety, and the counterion on water-dispersible polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science **74**, 556-566 (1999).
- [108] O. Lorenz, V. Budde, W. Wirtz. *Investigation of the particle surface of anionic polyurethane dispersions with COO⁻ groups*. Macromolecular Materials and Engineering **83 (1)**, 113-127 (1979).
- [109] B.R. Vijayendran, R. Derby, B.A. Gruber. *Aqueous polyurethane-vinyl polymer dispersions for coating applications*. US Patent 5173526 (1992).
- [110] P.G. De-Gennes. *Polymers at an interface; a simplified view*. Advances in Colloid and Interface Science **27**, 189-209 (1987).
- [111] S.M. Ilett, A. Orrock, W.C.K. Poon, P.N. Pusey. *Phase behavior of a model colloid-polymer mixture*. Physical Review E **51**, 1344-1352 (1995).
- [112] D.H. Napper. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. Ed. Academic Press, New York, Estados Unidos de América, 1983.
- [113] B.K. Kim. *Aqueous polyurethane dispersions*. Colloid and Polymer Science **274**, 599-611 (1996).

- [114] H. Honarkar, M. Barmar, M. Barikani. *Synthesis, characterization and properties of waterborne polyurethanes based on two different ionic centers*. *Fibers and Polymers* **16** (4), 718-725 (2015).
- [115] J.Y. Jang, Y.K. Jhon, I.W. Cheong, J.H. Kim. *Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **196**, 135-143 (2002).
- [116] H. Wu, Z. Li, L. Zhu, J. Gu. *Synthesis and stability research of reproducible aqueous polyurethane micelles with low de-blocking temperature*. *Journal of Applied Polymer Science* **132**, 41908 (1-12) (2015).
- [117] Y. Chen, Y.L. Chen. *Aqueous dispersions of polyurethane anionomers: Effects of counteraction*. *Journal of Applied Polymer Science* **46** (3), 435-443 (1992).
- [118] R.J. Hunter. *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. Ed. Academic Press, Londres, Reino Unido, 1985.
- [119] R.E. Tirpak, P.H. Makusch. *Aqueous dispersions of crosslinked polyurethanes*. *Journal of Coatings Technology* **58**, 738 (1986).
- [120] G.N. Manvi, R.N. Jagtap. *Effect of DMPA content of polyurethane dispersion on coating properties*. *Journal of Dispersions Science and Technology* **31**, 1376-1382 (2010).
- [121] A. Dong, G. Hou, Y. Wang, D. Sun. *Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions. I. Dependence on pH value in salt-free media*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **40**, 972-979 (2002).
- [122] V. Tsui, D. A. Case. *Theory and applications of the generalized born solvation model in macromolecular simulations*. *Biopolymers* **56** (4), 275-291 (2000).
- [123] S. Nomura, S.L. Cooper. *Hydrophobic aggregation in polyurethane ionomer solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science* **205** (2), 331-339 (1998).
- [124] M. Lattuada, P. Sandkühler, H. Wu, J. Sefcik, M. Morbidelli. *Kinetic modeling of aggregation and gel formation in quiescent dispersions of polymer colloids*. *Macromolecular Symposia* **206**, 307-320 (2004).
- [125] S.A. Madbouly, J.U. Otaigbe, A.K. Nanda, D.A. Wicks. *Rheological behavior of aqueous polyurethane dispersions: Effects of solid content, degree of neutralization, chain extension, and temperature*. *Macromolecules* **38**, 4014-4023 (2005).

- [126] C.W. Ou, C.H. Su, U.S. Jeng, S.H. Hsu. *Characterization of biodegradable polyurethane nanoparticles thermally induced self-assembly in water dispersion*. ACS Applied Materials & Interfaces **6**, 5685-5694 (2014).
- [127] Y. Qiao, S. Zhang, O. Lin, L. Deng, A. Dong. *Stabilized micelles of amphoteric polyurethane formed by thermoresponsive micellization in HCl aqueous solution*. Langmuir **24**, 3122-3126 (2008).
- [128] S.Y. Kim, I.G. Shin, Y.M. Lee. *Amphiphilic diblock copolymeric nanospheres composed of methoxy poly(ethylene glycol) and glycolide: Properties, cytotoxicity and drug release behavior*. Biomaterials **20 (11)**, 1033-1042 (1999).
- [129] Y. Qiu, K. Park. *Environment-sensitive hydrogels for drug delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews **53 (3)**, 321-339 (2001).
- [130] P. Taboada, S. Barbosa, V. Mosquera. *Thermodynamic properties of a diblock copolymer of poly(oxyethylene) and poly(oxypropylene) in aqueous solution*. Langmuir **20 (20)**, 8903-8908 (2004).
- [131] Y. Cai, Y. Tang, S.P. Armes. *Direct synthesis and stimulus-responsive micellization of Y-shaped hydrophilic block copolymers*. Macromolecules **37 (26)**, 9728-9737 (2004).
- [132] Y. Mai, Y. Zhou, D. Yan. *Synthesis and size-controllable self-assembly of a novel amphiphilic hyperbranched multiarm copolyether*. Macromolecules **38 (21)**, 8679-8686 (2005).
- [133] B.K. Kim, J.C. Lee, K.H. Lee. *Polyurethane anionomer dispersion from ether-type polyols and isophorone diisocyanate*. Journal of Macromolecular Science **31**, 1241-1257 (1994).
- [134] Y.H. Guo, J.J. Guo, H. Miao, L.J. Teng, Z. Huang. *Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with isophorone diisocyanate*. Progress in Organic Coatings **77**, 988-996 (2014).
- [135] V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, J.M. Martín-Martínez. *Affect of polydispersity on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate polyol*. International Journal of Adhesion and Adhesives **30 (6)**, 456-465 (2010).

- [136] D.B. Otts, M.W. Urban. *Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water*. *Polymer* **46 (8)**, 2699-2709 (2005).
- [137] C.W. Park, S.M. Cho, B.K. Kim. *Synthesis and properties of thermosensitive polyurethane-b-poly(N-isopropyl acrylamide)*. *Reactive and Functional Polymers* **66 (6)**, 585-591 (2006).
- [138] Y.H. Guo, J.J. Guo, S.C. Li, X. Li, G.S. Wang, Z. Huang. *Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **427**, 53-61 (2013).
- [139] K. Mequanint, R. Sanderson. *Hydrolytic stability of nano-particle polyurethane dispersions: implications to their long-term use*. *European Polymer Journal* **42 (5)**, 1145-1153 (2006).
- [140] V.D. Athawale, M.A. Kulkarni. *Preparation and properties of urethane/acrylate composite by emulsion polymerization technique*. *Progress in Organic Coatings* **65 (3)**, 392-400 (2009).
- [141] Y.H. Guo, S.C. Li, G.S. Wang, W. Ma, Z. Huang. *Waterborne polyurethane/poly(n-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: Particle formation, film properties, and application*. *Progress in Organic Coatings* **74 (1)**, 248-256 (2012).
- [142] S.H. Son, H.J. Lee, J.H. Kim. *Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **133 (3)**, 295-301 (1998).
- [143] B.K. Kim, S.Y. Lee, M. Xu. *Polyurethanes having shape memory effects*. *Polymer* **37 (26)**, 5781-5793 (1996).
- [144] S.M. Cakic, M. Spirková, I.S. Ristic, J.K. B-Simendic, M. M-Cincovic, R. Poreba. *The waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate diol: Effect of ionic content*. *Materials Chemistry and Physics* **138**, 227-285 (2013).
- [145] S. Nomula, S.L. Cooper. *Ionomer solution structure and solution diagram*. *Macromolecules* **34 (8)**, 2653-2659 (2001).
- [146] S. Nomula, S.L. Cooper. *Influence of ionic content in polyurethane ionomer solutions*. *The Journal of Physical Chemistry B* **104 (29)**, 6963-6972 (2000).

- [147] S. Nomula, S.L. Cooper. *Effect of solvent polarity in ionomer solutions*. *Macromolecules* **34 (4)**, 925-930 (2001).
- [148] B.L. Caba, Q. Zhang, M.R.J. Carroll, R.C. Woodward, T.G. St. Pierre, E.P. Gilbert, J.S. Riffle, R.M. Davis. *Nanostructure of PEO-polyurethane-PEO triblock copolymer micelles in water*. *Journal of Colloid and Interface Science* **344**, 81-89 (2010).
- [149] A. Dong, G. Hou, M. Feng, A. Li. *Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions. III. Isoelectric points and precipitation*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **40**, 2440-2448 (2002).
- [150] H.A. Al-Salah, K.C. Frisch, H.X. Xiao, J.A. McLean Jr. *Polyurethane anionomers. I. Structure properties of polyurethane anionomers*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **25 (8)**, 2127-2137 (1987).
- [151] C.G. Bazuin, A. Eisenberg. *Modification of polymer properties through ion incorporation*. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **20 (2)**, 271-286 (1981).
- [152] Y.K. Jhon, I.W. Cheong, J.H. Kim. *Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **179 (1)**, 71-78 (2001).
- [153] B.K. Kim, J.C. Lee. *Polyurethane ionomer dispersions from poly(neopentylene phthalate) glycol and isophorone diisocyanate*. *Polymer* **37**, 469-475 (1996).
- [154] B.K. Kim, J.C. Lee. *Waterborne polyurethanes and their properties*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **34 (6)**, 1095-1104 (1996).
- [155] D.H. Lee, J.W. Kim, K.D. Suh. *Amphiphilic urethane acrylate hydrogels: pH sensitivity and drug-releasing behaviors*. *Journal of Applied Polymer Science* **72 (10)**, 1305-1311 (1999).
- [156] C.K. Kim, B.K. Kim. *IPDI-Based polyurethane ionomer dispersions: Effects of ionic, nonionic hydrophilic segments, and extender on particle size and physical properties of emulsion cast film*. *Journal of Applied Polymer Science* **43**, 2295-2301 (1991).
- [157] G.L. Flickinger, I.S. Dairanieh, C.F. Zukoski. *The rheology of aqueous polyurethane dispersions*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **87**, 283-305 (1999).

- [158] L.K. Saw. *Phase inversion in polyurethane prepolymer-water dispersions*. Tesis Doctoral. Loughborough University, Reino Unido, 2000.
- [159] S. Subramani, I.W. Cheong, J.H. Kim. *Chain extension studies of water-borne polyurethanes from methyl ethyl ketoxime/ ϵ -caprolactam-blocked aromatic isocyanates*. *Progress in Organic Coatings* **51** (4), 328-338 (2004).
- [160] M.M. Rahman, H.D. Kim. *Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups*. *Journal of Applied Polymer Science* **102**, 5684-5691 (2006).
- [161] T.C. Wen, Y.J. Wang, T.T. Cheng, C.H. Yang. *The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes*. *Polymer* **40** (14), 3979-3988 (1999).
- [162] C.Y. Lee, J.W. Kim, K.D. Suh. *Synthesis of water-soluble urethane acrylate anionomers and their ultra-violet coating properties*. *Journal of Materials Science* **34** (21), 5343-5349 (1999).
- [163] Y.S. Kwak, E.Y. Kim, B.H. Yoo, H.D. Kim. *Preparation and properties of waterborne poly(urethane urea)s for adhesives: The effects of the 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid content on the properties*. *Journal of Applied Polymer Science* **94** (4), 1743-1751 (2004).
- [164] K. Mequanint, R. Sanderson. *Nano-structure phosphorus-containing polyurethane dispersions: Synthesis and crosslinking with melamine formaldehyde resin*. *Polymer* **44** (9), 2631-2639 (2003).
- [165] U. Sebenik, M. Krajnc. *Seeded semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using polyurethane dispersion: effect of soft segment length on kinetics*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **233**, 51-62 (2004).
- [166] C.K. Kim, B.K. Kim, H.M. Jeong. *Aqueous dispersion of polyurethane ionomers from hexamethylene diisocyanate and trimellitic anhydride*. *Colloid and Polymer Science* **269**, 895-900 (1991).
- [167] T.K. Kim, B.K. Kim. *Preparation and properties of polyurethane aqueous dispersion from uncatalyzed system of H_{12} MDI, PTAd/bisphenol A polyol, and DMPA*. *Colloid and Polymer Science* **269**, 889-894 (1991).

- [168] R. Satguru, J. McMahon, J.C. Padget, R.G. Coogan. *Aqueous polyurethanes - Polymer colloids with unusual colloidal, morphological, and application characteristics*. Journal of Coatings Technology **66**, 47-55 (1994).
- [169] C.K. Kim, B.K. Kim. *IPDI-based polyurethane ionomer dispersions: Effects of ionic, noionic hydrophilic segments, and extender on particle size and physical properties of emulsion cast film*. Journal of Applied Polymer Science **43**, 2295-2301 (1991).
- [170] K. Tharanikkarasu, B.K. Kim. *Aqueous dispersions of polyurethane ionomers*. Progress in Rubber and Plastics Technology **13**, 26-55 (1997).
- [171] Y.Y. Wei, Y.W. Luo, B.F. Li, B.G. Li. *Phase inversion of UV-curable anionic polyurethane in the presence of acetone solvent*. Colloid and Polymer Science **283 (12)**, 1289-1297 (2005).
- [172] B.G. Zanetti-Ramos, E. Lemos-Senna, H. Cramail, E. Cloutet, R. Borsali, V. Soldi. *The role of surfactant in the miniemulsion polymerization of biodegradable polyurethane nanoparticles*. Materials Science and Engineering C **28 (4)**, 526-531 (2008).
- [173] I.R. Clemitson. *Castable polyurethane elastomers*. Ed. CRC Press, New York, Estados Unidos de América, 2008. pp. 1-67, pp. 115-163.
- [174] E.I. Izgorodina, D.R. MacFarlane. *Nature of hydrogen bonding in charged hydrogen-bonded complexes and imidazolium-based ionic liquids*. The Journal of Physical Chemistry B **115 (49)**, 14659-14667 (2011).
- [175] J.T. Garrett, R. Xu, J. Cho, J. Runt. *Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions*. Polymer **44 (9)**, 2711-2719 (2003).
- [176] I. Kobylanska, D.M. Konkus, D.A. Ley. *Solvent-free dispersion*. Adhesives Age **44 (4)**, 27-31 (2001).
- [177] B.K. Kim, Y.M. Lee. *Advances in urethane ionomers*. Ed. Technomic, Lancaster, Estados Unidos de América, 1995. pp. 67-82.
- [178] T.L. Wang, T.H. Hsieh. *Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas)*. Polymer Degradation and Stability **55 (1)**, 95-102 (1997).

- [179] F.M.B. Coutinho, M.C. Delpech. *Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions*. *Polymer Degradation and Stability* **70**, 49-57 (2000).
- [180] M.S. Sánchez-Adsuar, M.M. Pastor-Blas, R. Torregrosa-Maciá, J.M. Martín-Martínez. *Relevance of polyurethane configuration on adhesion properties*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **14 (3)**, 193-200 (1994).
- [181] K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, Sudaryanto. *Relationships between interfacial properties and structure of segmented polyurethane having functional groups*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **19 (5)**, 345-351 (1999).
- [182] K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, Sudaryanto. *Microphase separation and surface properties of segmented polyurethane - effect of hard segment content*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* **16 (4)**, 233-239 (1996).
- [183] J.S. Lee, B.K. Kim. *Poly(urethane) cationomers from poly(propylene)glycol and isophorone diisocyanate: Emulsion characteristics and tensile properties of cast films*. *Progress in Organic Coatings* **25**, 311-318 (1995).
- [184] L. Wu, B. You, D. Li. *Synthesis and characterization of urethane/acrylate composite latex*. *Journal of Applied Polymer Science* **84 (8)**, 1620-1628 (2002).
- [185] O. Lorenz, V. Budde, K.H. Reinmöller. *Wäßrige dispersionen anionischer polyurethane mit sulfonatgruppen*. *Macromolecular Materials and Engineering* **87 (1)**, 35-48 (1980).
- [186] K. Bouchemal, S. Briançon, E. Perrier, H. Fessi. *Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: Solvent, oil and surfactant optimization*. *International Journal of Pharmaceutics* **280**, 241-251 (2004).
- [187] J. Aubry, F. Ganachaud, J.P.C. Addad, B. Cabane. *Nanoprecipitation of polymethylmethacrylate by solvent shifting: 1. Boundaries*. *Langmuir* **25 (4)**, 1970-1979 (2009).
- [188] F. Ganachaud, J.L. Katz. *Nanoparticles and nanocapsules created using the Ouzo effect: Spontaneous emulsification as an alternative to ultrasonic and high-shear devices*. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **6 (2)**, 209-216 (2005).
- [189] S.A. Vitale, J.L. Katz. *Liquid droplet dispersions formed by homogeneous liquid-liquid nucleation: "The Ouzo effect"*. *Langmuir* **19 (10)**, 4105-4110 (2003).

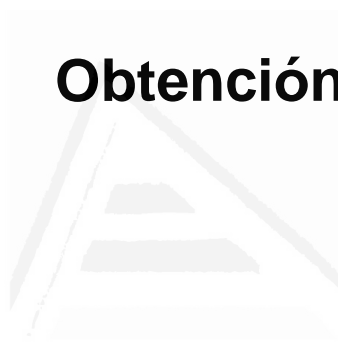
- [190] F.M.B. Coutinho, M.C. Delpech. *Some properties of films cast from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine*. *Polymer Testing* **15 (2)**, 103-113 (1996).
- [191] D.H. Jung, E.Y. Kim, Y.S. Kang, B.K. Kim. *High solid and high performance UV cured waterborne polyurethanes*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **370**, 58-63 (2010).
- [192] S.K. Lee, B.K. Kim. *High solid and high stability waterborne polyurethanes via ionic groups in soft segments and chain termini*. *Journal of Colloid and Interface Science* **336 (1)**, 208-214 (2009).
- [193] S.A. Madbouly, J.U. Otaigbe, A.K. Nanda, D.A. Wicks. *Thermal-induced simultaneous liquid-liquid phase separation and liquid-solid transition in aqueous polyurethane dispersions*. *Polymer* **46 (24)**, 10897-10907 (2005).
- [194] V. García Pacios. *Dispersiones de poliuretano obtenidas con diferentes policarbonato dioles: Relación estructura-propiedades*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España, 2012. Capítulo 2, pp. 73-110.
- [195] J. Donate Robles. *Nuevos materiales híbridos de poliuretano termoplástico y nanocargas inorgánicas. Propiedades reológicas, térmicas y de adhesión*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España, 2012. Capítulo 2, pp. 95-130.
- [196] Norma UNE EN 1242:1999. *Determinación del contenido en isocianato* (Marzo 1999).
- [197] Mettler Toledo: *Analizador de humedad HB43-S: Potencia analítica y formato compacto para laboratorio y producción*. Folleto informativo (07/2009). Mettler-Toledo AG.
- [198] TA Instruments: *Discovery Hybrid Rheometer*. TA Instruments, New Castle, Estados Unidos de América, 2013. DHR Brochure.
- [199] T.A. Instruments: *Discovery Hybrid Rheometer, Temperature Systems and Accessories*. TA Instruments, New Castle, Estados Unidos de América, 2015. DHR Accessories Brochure.
- [200] B. Cantos Delegido. *Nuevas dispersiones acuosas de poliuretano obtenidas empleando co-solventes ecológicos: Síntesis, caracterización y aplicación como adhesivos*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España, 2015. Capítulo 2, pp. 79-98.

- [201] Norma UNE EN-1245: 2011. Adhesivos. Determinación del pH. Método de ensayo (Junio 1999).
- [202] V.A. Pascual Sánchez. *Recubrimientos epoxi-sílice pirogénica como refuerzo de mármol marrón Emperador*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España, 2008. Capítulo 2, pp. 65-98.
- [203] TA Instruments: Thermal Analysis. TGA thermogravimetric Analyzer Q™ Series Getting Started Guide. TA Instruments, New Castle, Estados Unidos de América, 2001-2006.
- [204] TA Instruments: Thermal Analysis. TA Instruments, New Castle, Estados Unidos de América, 2012.
- [205] R.K. Pujala. *Dispersion stability, microstructure and phase transition of anisotropic nanodiscs*. Ed. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2014. pp. 17-36.
- [206] J.C. Domínguez Toribio. *Comportamiento viscoelástico de resinas resol y ligno-resol. Químico-reología de la cinética del curado de una resina resol*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España, 2009. Capítulo 3, pp. 33-82.
- [207] C. Gómez García. *Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (PBT) reforzado con fibra de vidrio*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, España, 2012. Capítulo 1, pp. 1-55.
- [208] M.A. Pérez Limiñana. *Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poliuretano como alternativa a los adhesivos en base disolvente orgánico usados en calzado*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, España, 2004. Capítulo 2, pp. 61-94.
- [209] support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/factorial-design-plots/what-is-a-pareto-chart-of-effects/. Fecha: 24 de Noviembre de 2017.
- [210] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Ed. Elsevier, Londres, Reino Unido, 2003. Capítulo 5, pp. 47.
- [211] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Ed. Elsevier, Londres, Reino Unido, 2003. Capítulo 3, pág. 17-28.
- [212] D.C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. 2ª edición. Ed. Limusa Wiley, Balderas, Méjico, 2004. Capítulo 5, pp. 170-217.

- [213] E. Ayres, R.L. Oréface, M.I. Yoshida. *Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions*. European Polymer Journal **43**, 3510-3521 (2007).
- [214] R.W. Seymour, G.M. Estes, S.L. Cooper. *Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. Hydrogen bonding*. Macromolecules **3 (5)**, 579-583 (1970).
- [215] Y.I. Tien, K.H. Wei. *High-tensile-property layered silicates/polyurethanes nanocomposites by using reactive silicates as pseudo chain extenders*. Macromolecules **34**, 9045-9052 (2001).
- [216] A. Pattanayak, S.C. Jana. *Thermoplastic polyurethane nano-composites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties*. Polymer **46**, 5183-5193 (2005).
- [217] M. Fuensanta, J.A. Jofre-Reche, F. Rodríguez-Llansola, V. Costa, J.I. Iglesias, J.M. Martín-Martínez. *Structural characterization of polyurethane ureas and waterborne polyurethane urea dispersions made with mixtures of polyester polyol and polycarbonate diol*. Progress in Organic Coatings **112**, 141-152 (2017).
- [218] D.K. Chattopadhyay, D.C. Webster. *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*. Progress in Polymer Science **34**, 1068-1133 (2009).

Anexo A

Obtención de gel en FFD7



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Durante la realización del experimento FFD7 en el diseño factorial completo con puntos centrales, en lugar de una dispersión de poliuretano, se forma un gel. Las condiciones de este experimento son:

- Peso de acetona/peso de poliuretano (A) = 0.75.
- Moles de TEA/moles de DMPA (I) = 1.2.
- Emulsionante interno (E) = 9% en peso.

Se repitió la síntesis 3 veces y en los 3 casos se obtuvo un gel, siempre durante la etapa de adición de agua. En la Figura A.1 se muestra a modo de ejemplo uno de los gels obtenidos en una de las 3 síntesis.

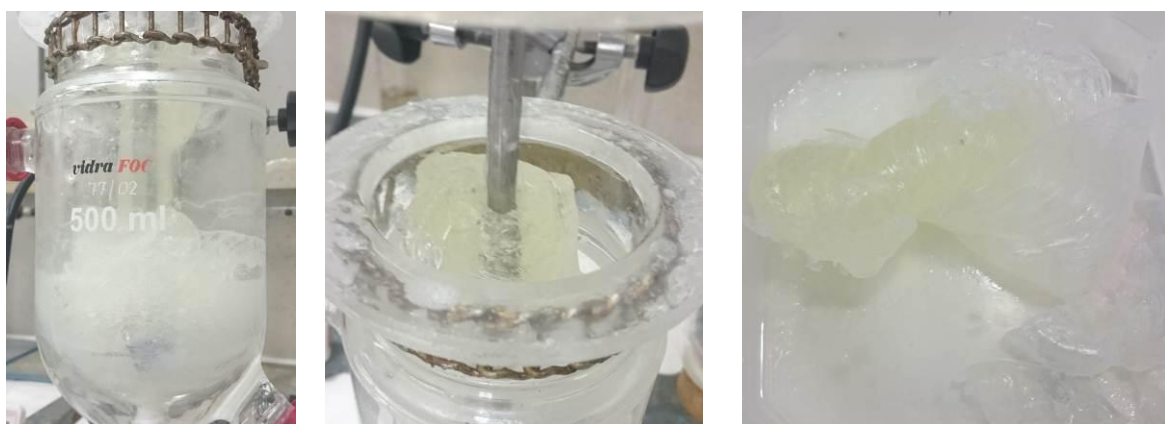


Figura A.1. Formación de gel durante la síntesis del experimento FFD7.

La caracterización de esta muestra se realiza disolviendo el gel en agua destilada ultrapura en una mezcladora orbital de doble fuerza centrífuga (Speed Mixer DAC 150.1 FVZ-K, Carolina del Sur, Estados Unidos), añadiendo agua ultrapura poco a poco y agitando a 2400 rpm en intervalos de 5 minutos hasta obtener una muestra completamente disuelta.

La medida de la viscosidad de la dispersión obtenida en el experimento FFD7 se realizó en un reómetro Discovery Hybrid R2 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) al igual que en el resto de dispersiones, pero debido a su mayor viscosidad se empleó una geometría plato-plato en lugar de cilindros concéntricos.

La película sólida de la muestra FFD7 se obtuvo evaporando el agua a temperatura ambiente, obteniéndose una película uniforme (Figura A.2) que se utiliza para su caracterización, salvo en los experimentos de (DMA) en los que se precisa una probeta plana con dimensiones homogéneas. Por ello, para obtener las probetas de poliuretano FFD7 para ensayos de DMA, el poliuretano sólido de la Figura A.2 se introduce en una estufa a 60 °C para su reblandecimiento, prensándola posteriormente entre dos films de PET a 4 kg/cm² durante 2 horas. Se obtiene una película plana, de la que se obtienen las probetas para los experimentos de DMA (Figura A.3).



Figura A.2. Película de poliuretano FFD7 situada sobre un molde de teflón.

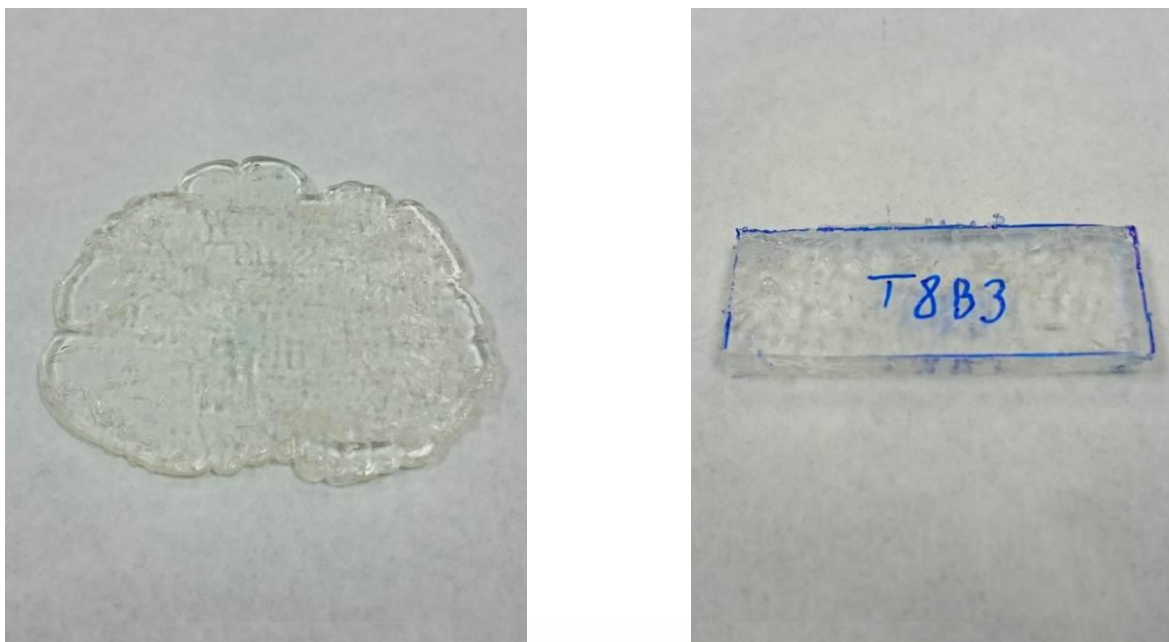
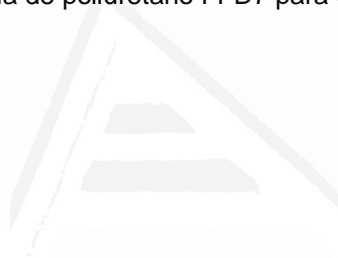


Figura A.3. Película de poliuretano FFD7 para experimentos de DMA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Anexo B

Caracterización de los poliuretanos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este anexo se incluyen los resultados experimentales de la caracterización de los poliuretanos obtenidos para los experimentos de los diseños factoriales. En primer lugar se muestra la caracterización de los poliuretanos para el diseño factorial fraccional (*screening*) y en segundo lugar la caracterización de los poliuretanos para el diseño factorial completo con puntos centrales (*full factorial design*). La caracterización se muestra por cada poliuretano.

B.1. DISEÑO FACTORIAL FRACCIONAL DE EXPERIMENTOS (*screening*)

Poliuretano S1

Tabla B.1-1. Contenido de sólidos teórico y experimental de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S1 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S1	30	29.5 ± 0.4

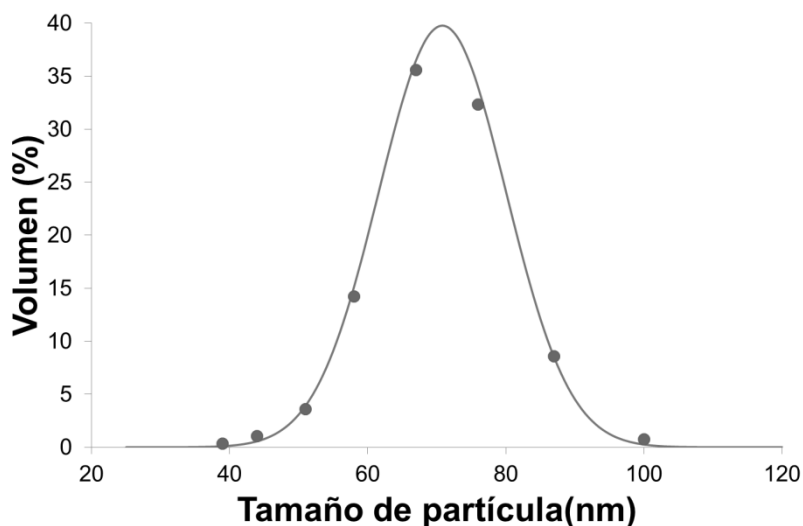


Figura B.1-1. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S1 en el diseño factorial fraccional. Tamaño medio de partícula : 71 nm. (Punto ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.009$).



Figura B.1-2. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S1 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-2. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S1 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s ⁻¹) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s ⁻¹) [mPa·s]
No newtoniano	196	17

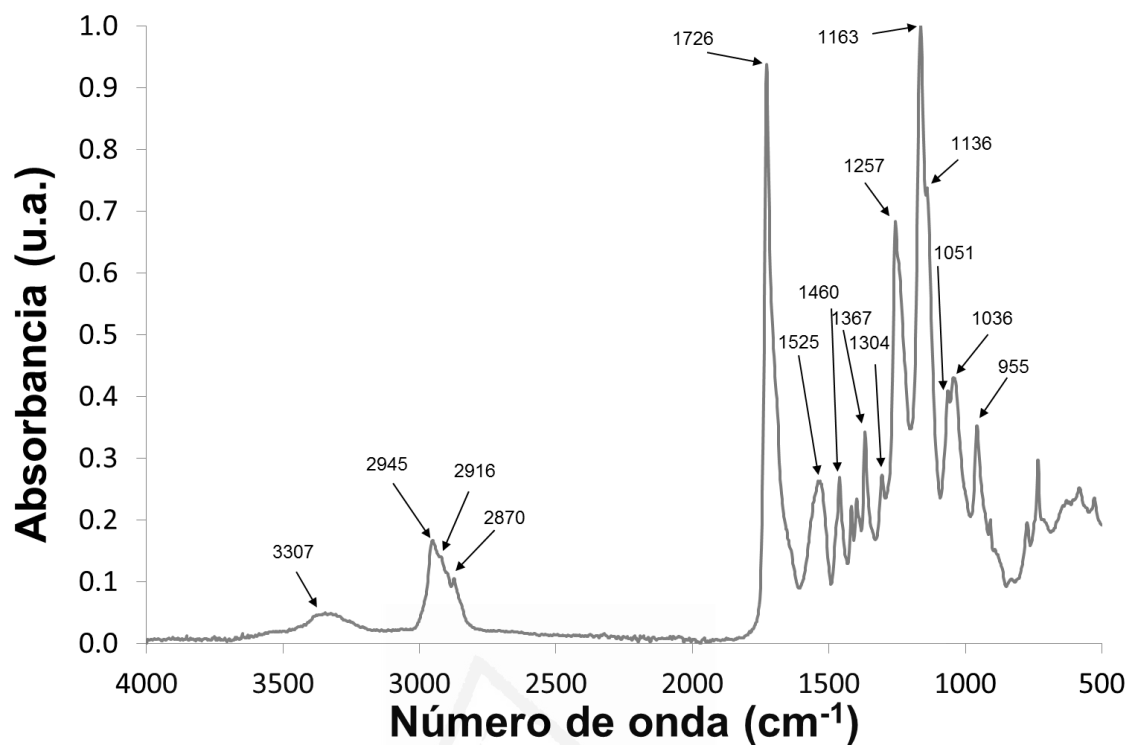


Figura B.1-3. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S1 en el diseño factorial fraccional.

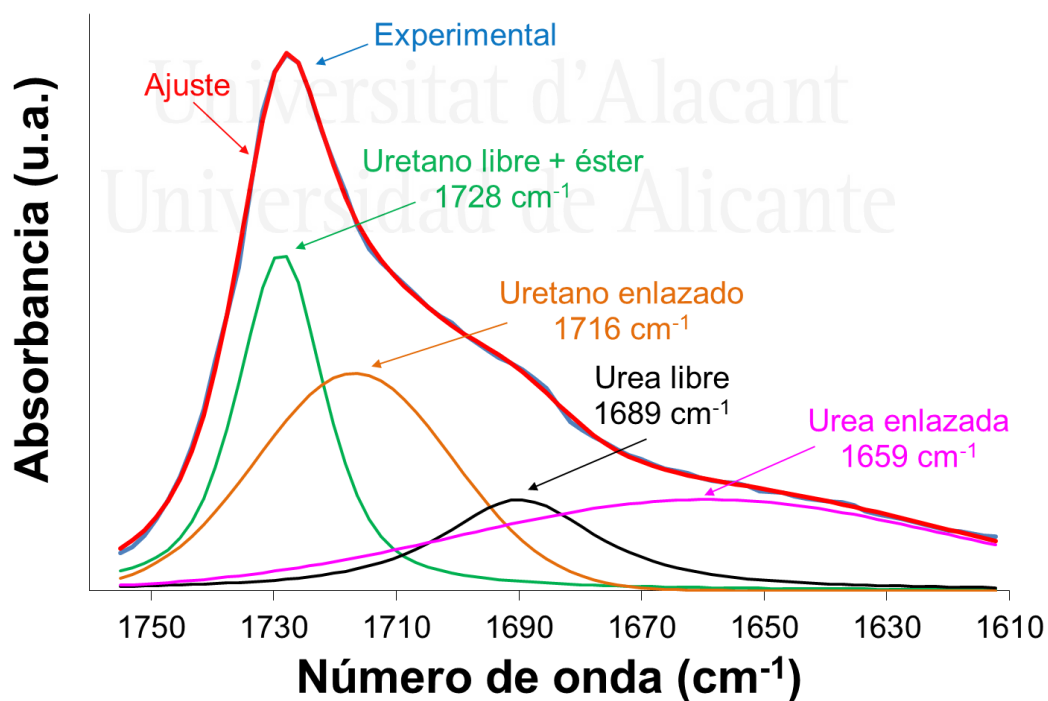


Figura B.1-4. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película del experimento S1 en el rango 1610 - 1760 cm^{-1} . Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas junto al número de onda de máxima absorbancia.

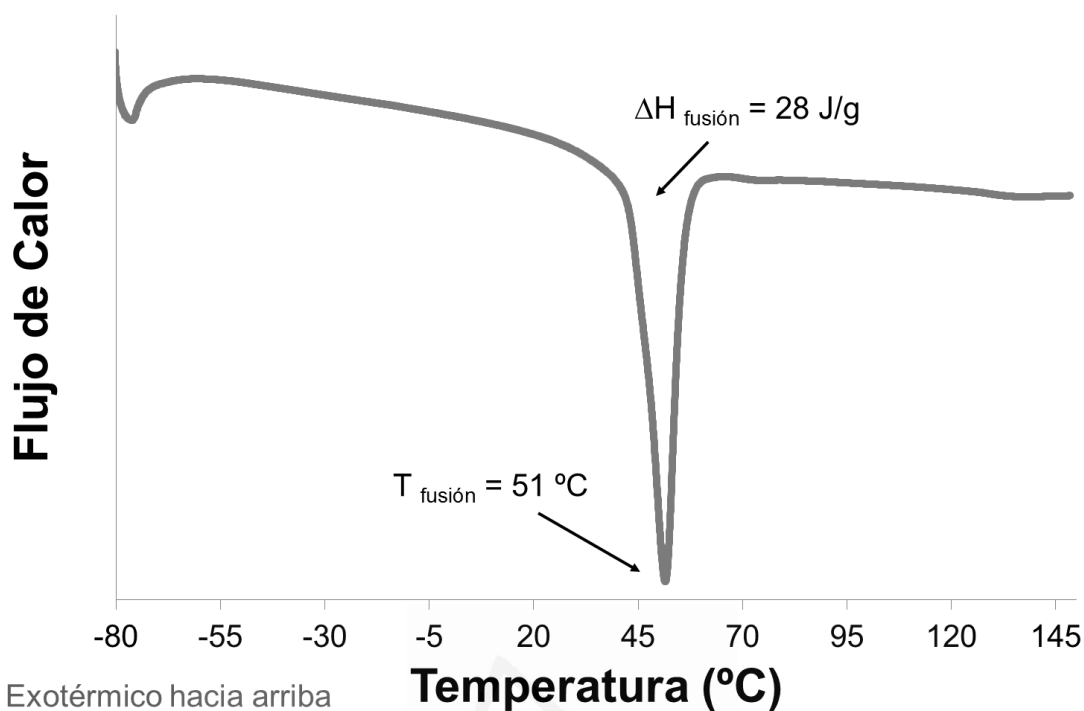


Figura B.1-5. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S1 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

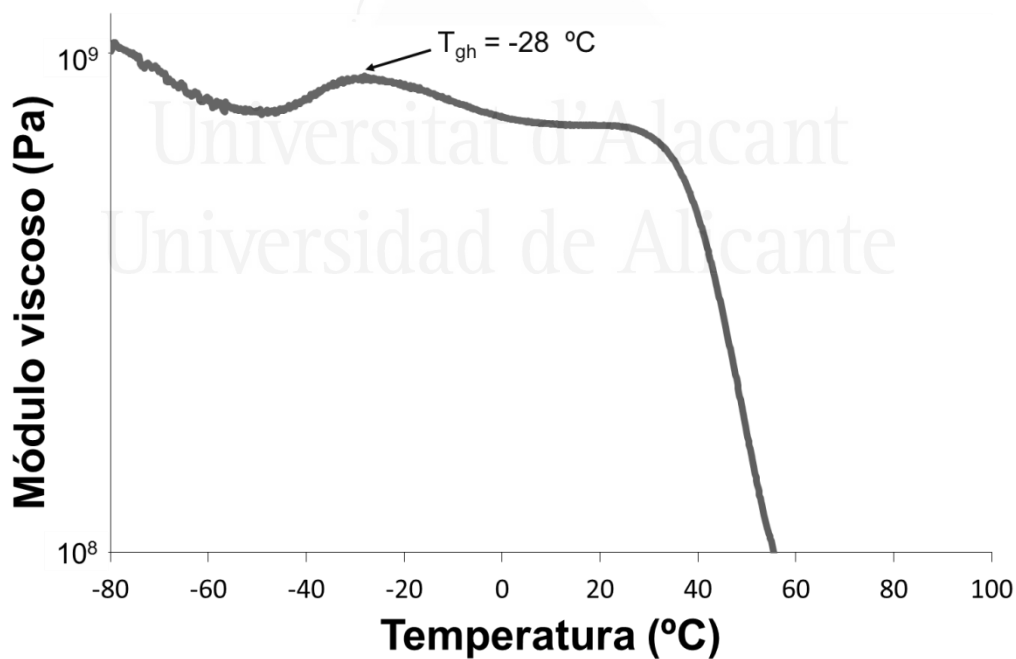


Figura B.1-6. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S1 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

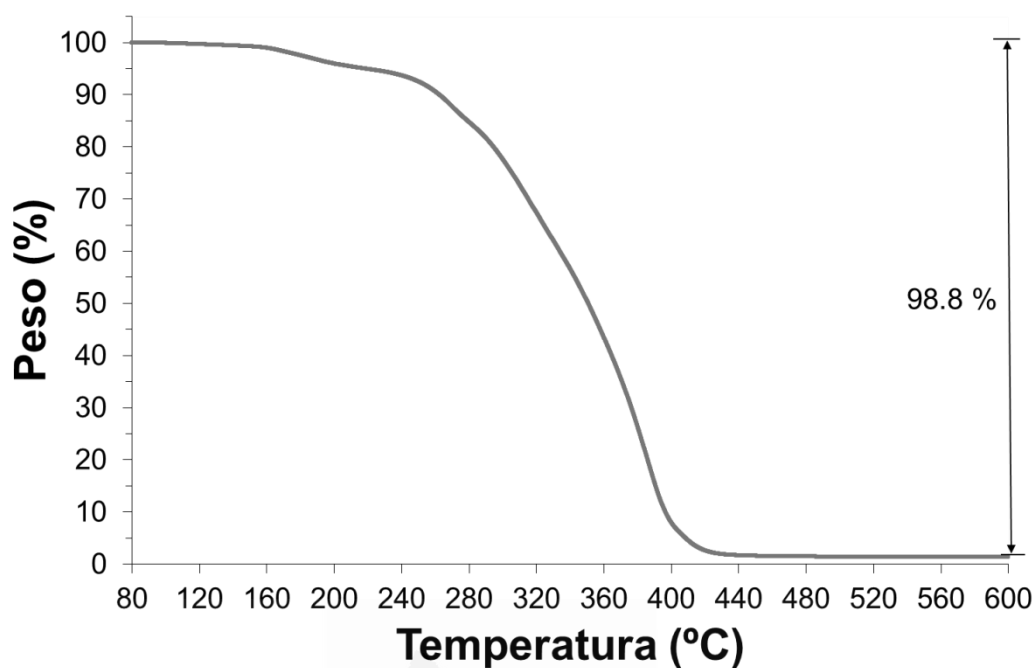


Figura B.1-7a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S1 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

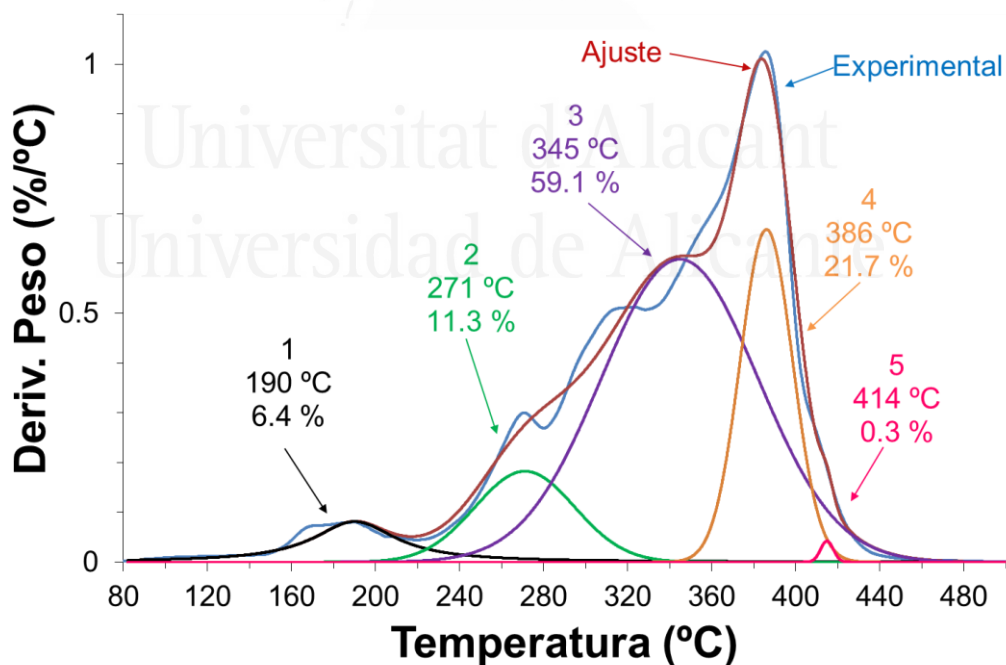


Figura B.1-7b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S1 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.1-3. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S1 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	190	6.4
2	271	11.3
3	345	59.1
4	386	21.7
5	414	0.3
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.6
Residuo	-	0.6

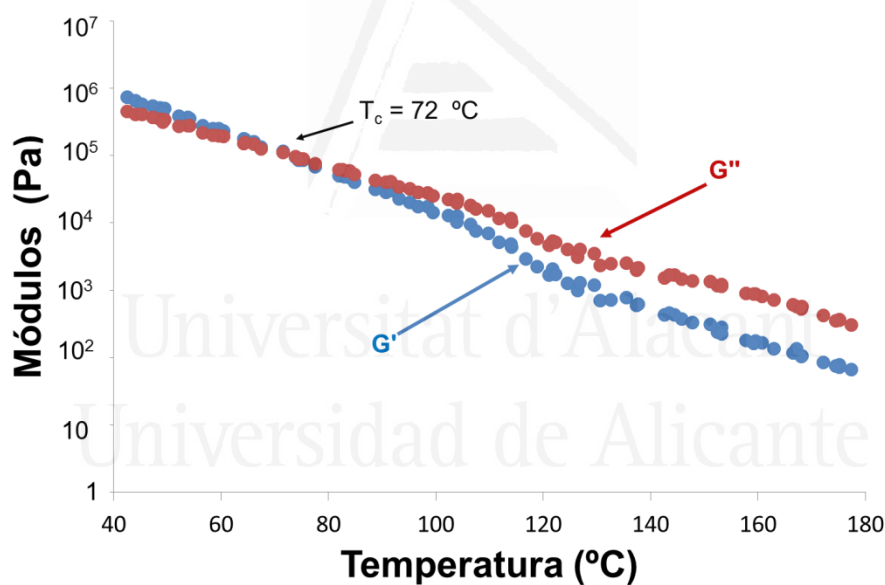


Figura B.1-8. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S1 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-4. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S1/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
5.1 ± 0.7	Adhesión

Poliuretano S2**Tabla B.1-5.** Contenido de sólidos teórico y experimental de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S2 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S2	40	39.8 ± 0.3

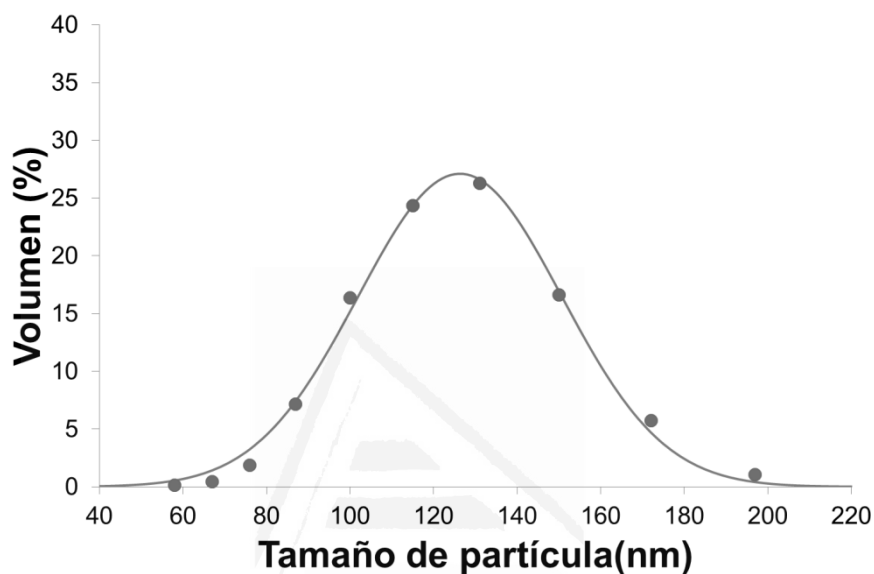
**Figura B.1-8.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S2 en el diseño factorial fraccional. Tamaño medio de partícula : 126 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.024$)**Figura B.1-9.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S2 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-6. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S2 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	56	21

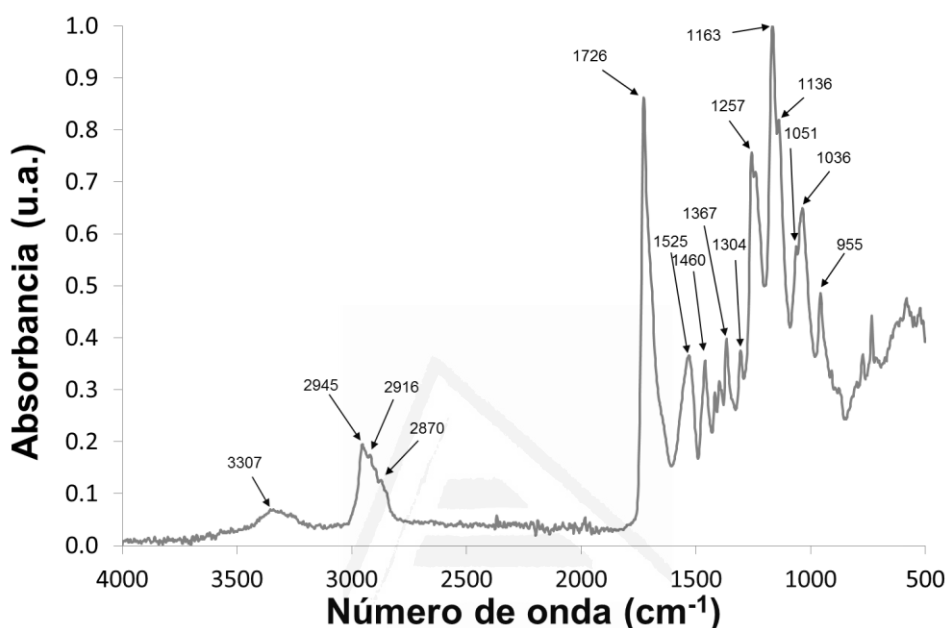


Figura B.1-10. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S2 en el diseño factorial fraccional.

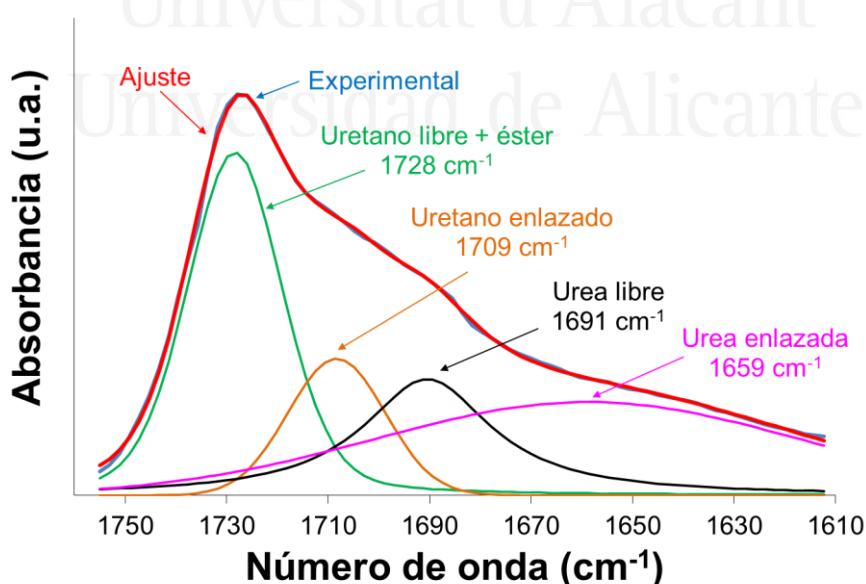


Figura B.1-11. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento S2 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

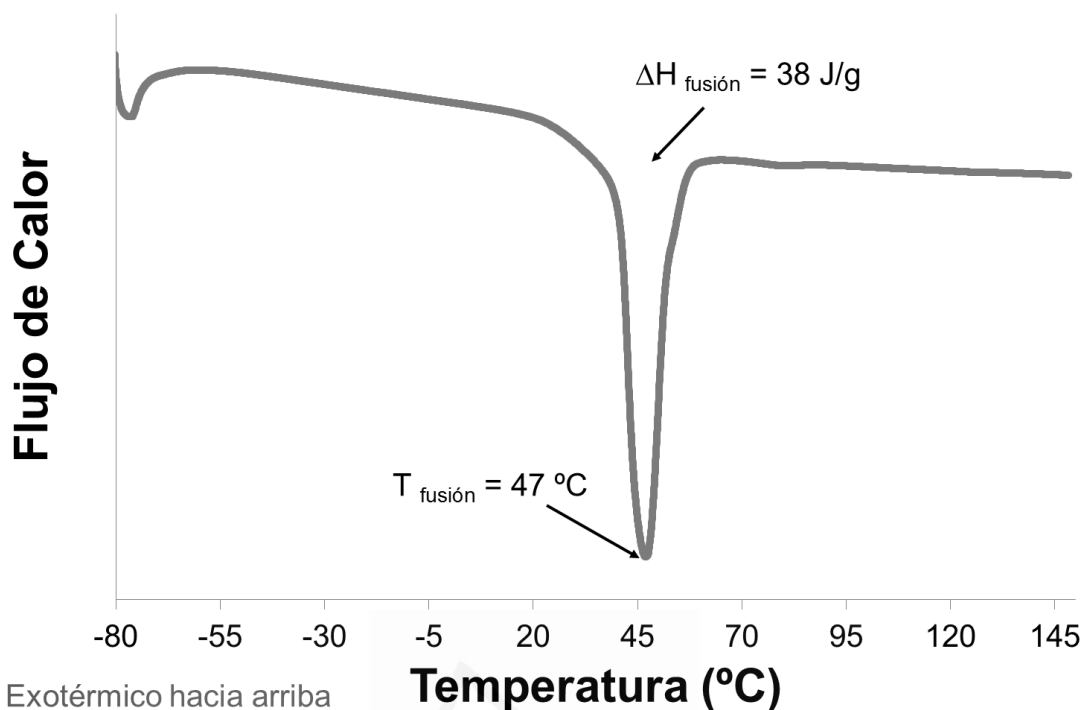


Figura B.1-12. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S2 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

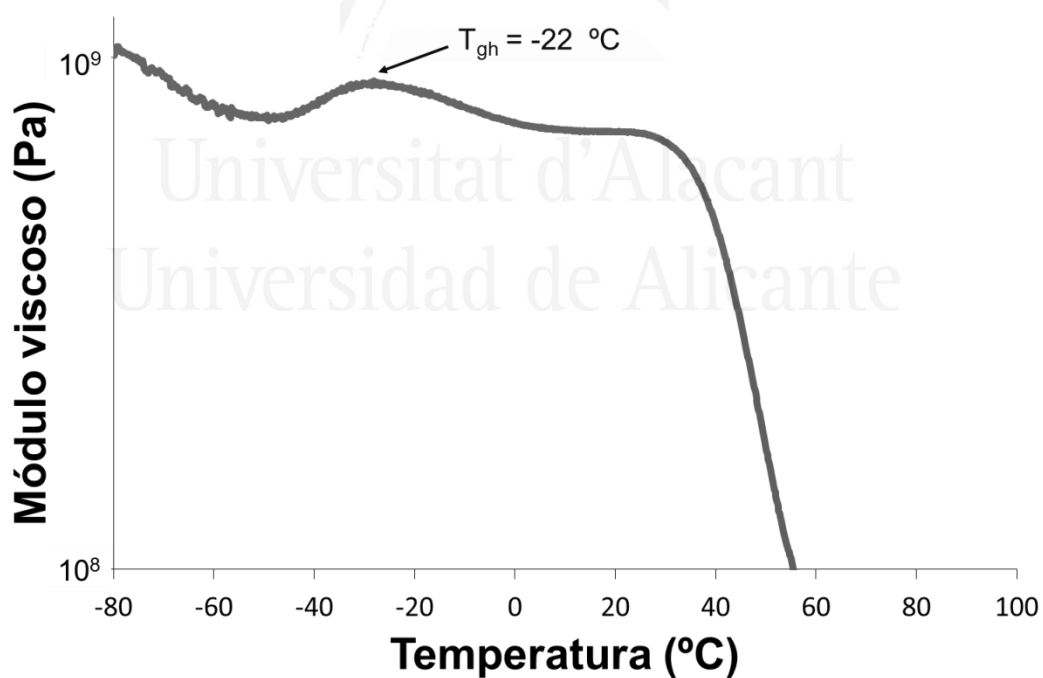


Figura B.1-13. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S2 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

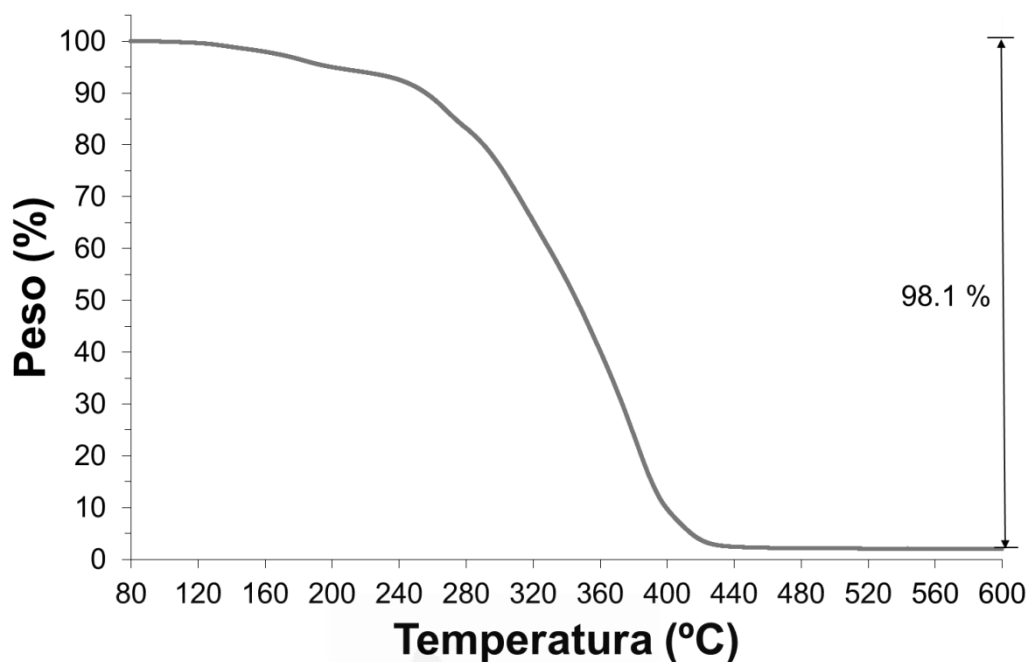


Figura B.1-14a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S2 del diseño factorial fraccional. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

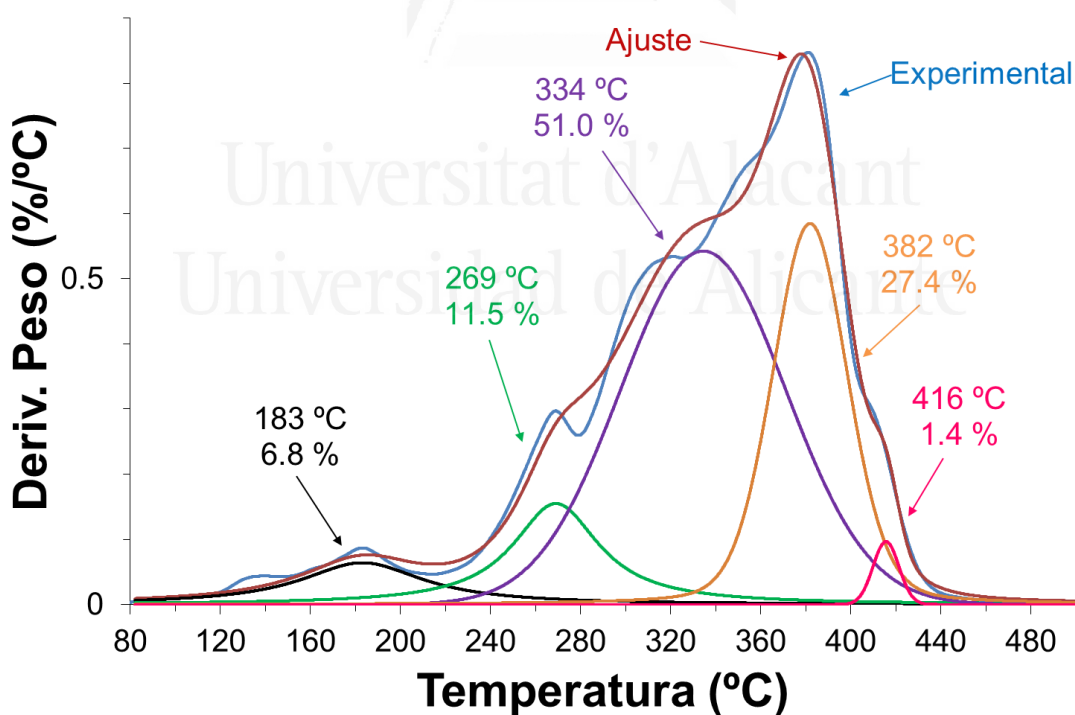


Figura B.1-14b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S2 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura a máxima velocidad de descomposición y el porcentaje en peso perdido.

Tabla B.1-7. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S2 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	183	6.8
2	269	11.5
3	334	51.0
4	382	27.4
5	416	1.4
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.9
Residuo	-	1.0

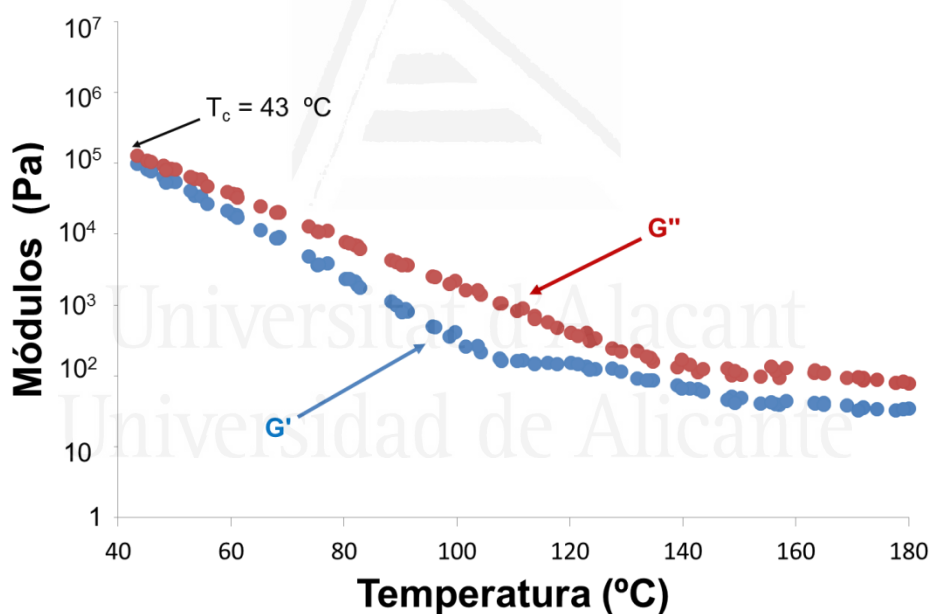


Figura B.1-15. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S2 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-8. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S2/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
6.7 ± 1.0	Sustrato

Poliuretano S3**Tabla B.1-9.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S3 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido en sólidos teórico [%]	Contenido en sólidos real [%]
S3	30	28.3 ± 0.4

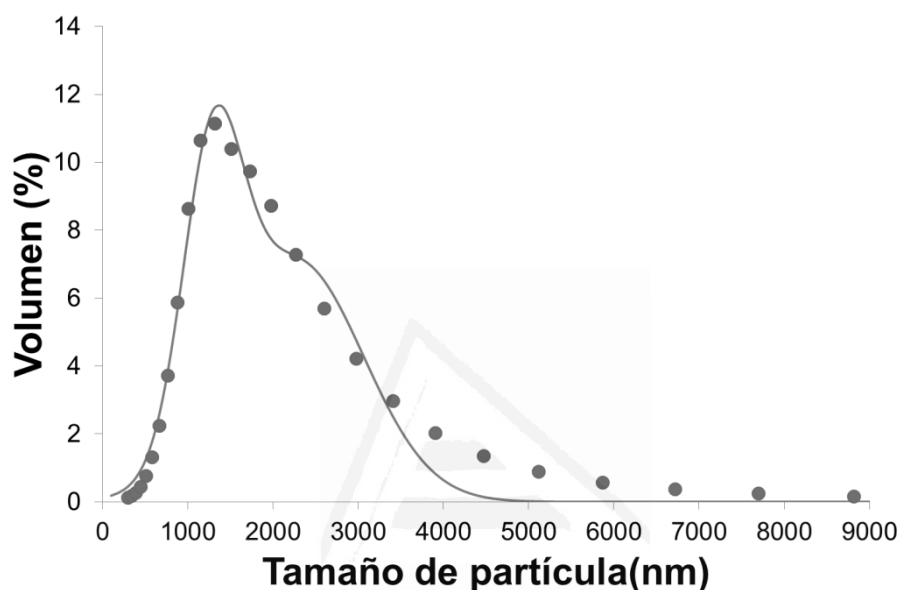
**Figura B.1-16.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S3 en el diseño factorial fraccional. Tamaños medios de partícula : 1285 y 2274 nm. (Puntos \equiv puntos experimentales; línea \equiv línea ajustada con $\sigma^2=0.348$ y $\sigma^2=0.384$).**Figura B.1-17.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S3 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-10. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S3 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (10 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
Casi newtoniano	8	14

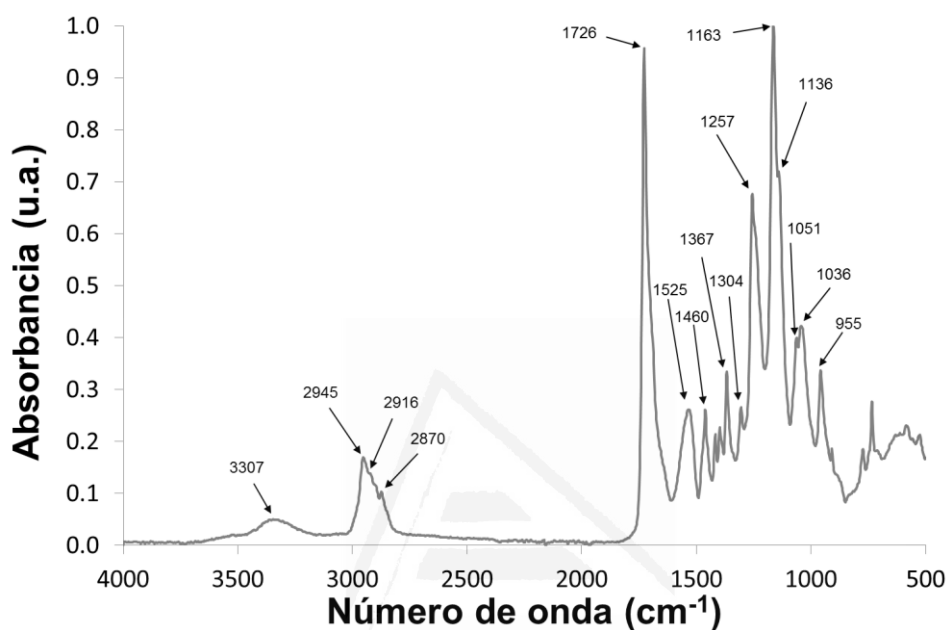


Figura B.1-18. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S3 en el diseño factorial fraccional.

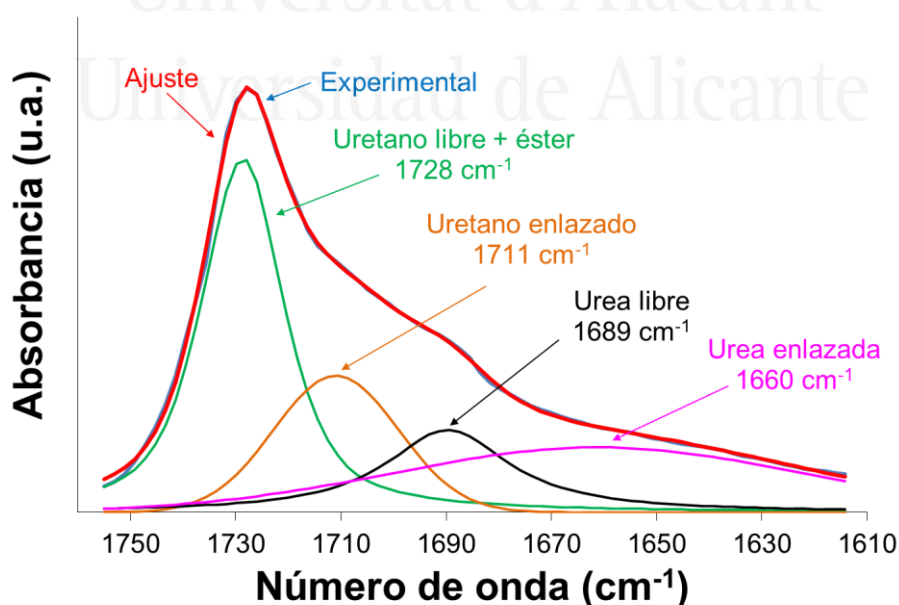


Figura B.1-19. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento S3 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

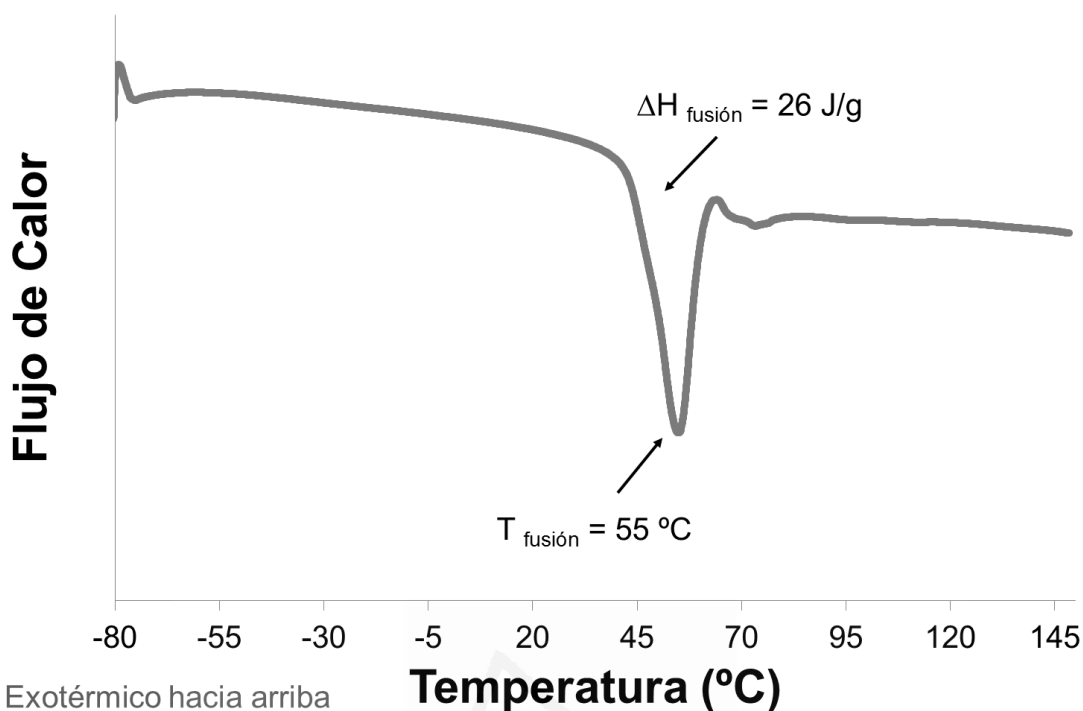


Figura B.1-20. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S3 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

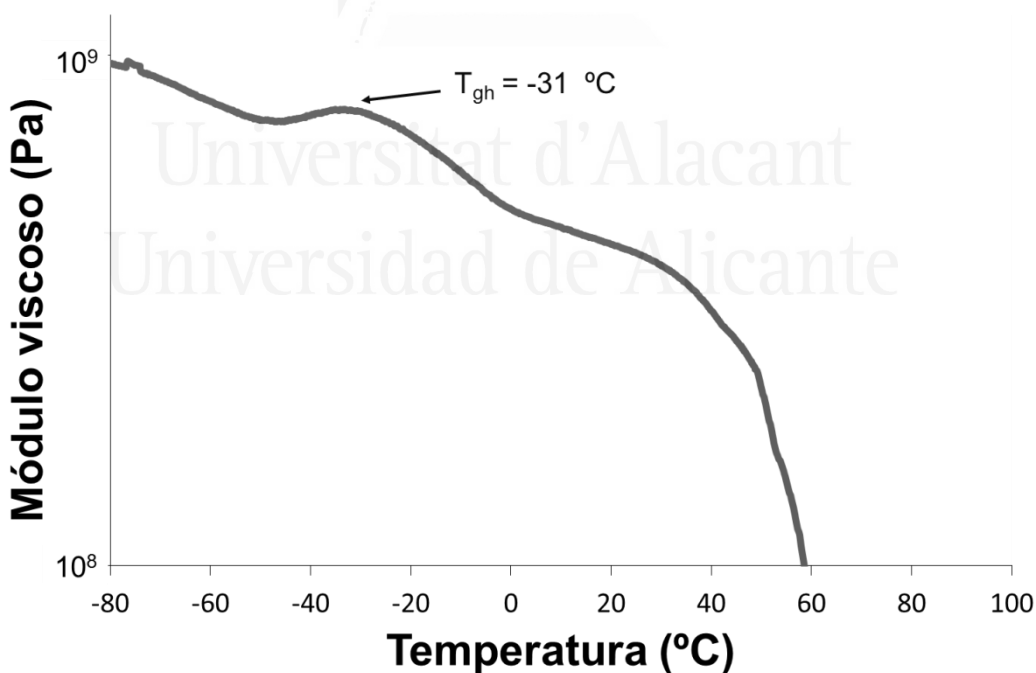


Figura B.1-21. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S3 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

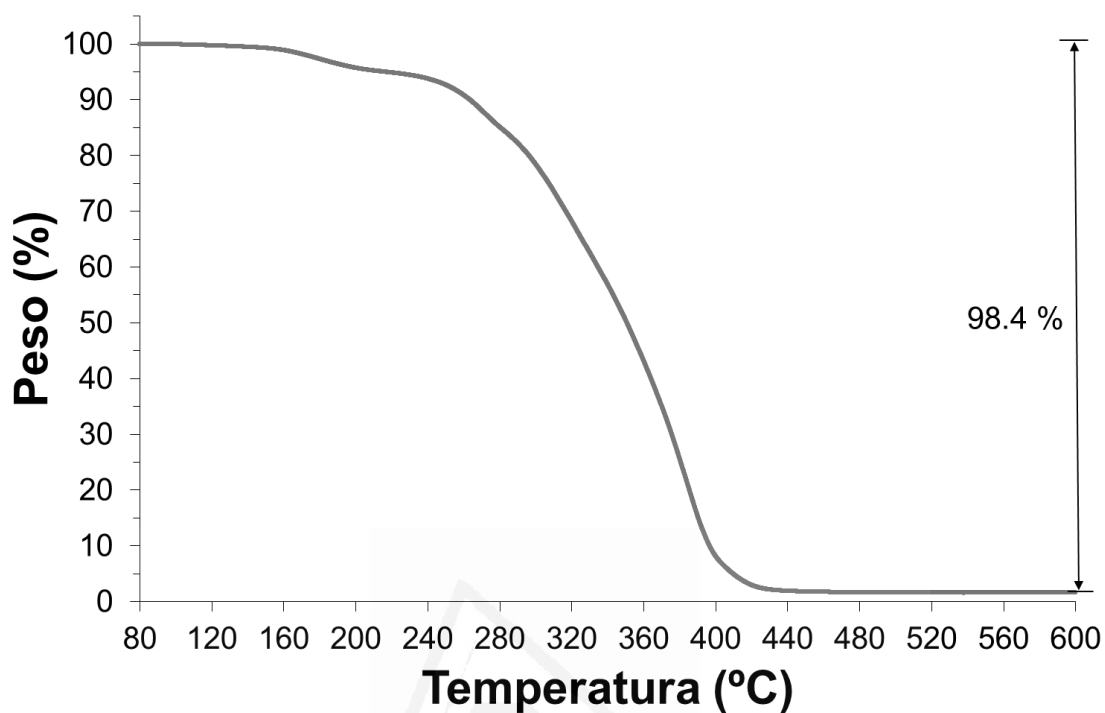


Figura B.1-22a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S3 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

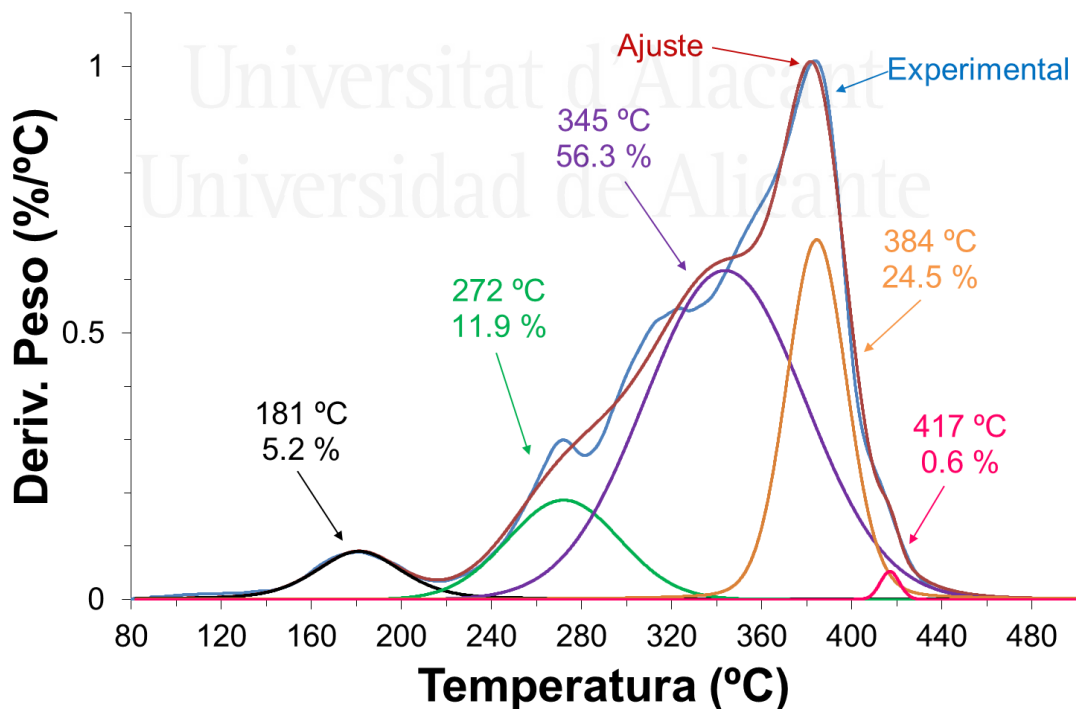


Figura B.1-22b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S3 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.1-11. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S3 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	181	5.2
2	272	11.9
3	345	56.3
4	384	24.5
5	417	0.6
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.8
Residuo	-	0.8

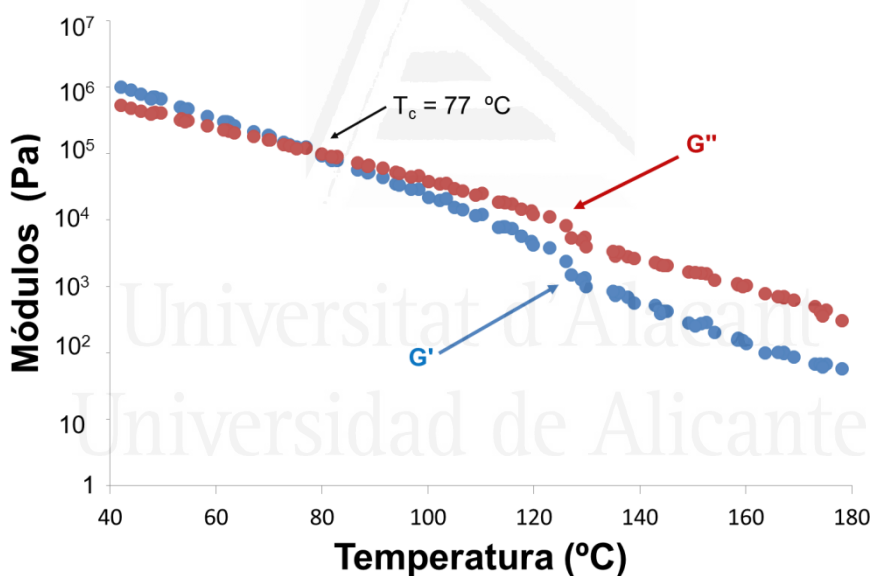


Figura B.1-23. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S3 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-12. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S3/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
6.0 ± 0.7	Sustrato

Poliuretano S4**Tabla B.1-13.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S4 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S4	30	29.2 ± 0.2

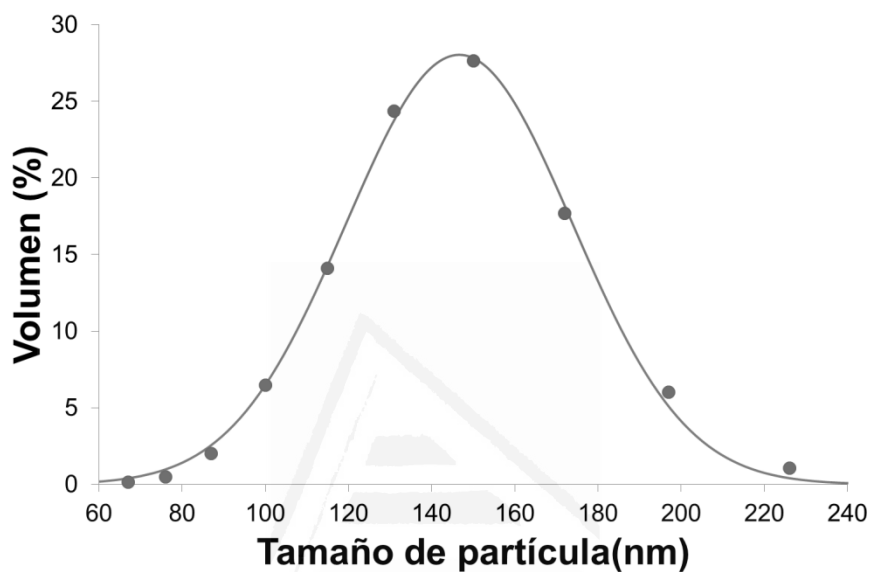
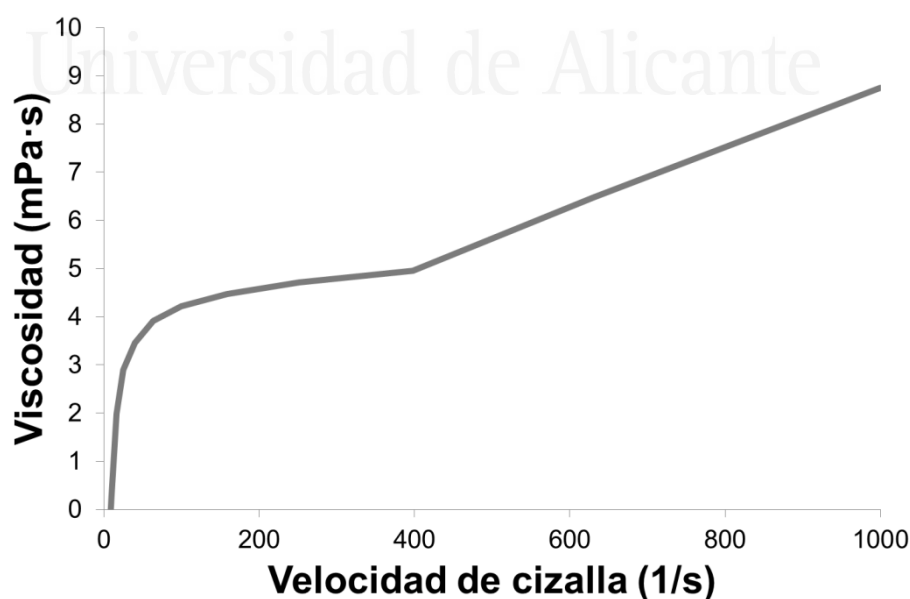
**Figura B.1-24.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S4 en el diseño factorial fraccional. Tamaño medio de partícula : 147 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.027$).**Figura B.1-25.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S4 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-14. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S4 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (100 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
Newtoniano	4	9

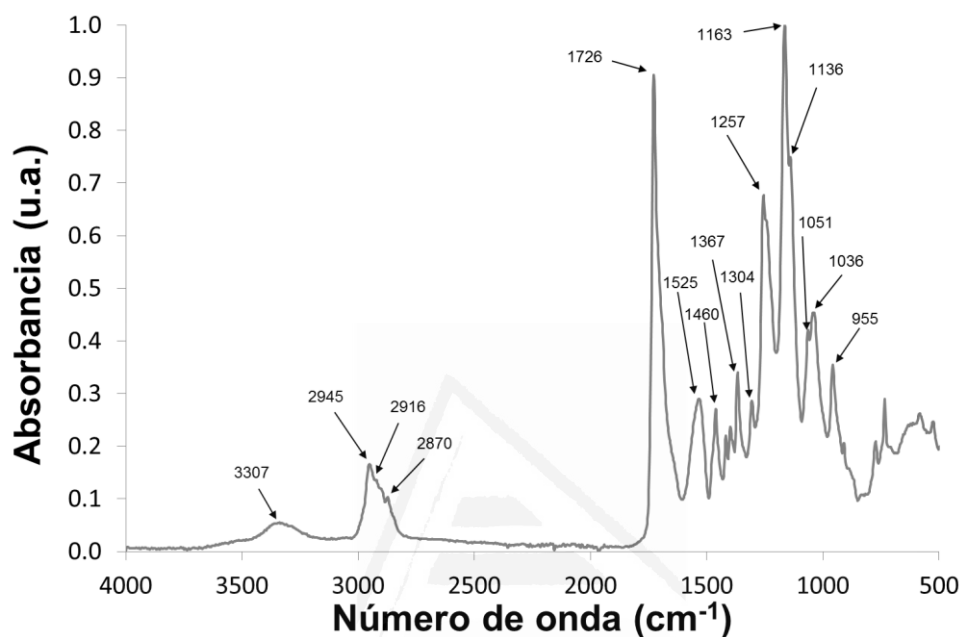


Figura B.1-26. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S4 en el diseño factorial fraccional.

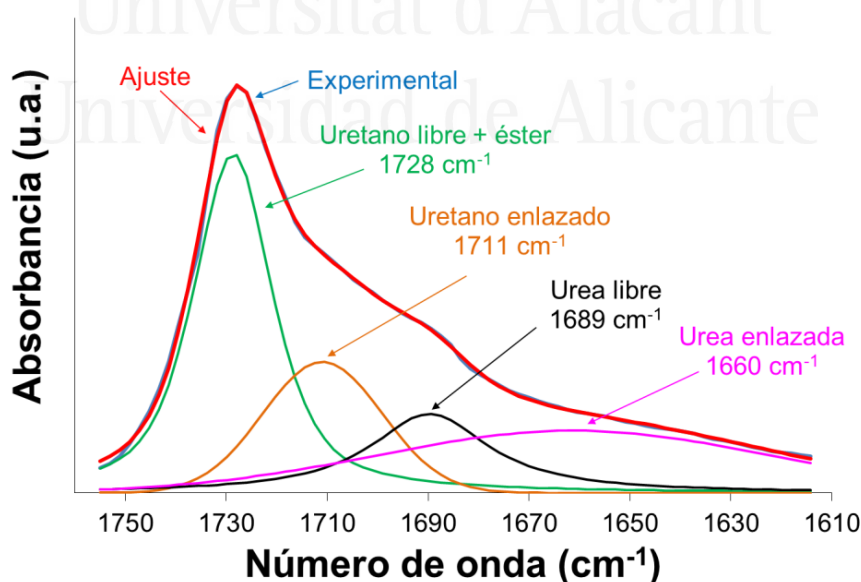


Figura B.1-27. Deconvolución del espectro IR-ATR en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia. El espectro pertenece a la película del experimento S4 en el diseño factorial fraccional.

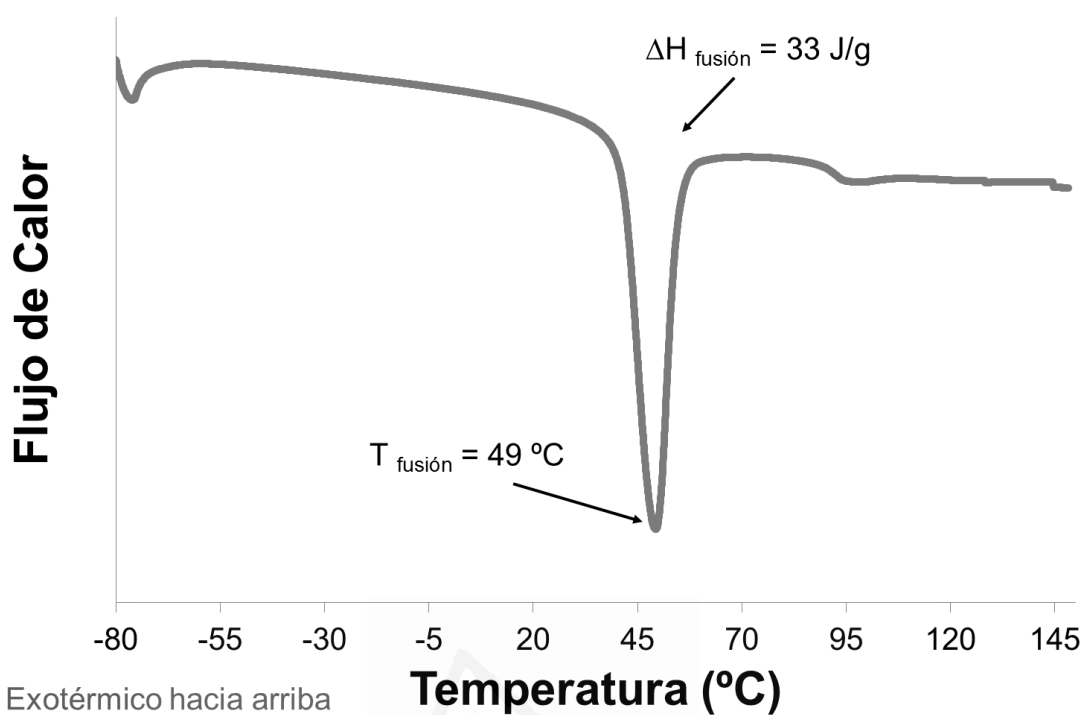


Figura B.1-28. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S4 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

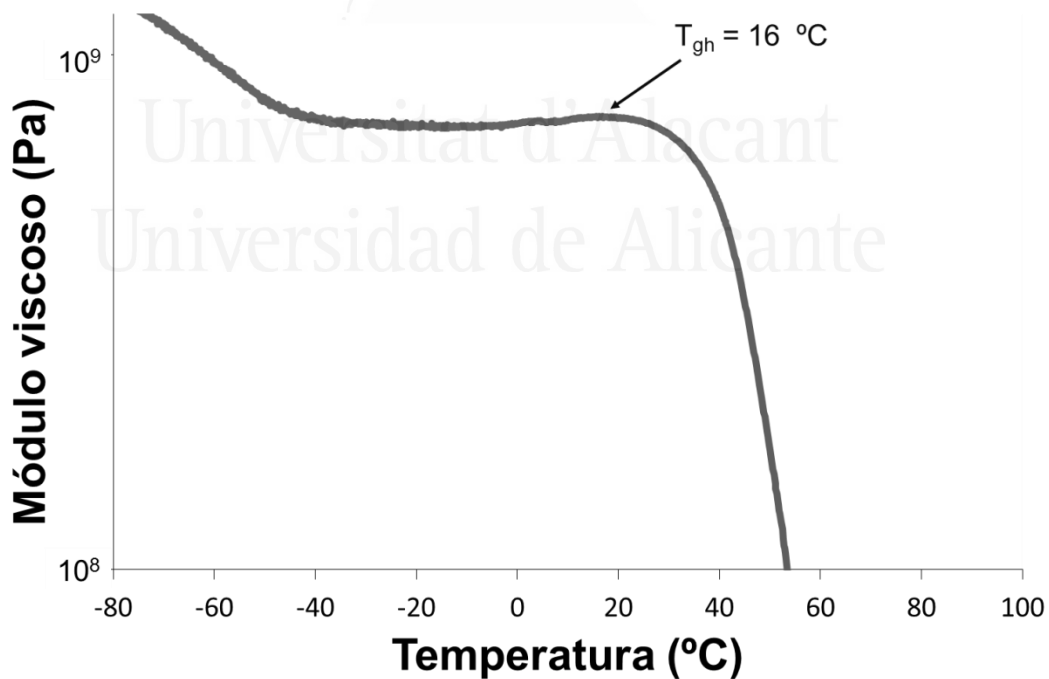


Figura B.1-29. Evolución del módulo viscoso (E') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S4 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

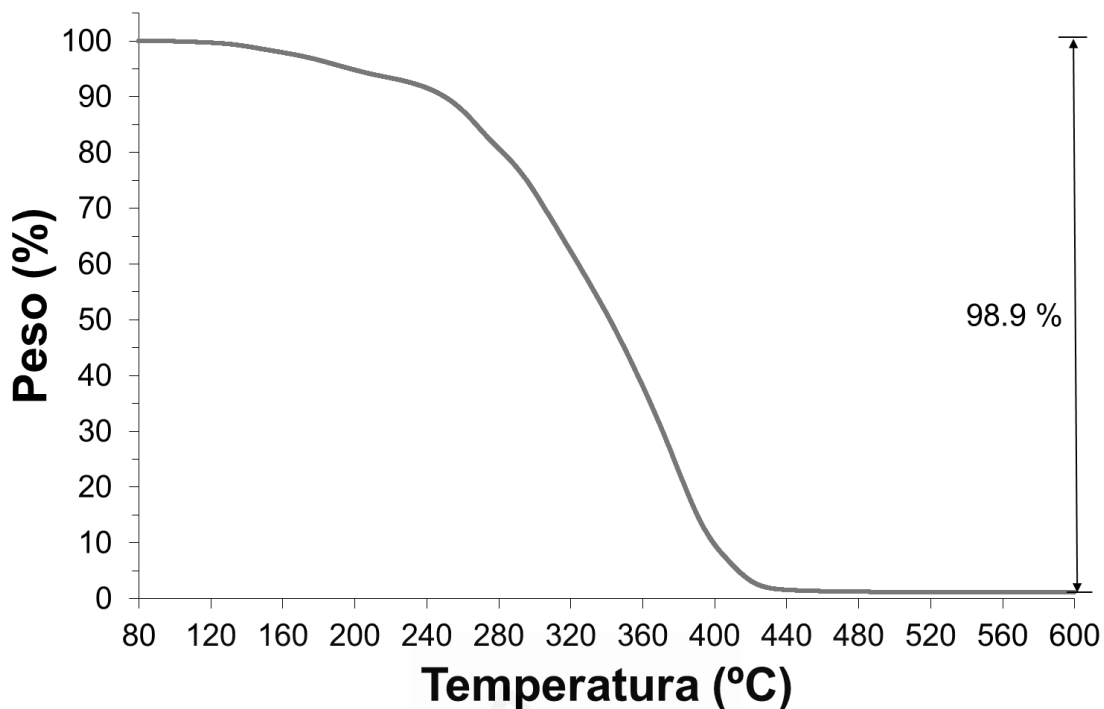


Figura B.1-30a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S4 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

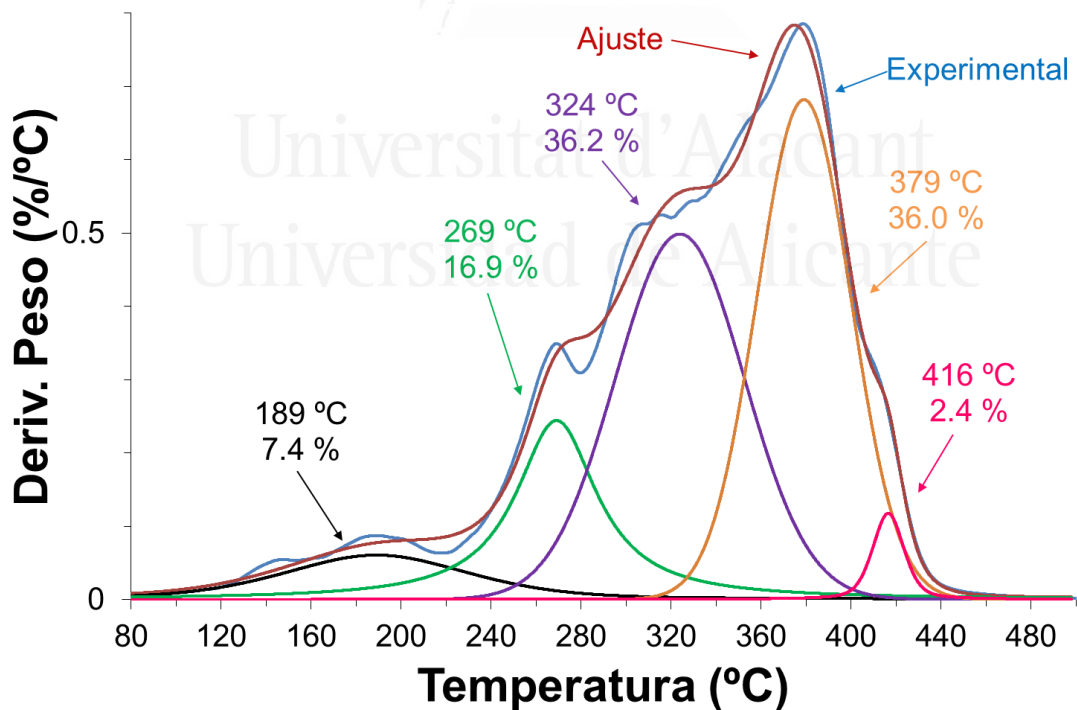


Figura B.1-30b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S4 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.1-15. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S4 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	189	7.4
2	269	16.9
3	324	36.2
4	379	36.0
5	416	2.4
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.9
Residuo	-	0.2

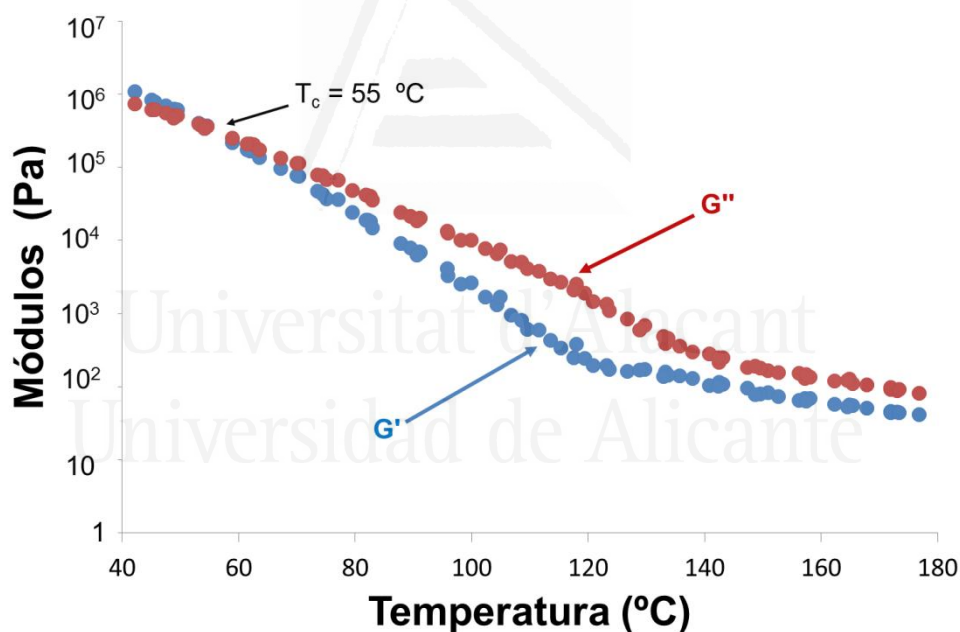


Figura B.1-31. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S4 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-16. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S4/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
4.3 ± 0.3	Cohesión del adhesivo

Poliuretano S5**Tabla B.1-17.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S5 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S5	40	36.4 ± 0.1

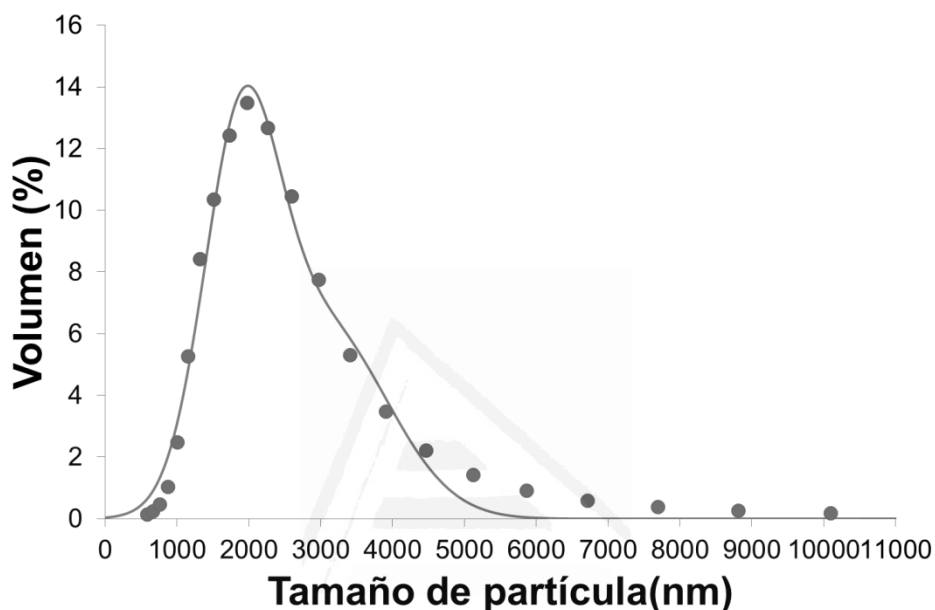
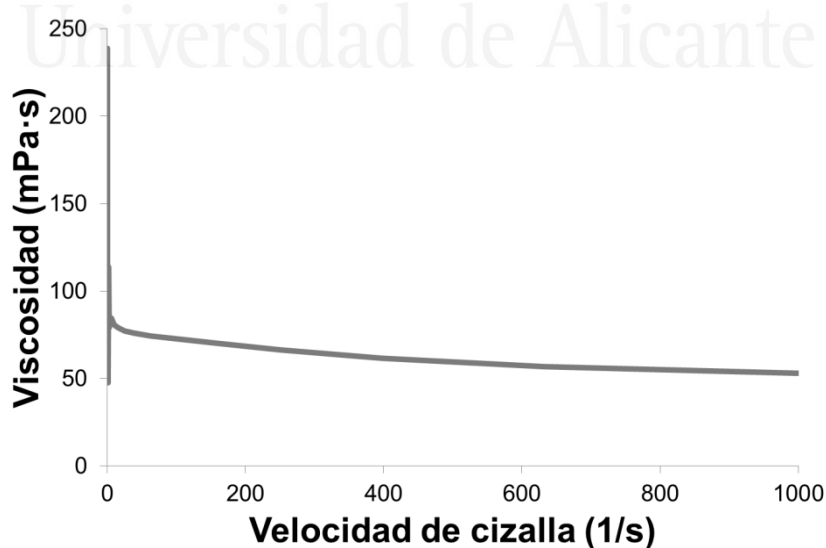
**Figura B.1-32.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S5 en el diseño factorial fraccional. Tamaños medios de partícula : 1886 y 3028 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.519$ y $\sigma^2=0.680$).**Figura B.1-33.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S5 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-18. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S5 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	114	53

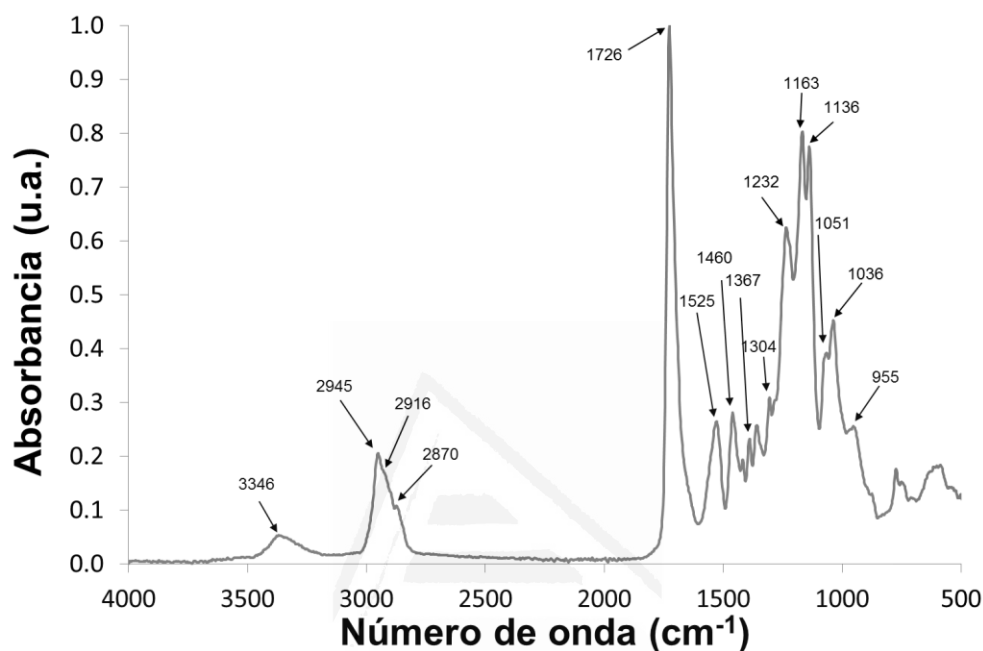


Figura B.1-34. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S5 en el diseño factorial fraccional.

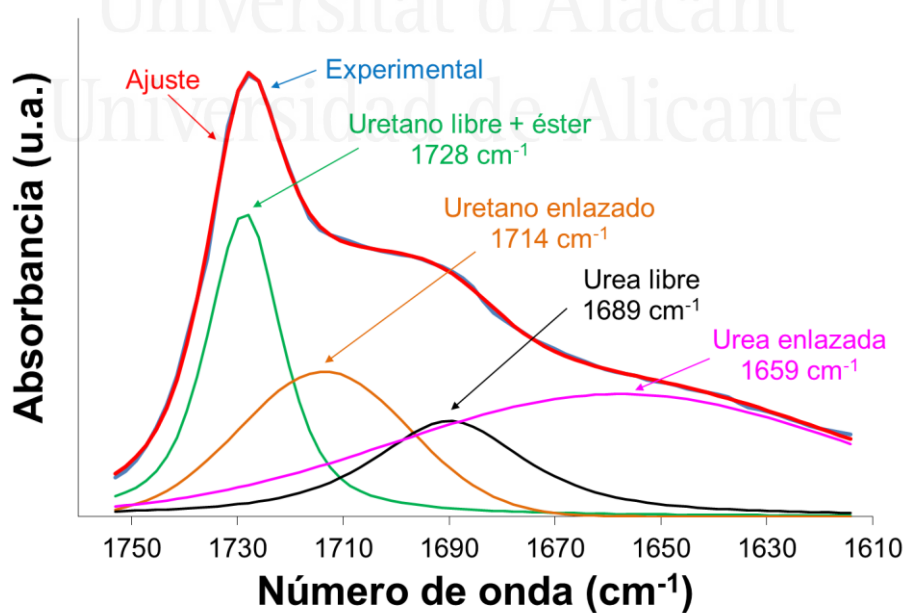


Figura B.1-35. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento S5 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

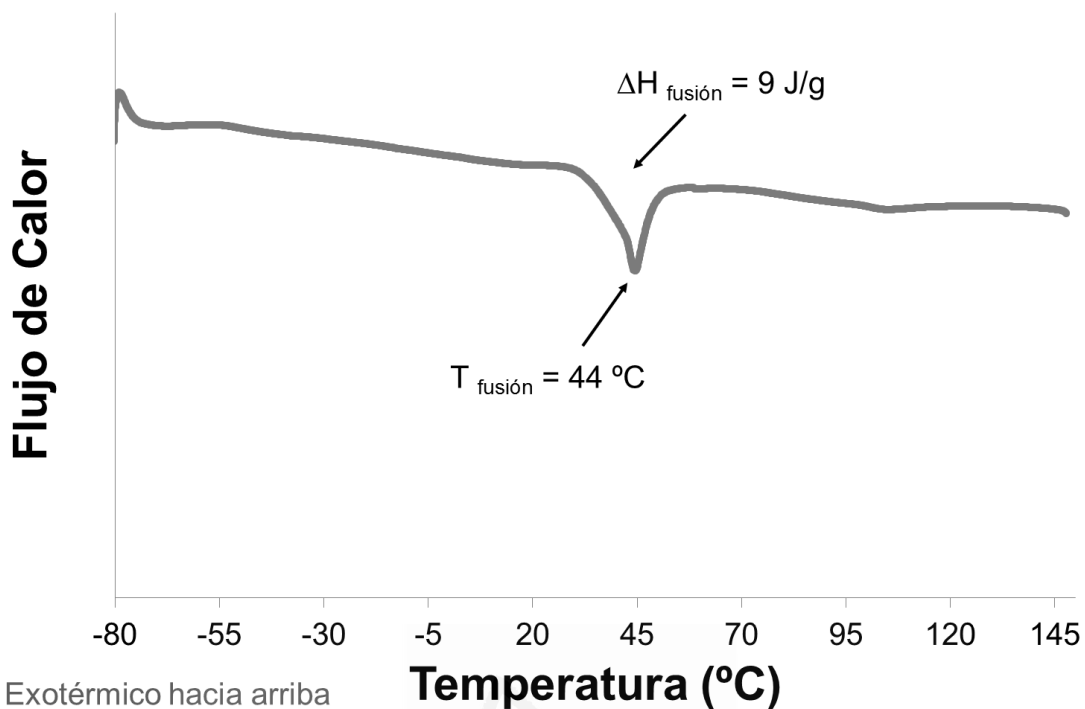


Figura B.1-36. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S5 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

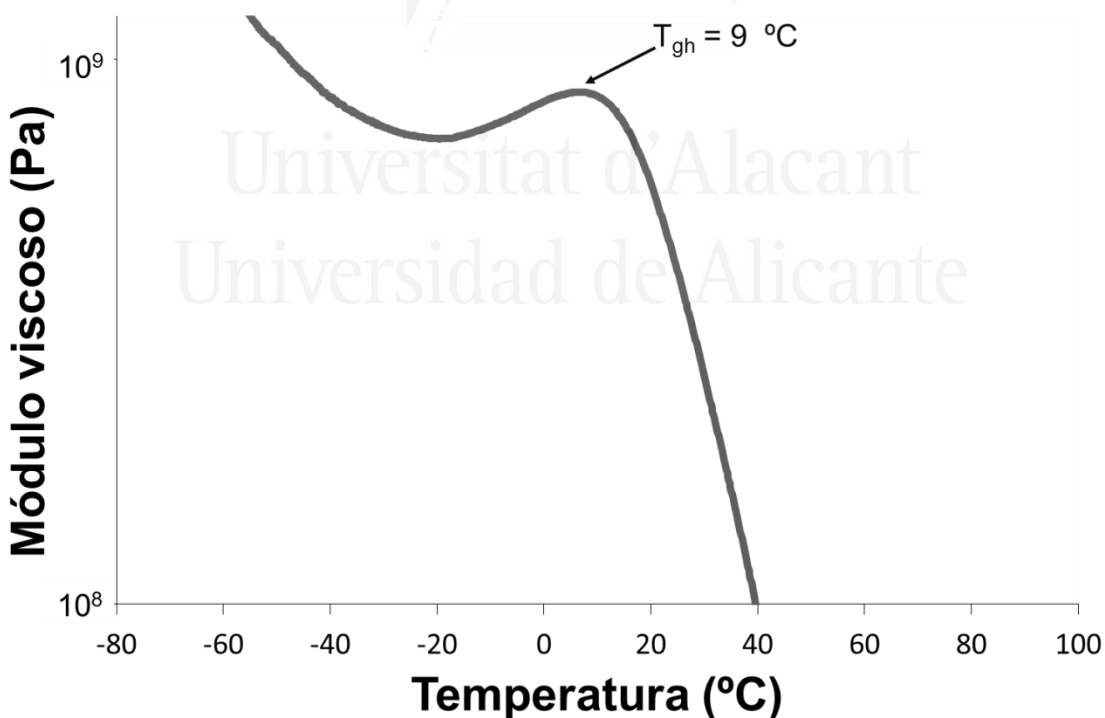


Figura B.1-37. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S5 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

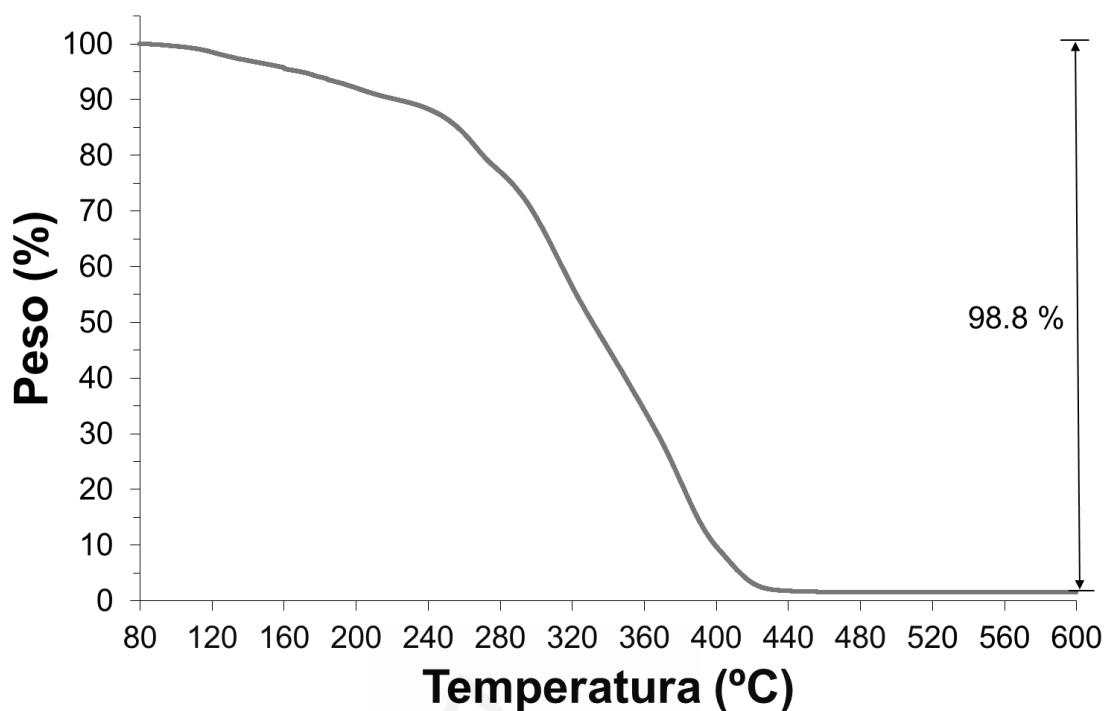


Figura B.1-38a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S5 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

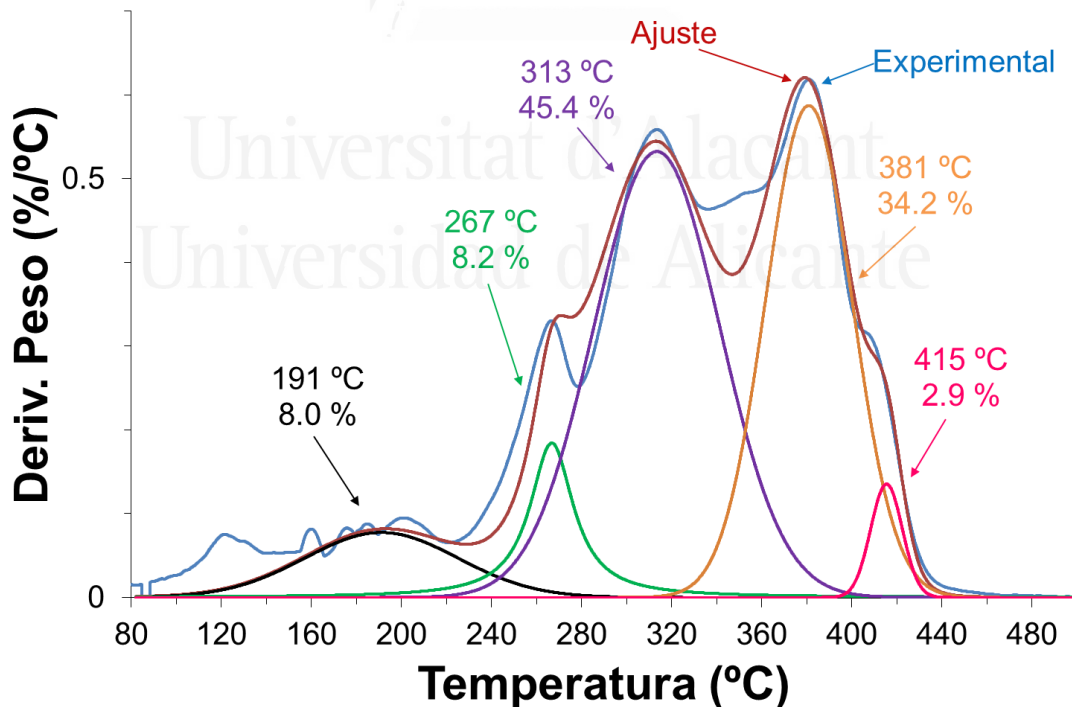


Figura B.1-38b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S5 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.1-19. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S5 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	191	8.0
2	267	8.2
3	313	45.4
4	381	34.2
5	415	2.9
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.7
Residuo	-	0.6

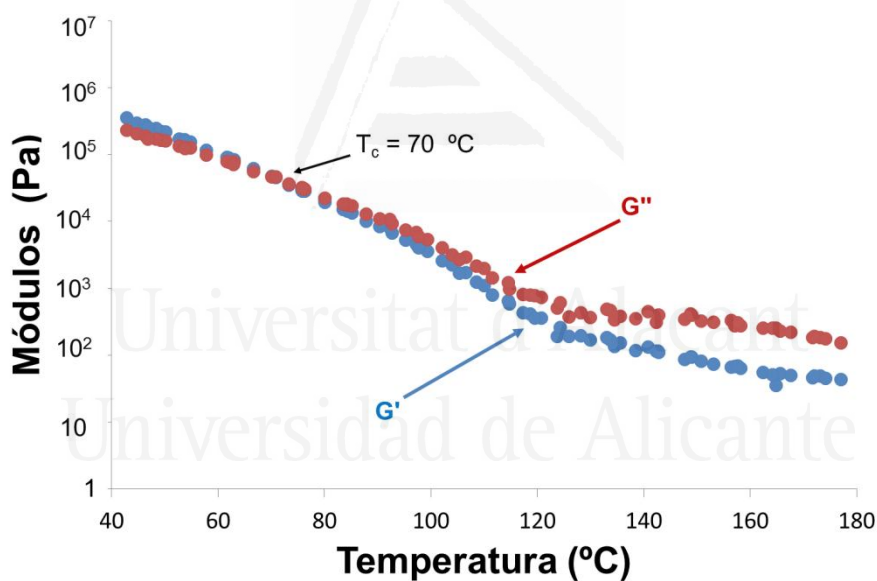


Figura B.1-39. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S5 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-20. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S5/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
6.2 ± 0.3	Cohesión de Sustrato

Poliuretano S6**Tabla B.1-21.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S6 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S6	40	39.6 ± 0.5

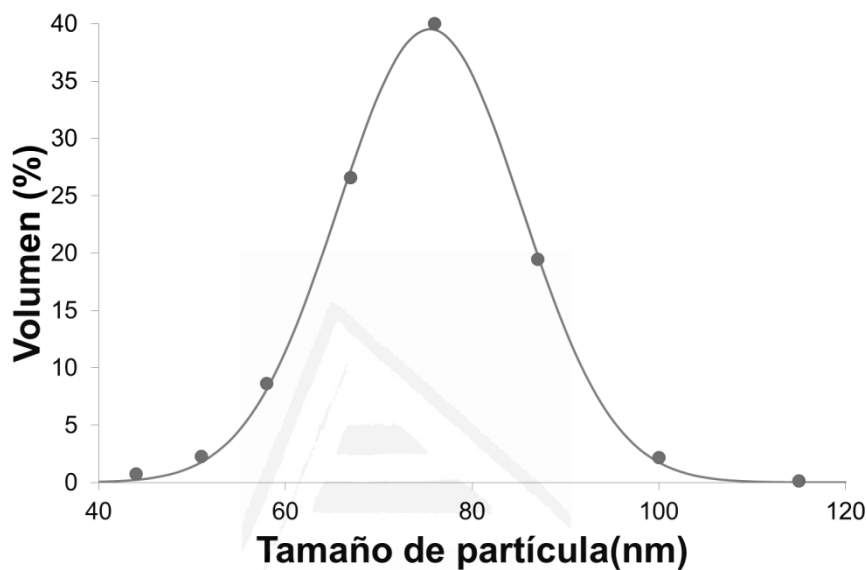
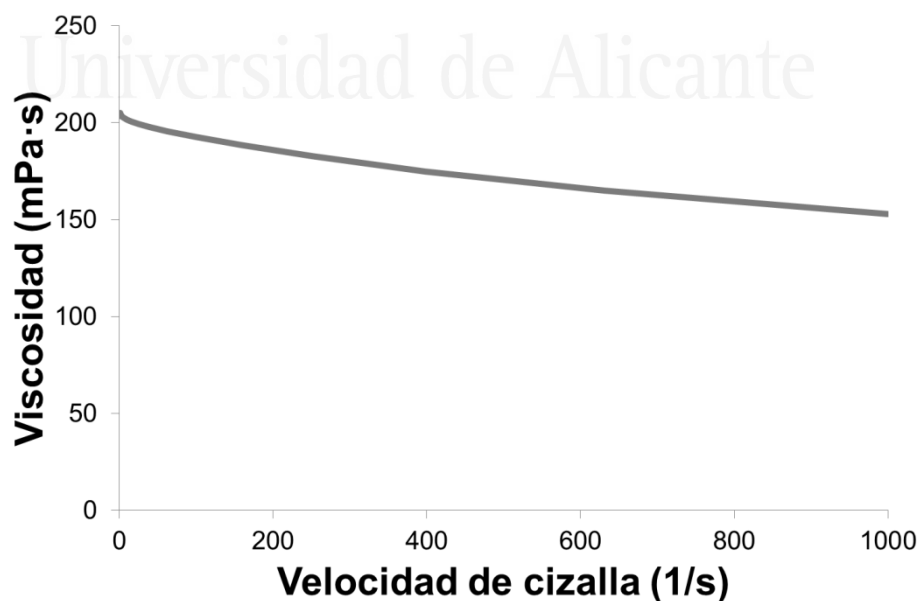
**Figura B.1-40.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S6 en el diseño factorial fraccional. Tamaño medio de partícula : 75 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.010$).**Figura B.1-41.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S6 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-22. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S6 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	205	153

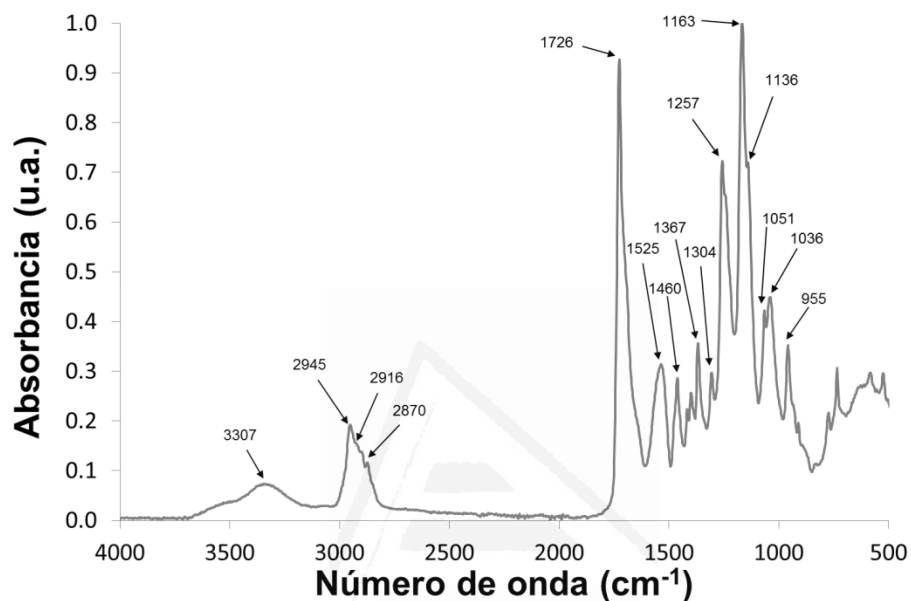


Figura B.1-42. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S6 en el diseño factorial fraccional.

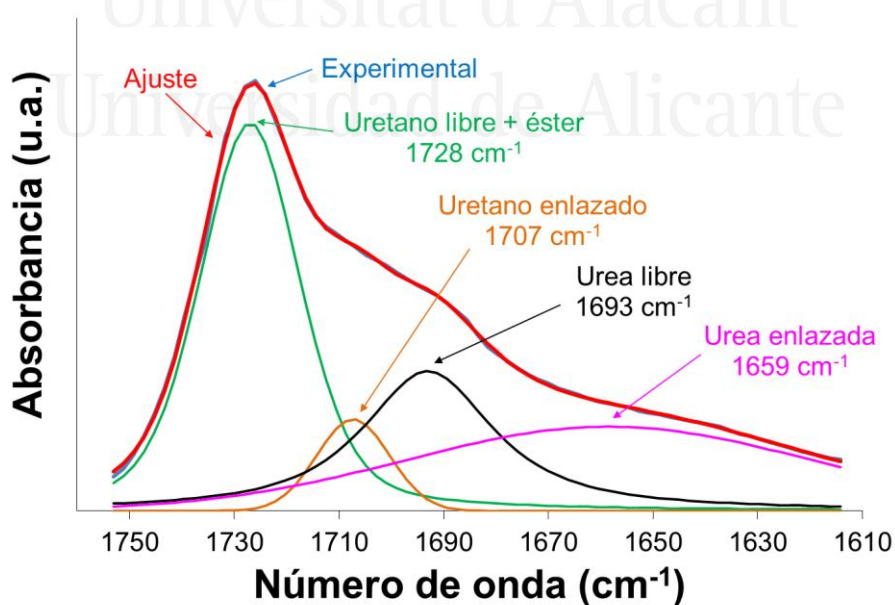


Figura B.1-43. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento S6 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

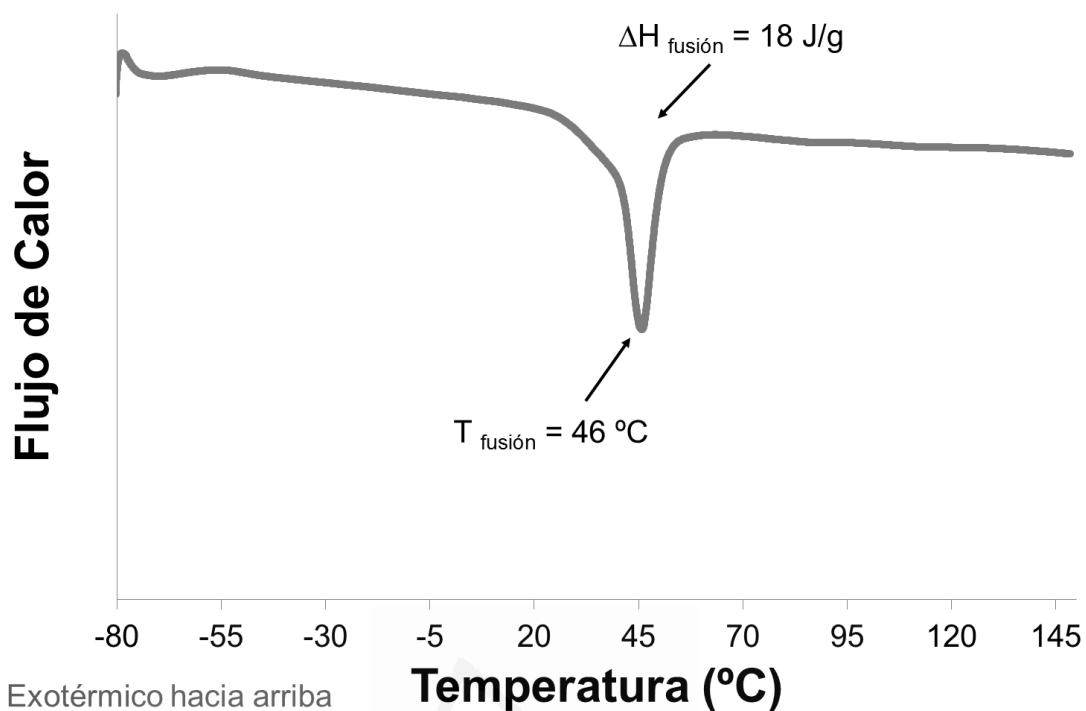


Figura B.1-44. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S6 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

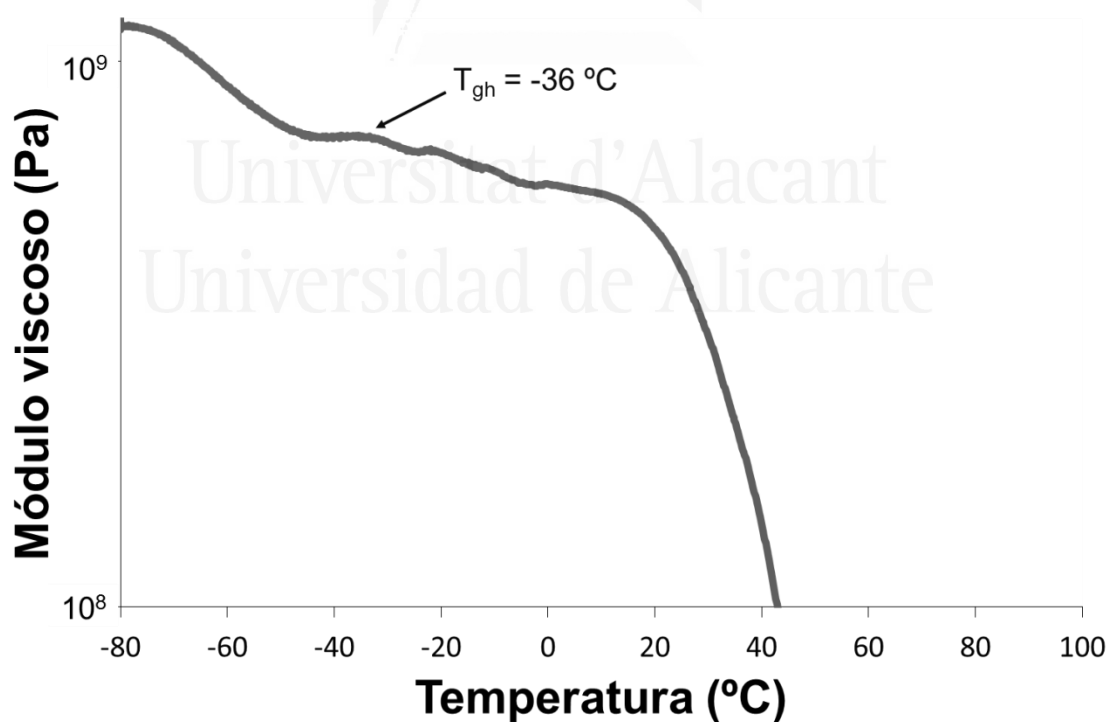


Figura B.1-45. Evolución del módulo viscoso (E') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S6 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

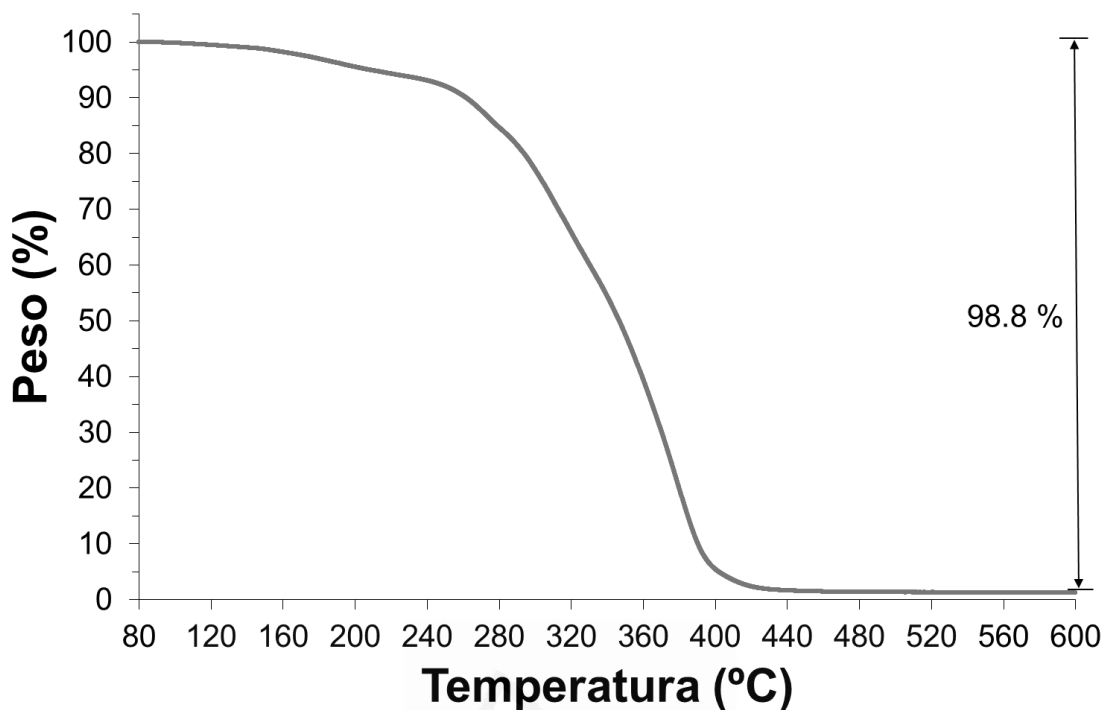


Figura B.1-46a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S6 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

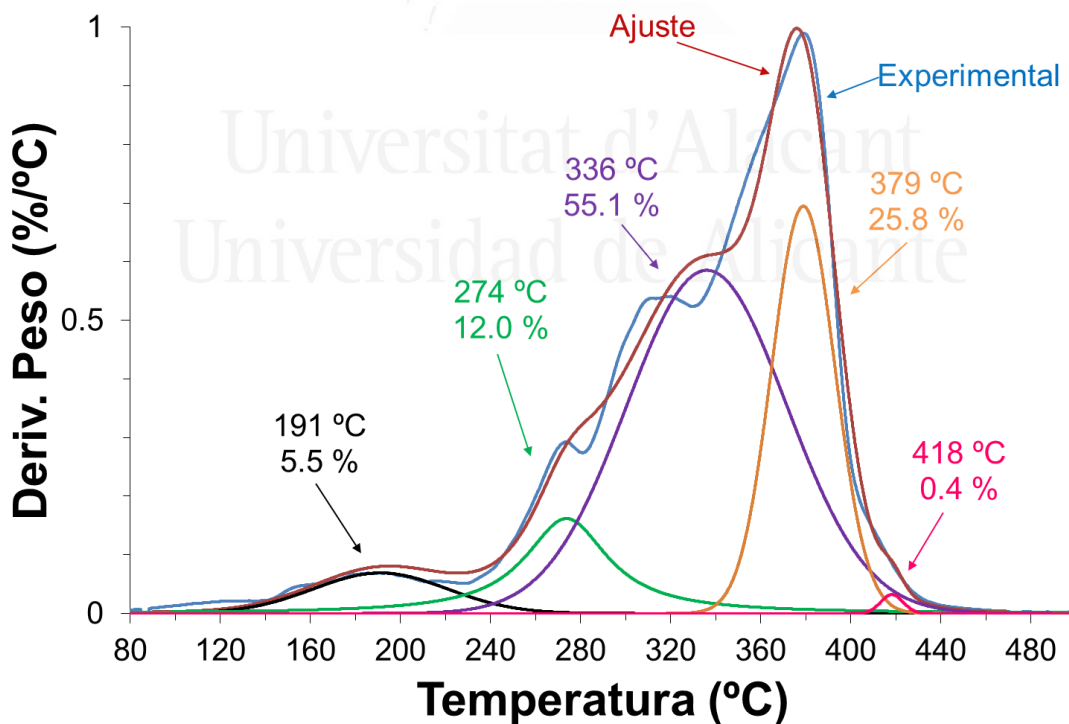


Figura B.1-46b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S6 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura a máxima velocidad de descomposición y el porcentaje en peso perdido.

Tabla B.1-23. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S6 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	191	5.5
2	274	12.0
3	336	55.1
4	379	25.8
5	418	0.4
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.9
Residuo	-	0.3

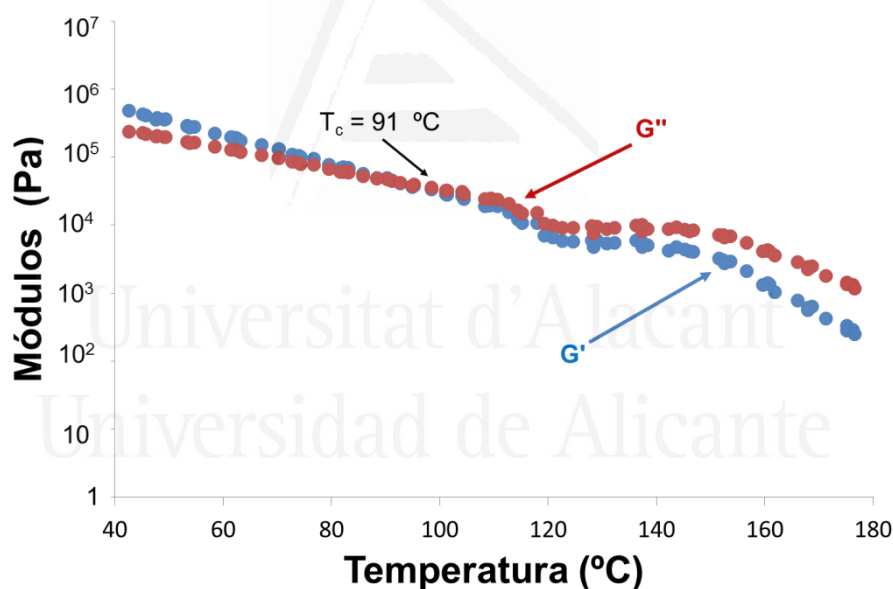


Figura B.1-47. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S6 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-24. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S6/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
4.4 ± 1.1	Cohesión del Adhesivo

Poliuretano S7

Tabla B.1-25. Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S7 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S7	40	39.8 ± 0.2

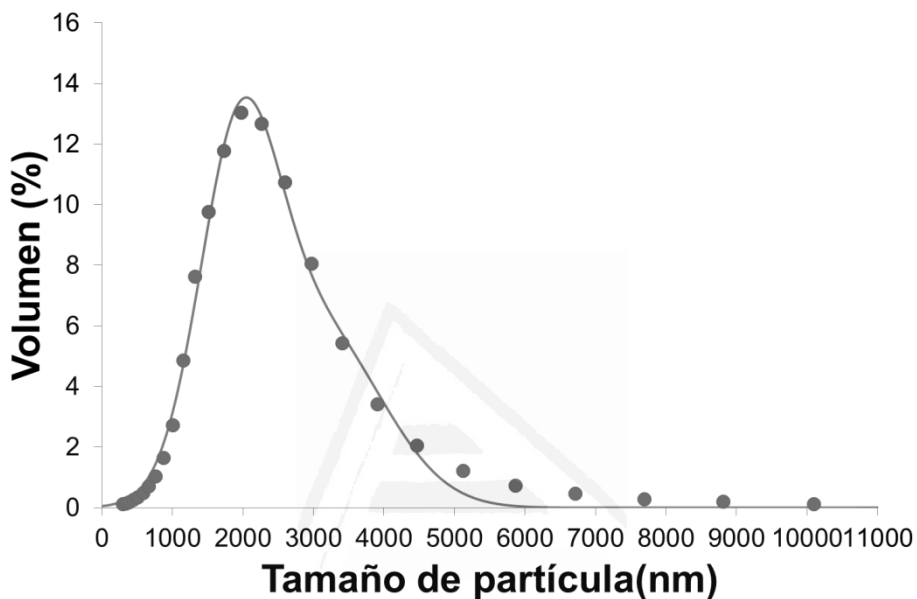


Figura B.1-48. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S7 en el diseño factorial fraccional. Tamaño medio de partícula : 1933 y 3053 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.099$ y $\sigma^2=0.923$)



Figura B.1-49. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S7 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-26. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S7 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	4383	908

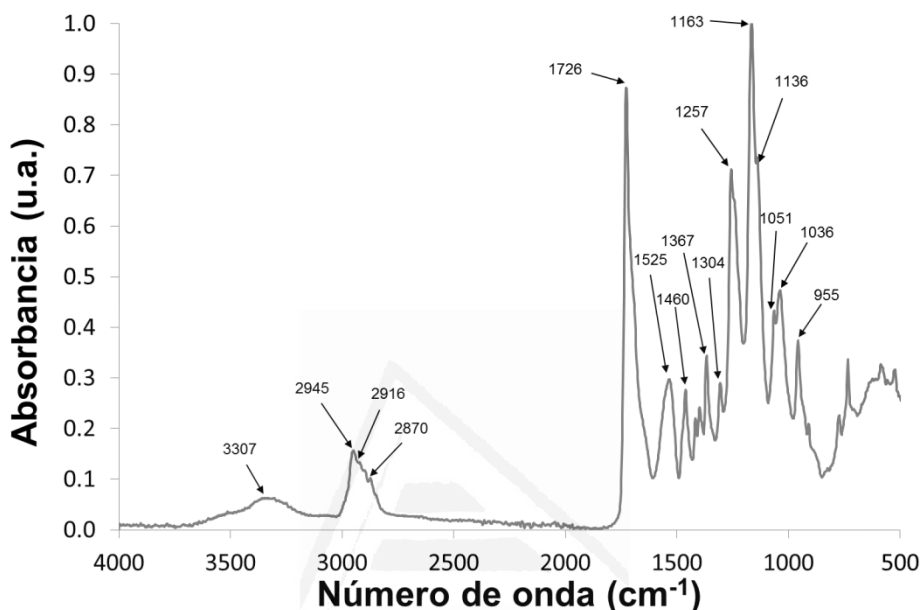


Figura B.1-50. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S7 en el diseño factorial fraccional.

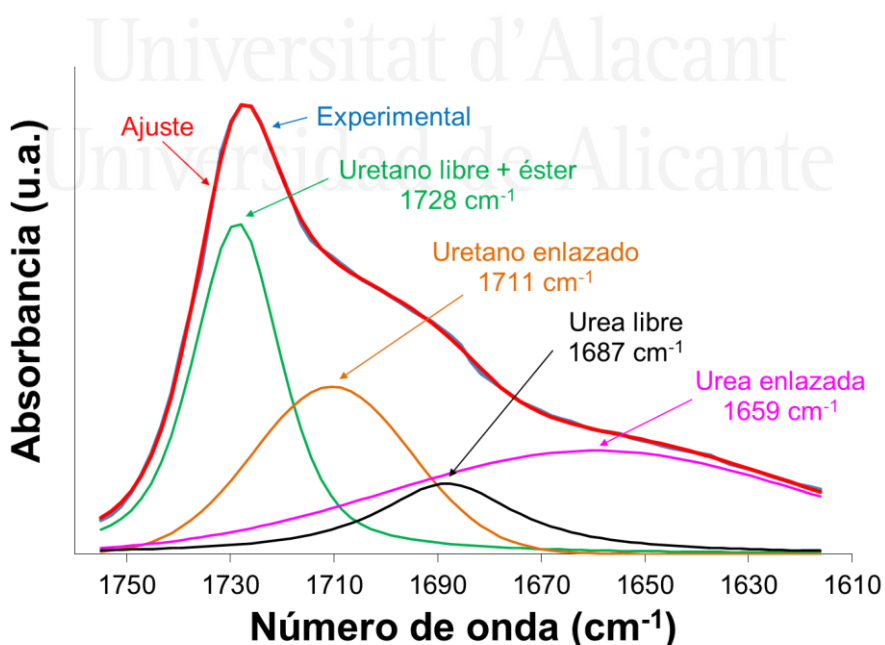


Figura B.1-51. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento S7 en el rango 1610 - 1760 cm⁻¹. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

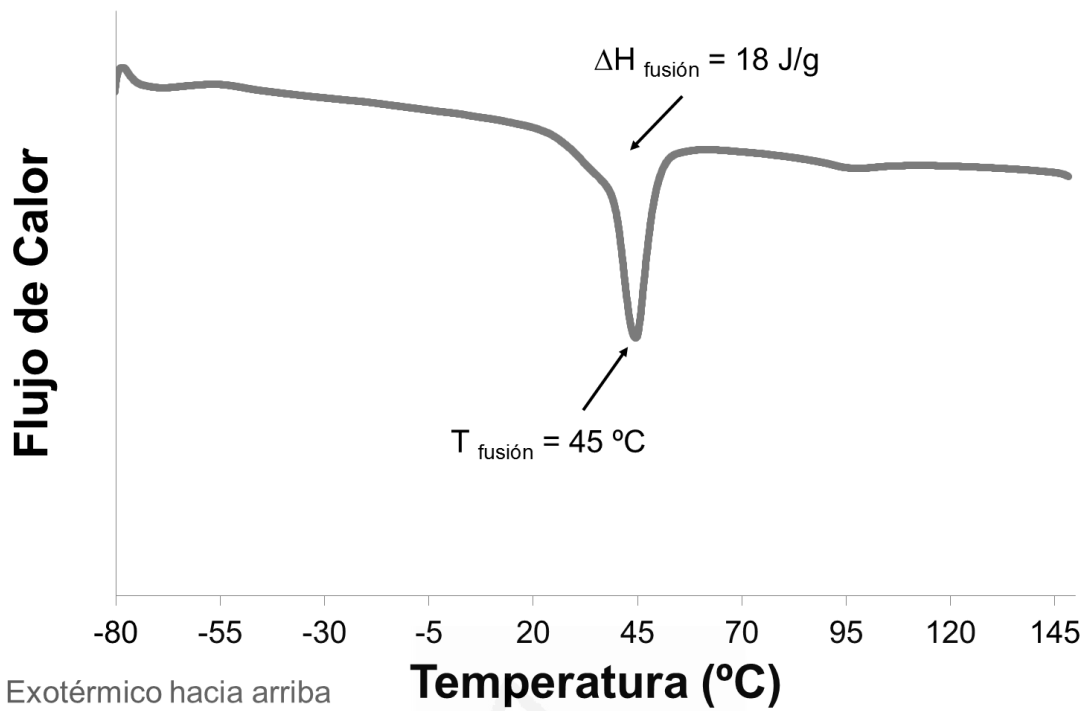


Figura B.1-52. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S7 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

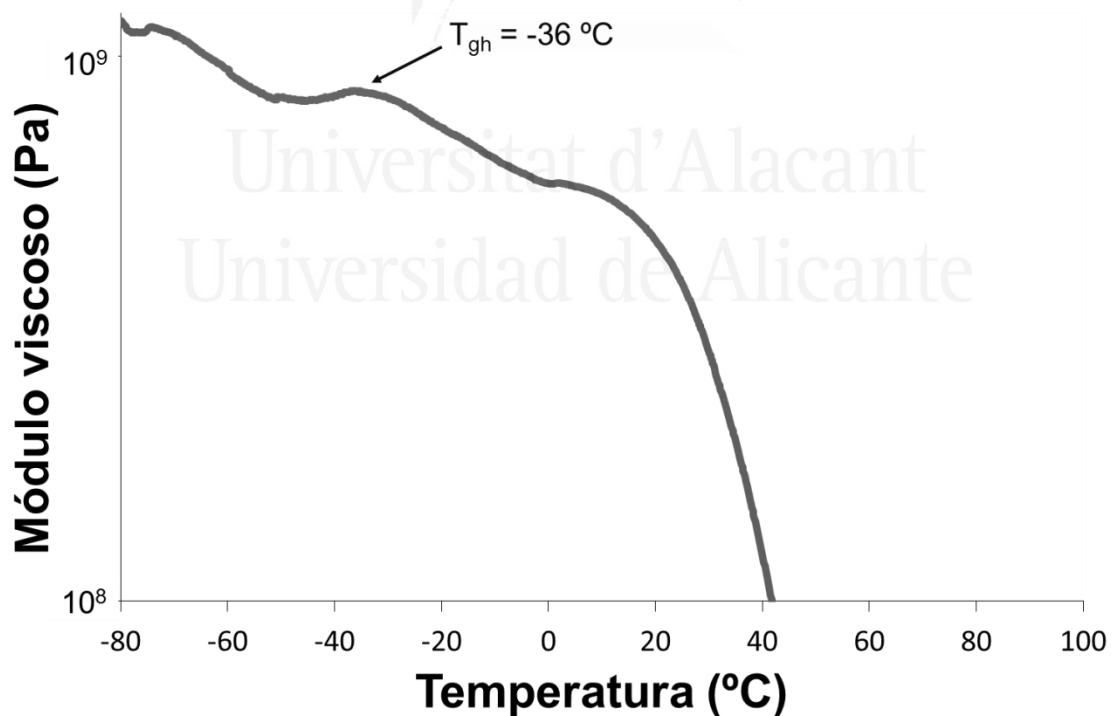


Figura B.1-53. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S7 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

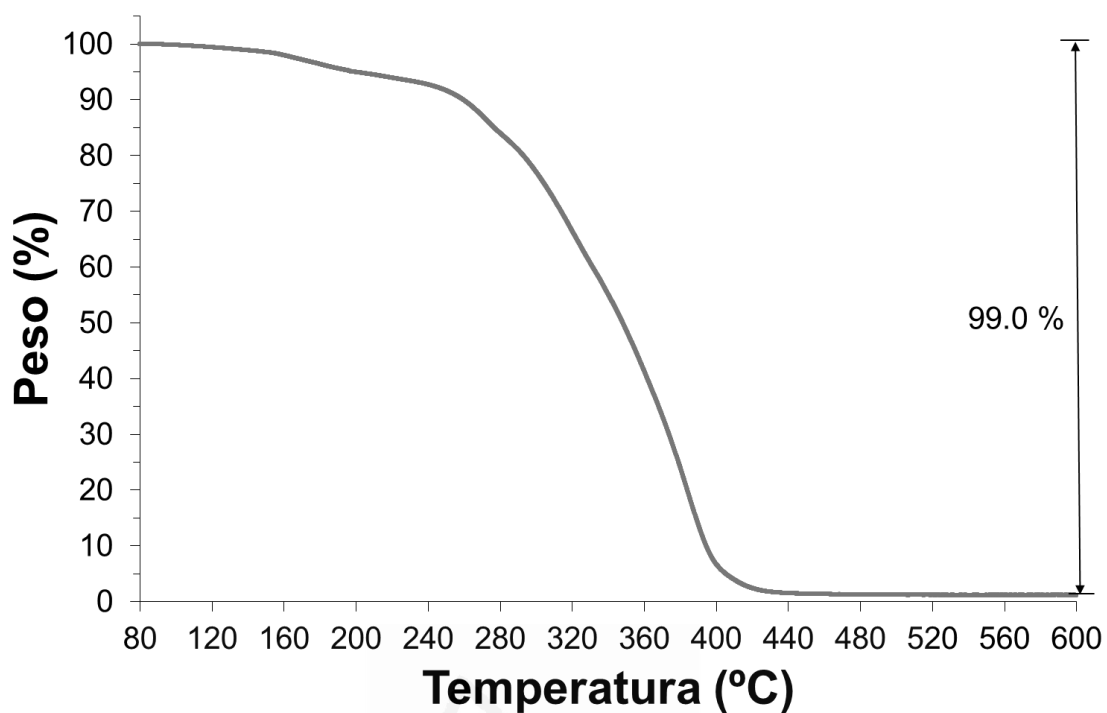


Figura B.1-54a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S7 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

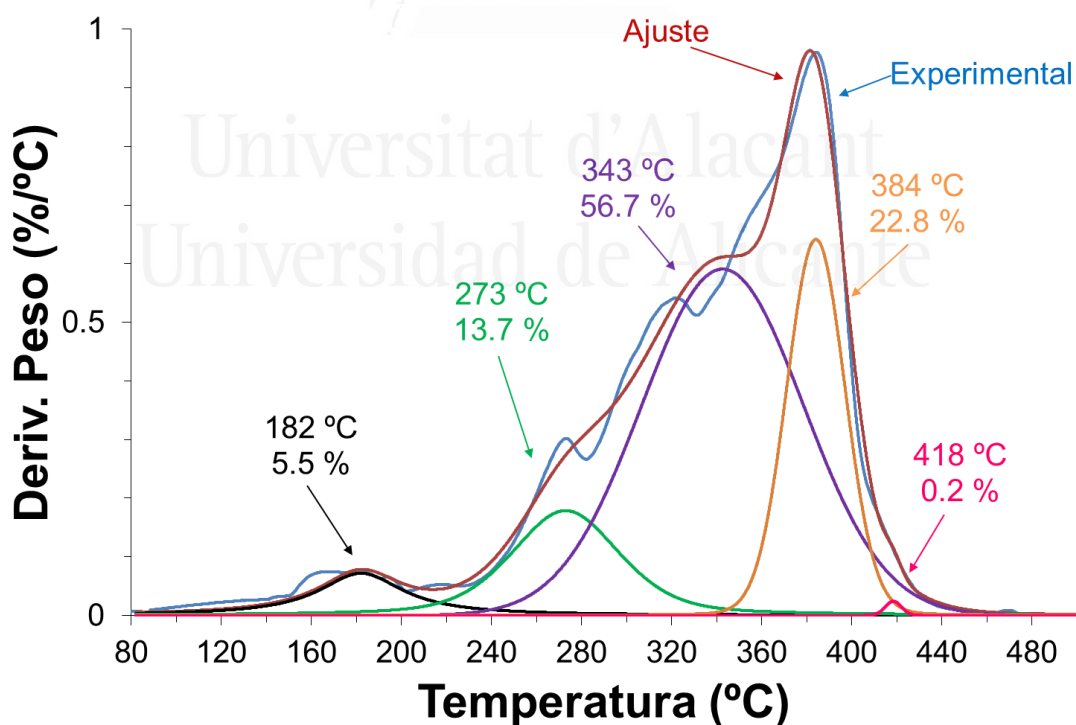


Figura B.1-54b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S7 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.1-27. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S7 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	182	5.5
2	273	13.7
3	343	56.7
4	384	22.8
5	418	0.2
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.7
Residuo	-	0.3

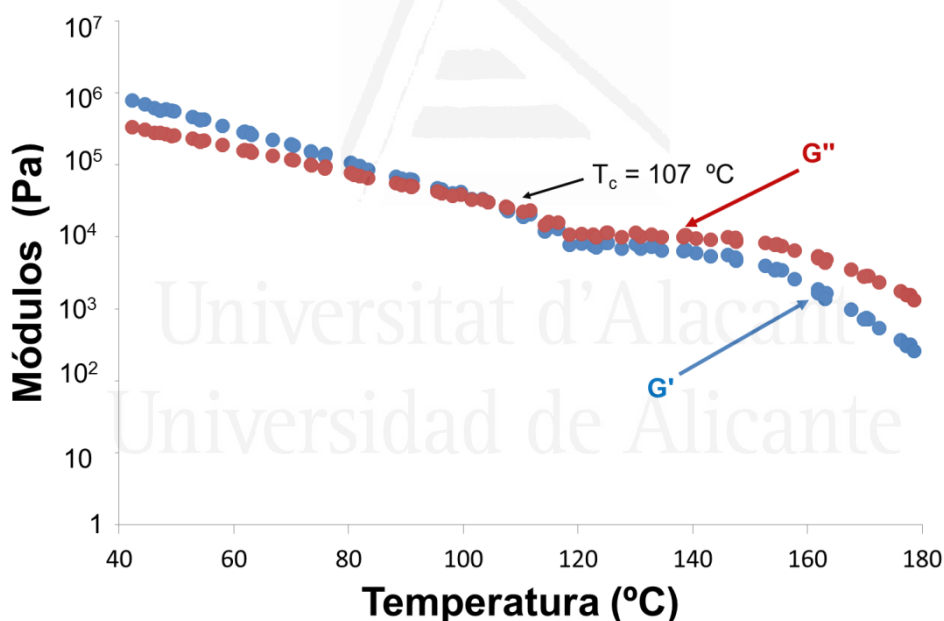


Figura B.1-55. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S7 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-28. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S7/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
5.0 ± 0.1	Cohesión del adhesivo

Poliuretano S8**Tabla B.1-29.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento S8 del diseño factorial fraccional.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
S8	30	29.5 ± 0.3

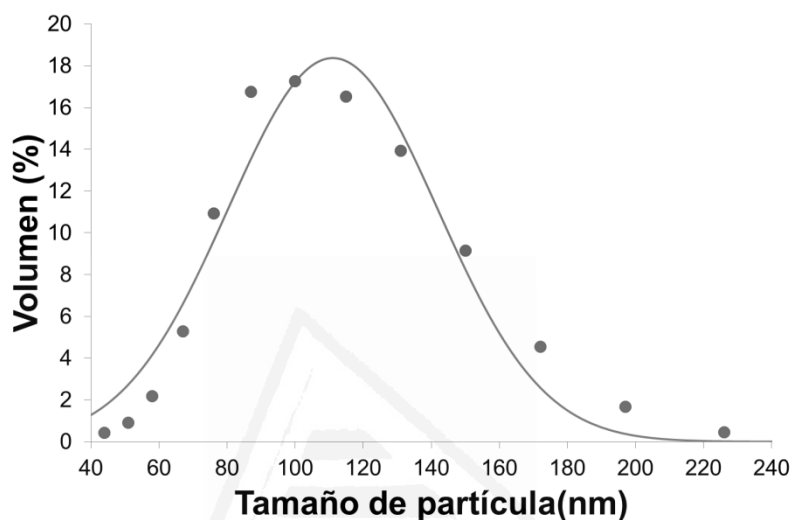
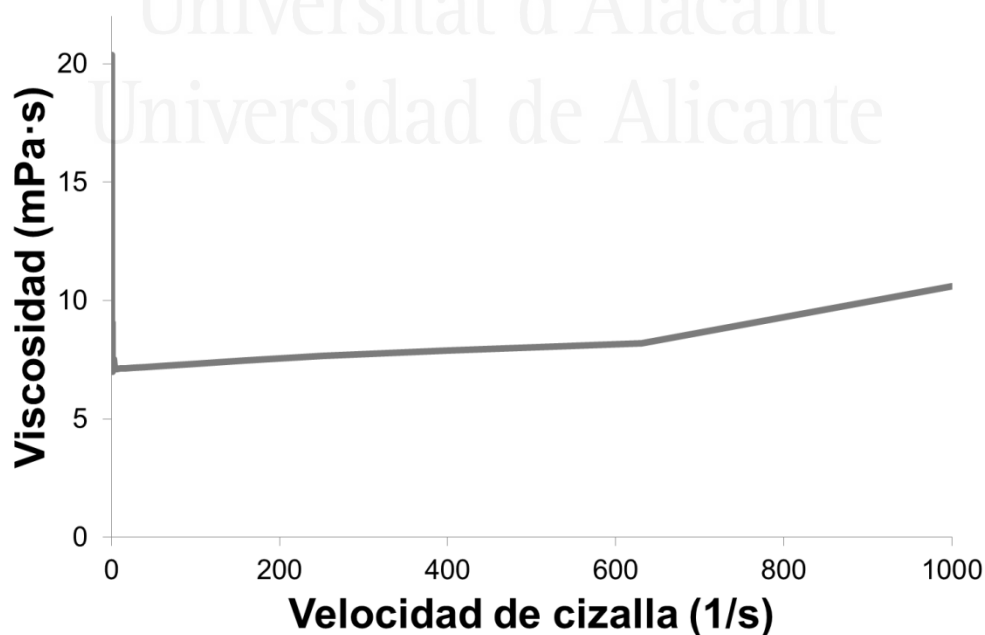
**Figura B.1-56.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S8 en el diseño factorial fraccional. Tamaño medio de partícula : 111 nm. (Puntos \equiv puntos experimentales; línea \equiv línea ajustada con $\sigma^2=0.031$)**Figura B.1-57.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S8 en el diseño factorial fraccional.

Tabla B.1-30. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S8 en el diseño factorial fraccional.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
Newtoniano	20	11

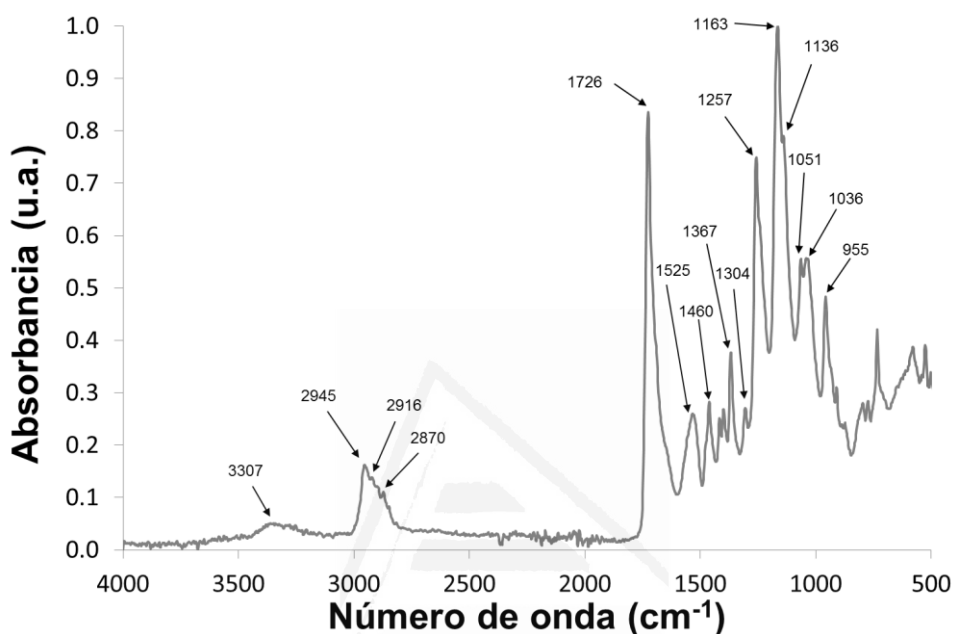


Figura B.1-58. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento S8 en el diseño factorial fraccional.

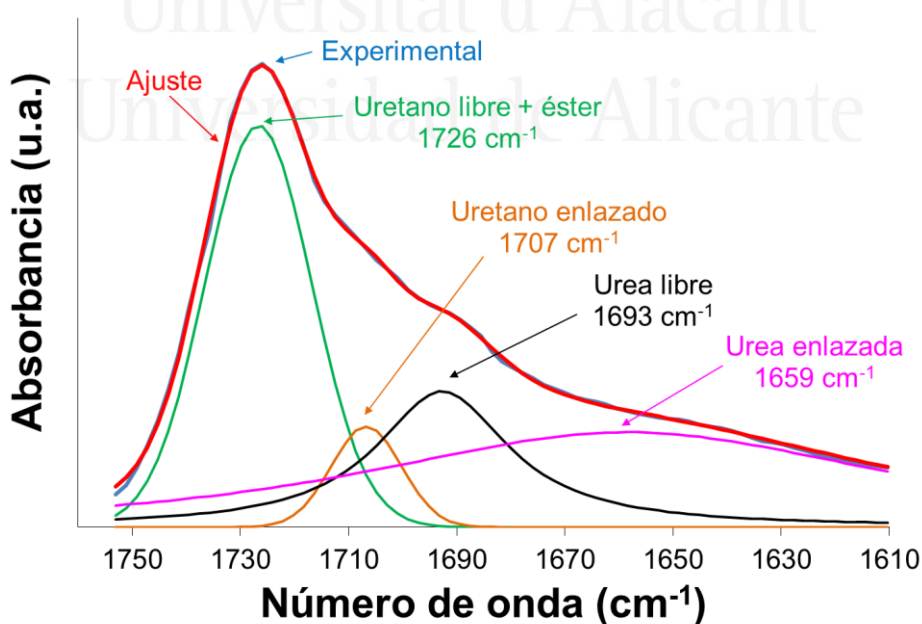


Figura B.1-59. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento S8 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

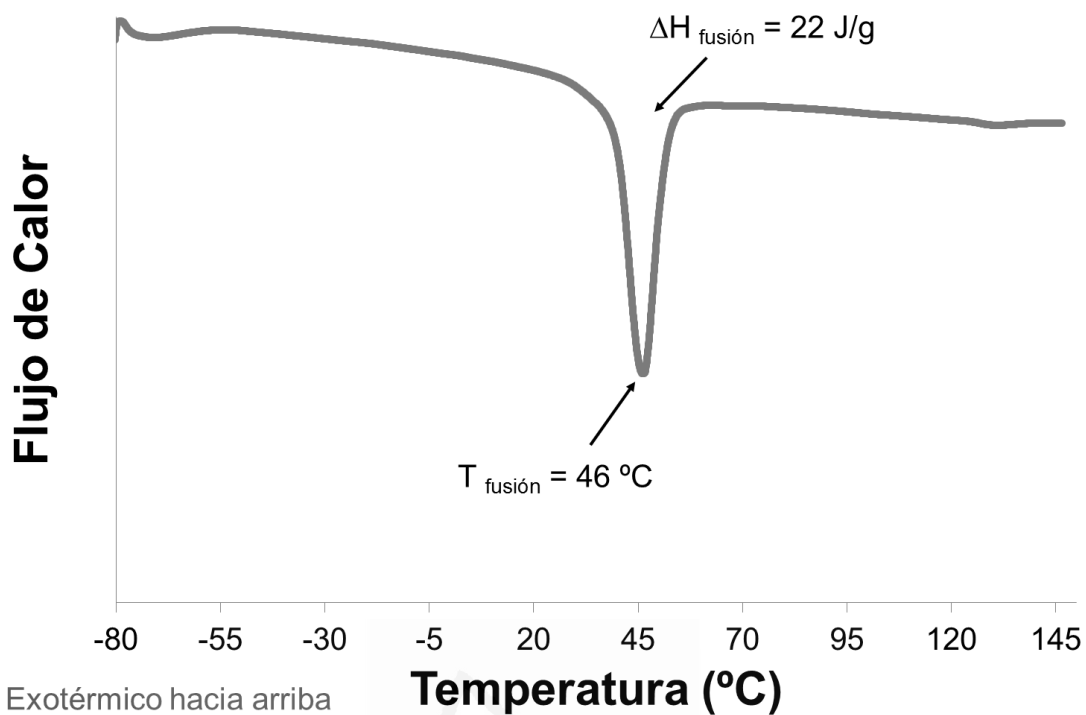


Figura B.1-60. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento S8 del diseño factorial fraccional. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

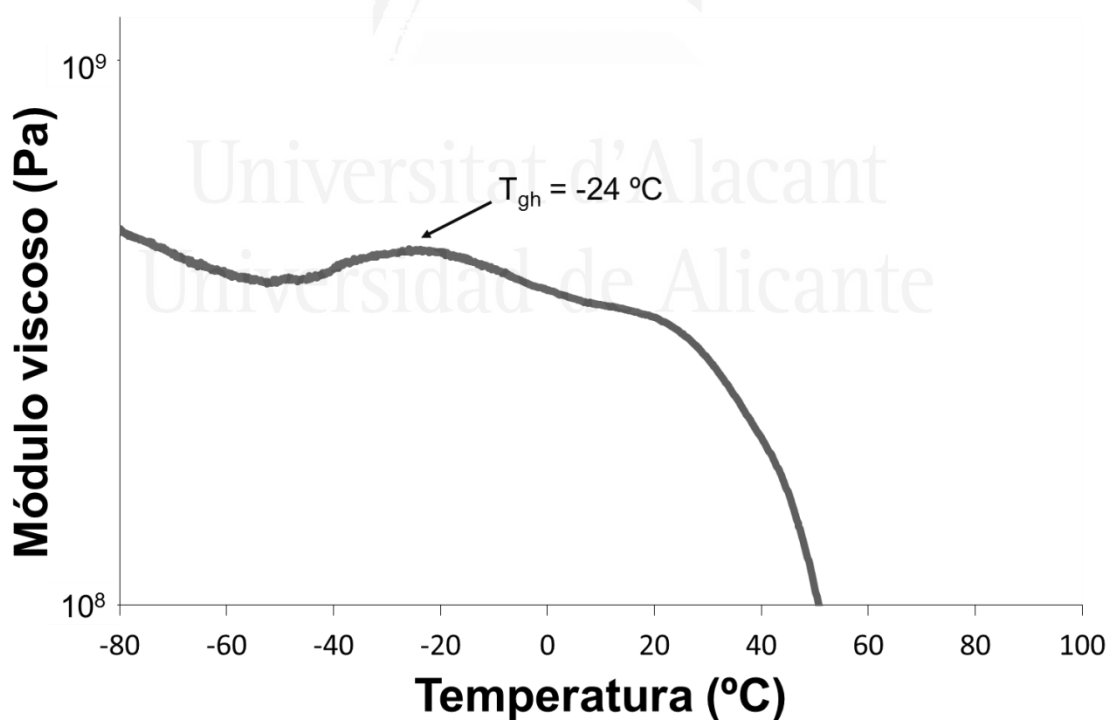


Figura B.1-61. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento S8 del diseño factorial fraccional. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

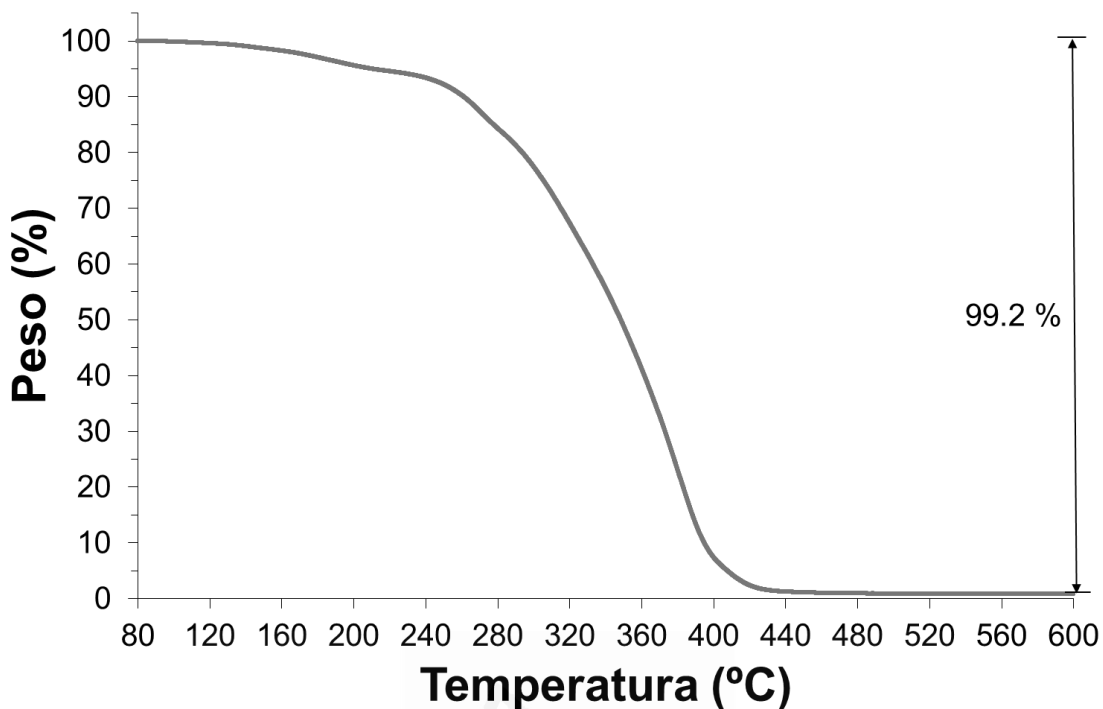


Figura B.1-62a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento S8 del diseño factorial fraccional en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

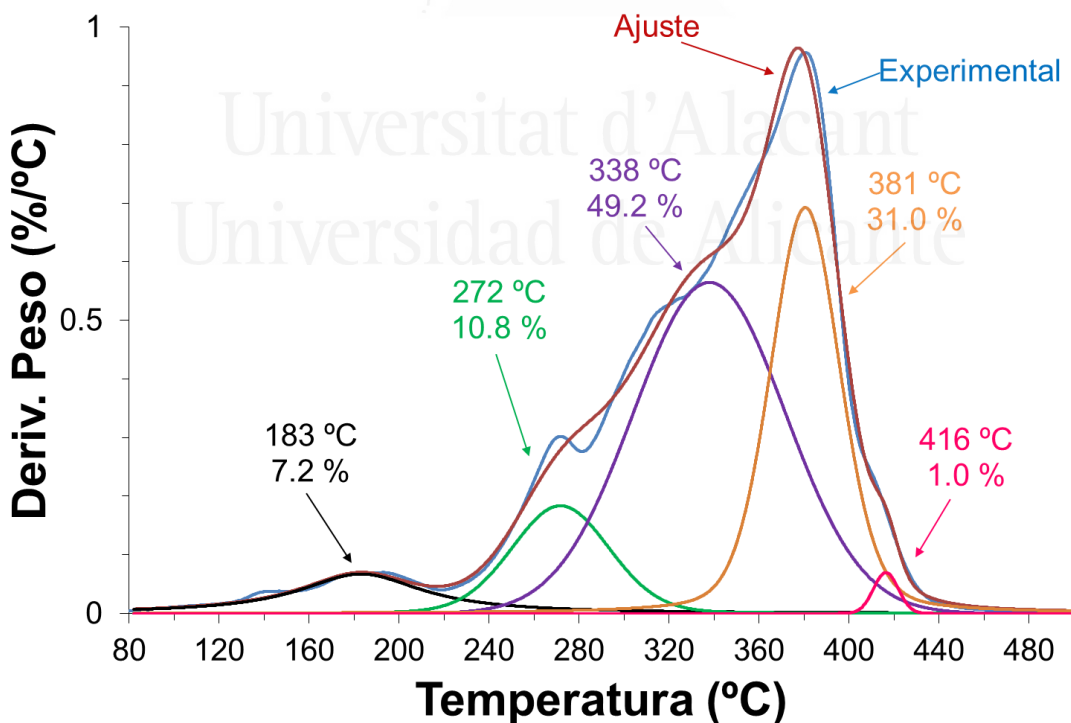


Figura B.1-62b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento S8 del diseño factorial fraccional. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.1-31. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento S8 del diseño factorial fraccional.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	183	7.2
2	272	10.8
3	338	49.2
4	381	31.0
5	416	1.0
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.8
Residuo	-	0.0

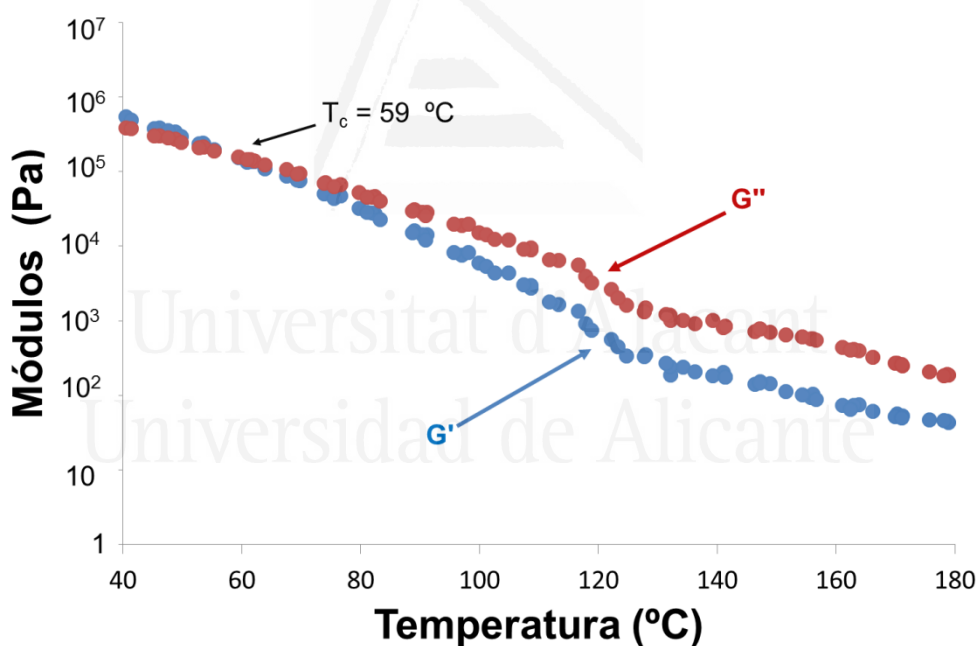


Figura B.1-63. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento S8 del diseño factorial fraccional. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.1-32. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento S8/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial fraccional.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
4.4 ± 0.5	Cohesión del adhesivo

B.2. DISEÑO FACTORIAL COMPLETO CON PUNTOS CENTRALES

Poliuretano FFD1

Tabla B.2-1. Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD1	40	39.7 ± 0.1

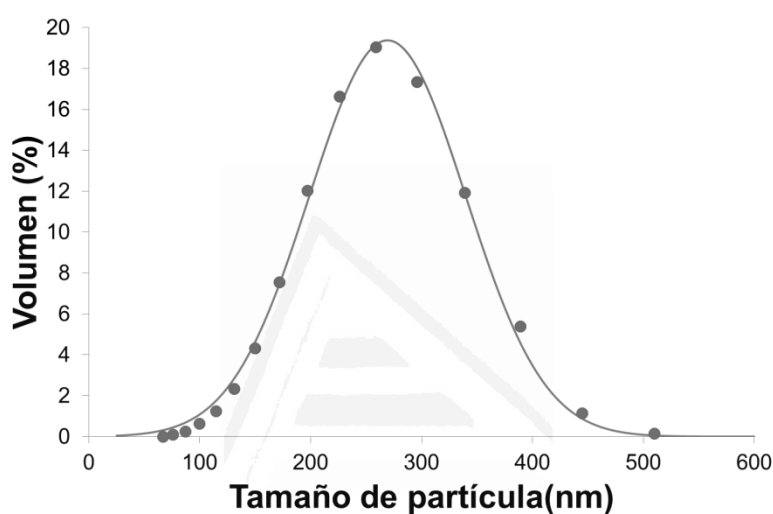


Figura B.2-1. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD1 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 269 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.071$).



Figura B.2-2. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD1 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-2. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD1 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	37	14

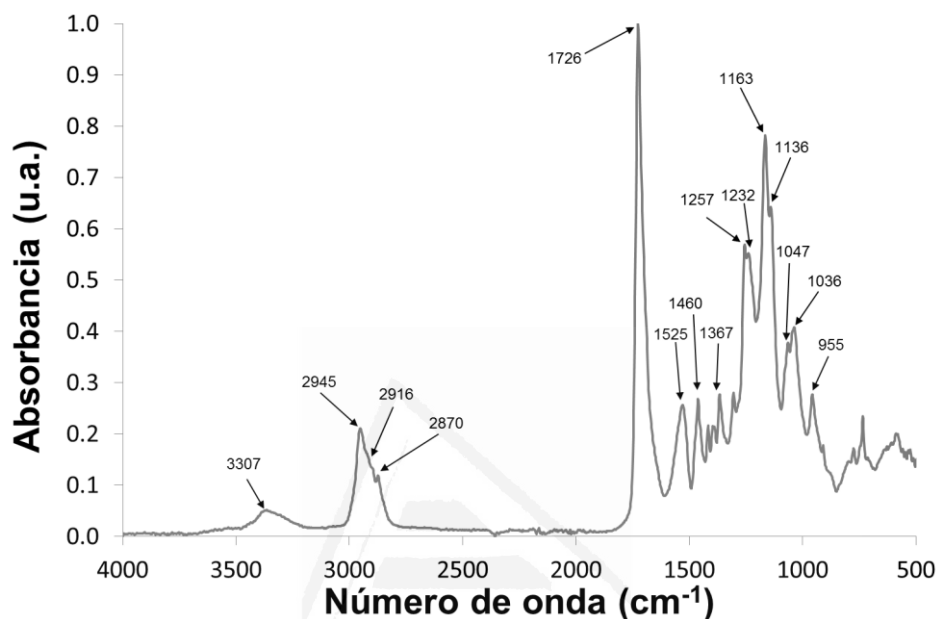


Figura B.2-3. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD1 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

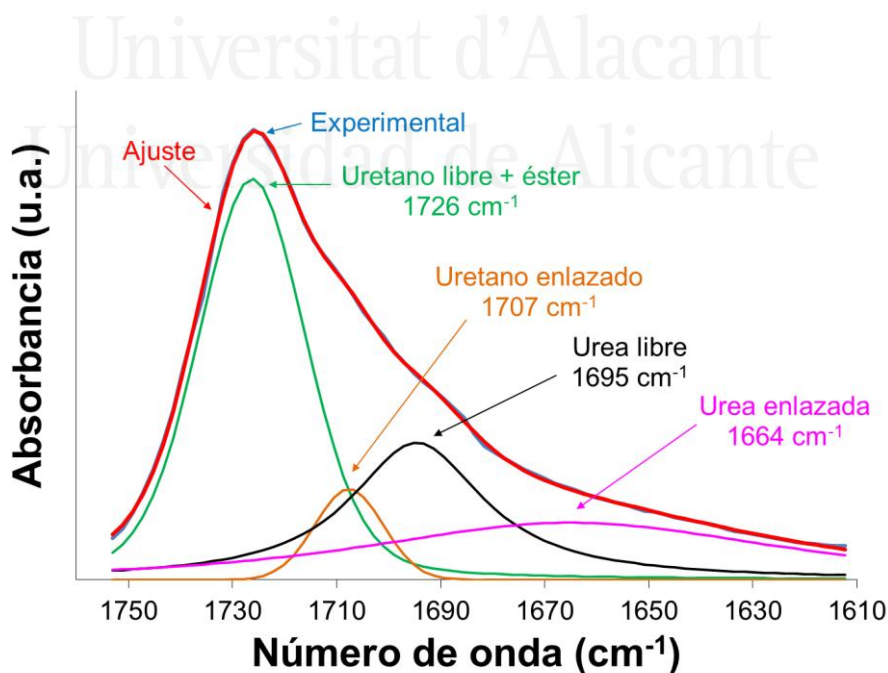


Figura B.2-4. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD1 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

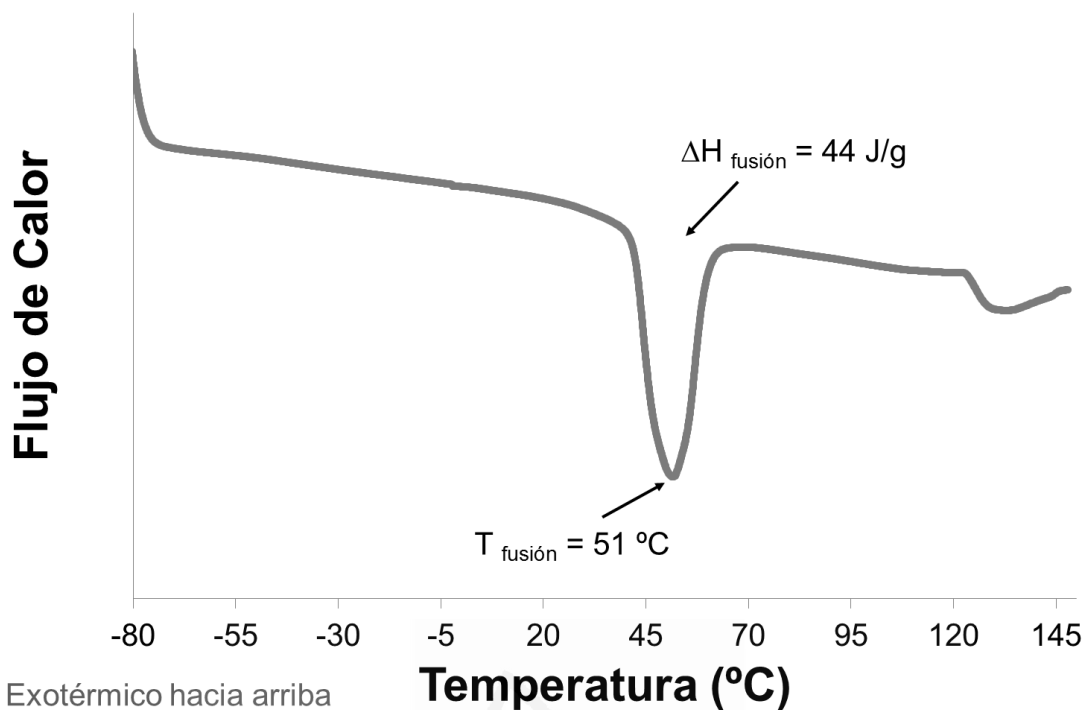


Figura B.2-5. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

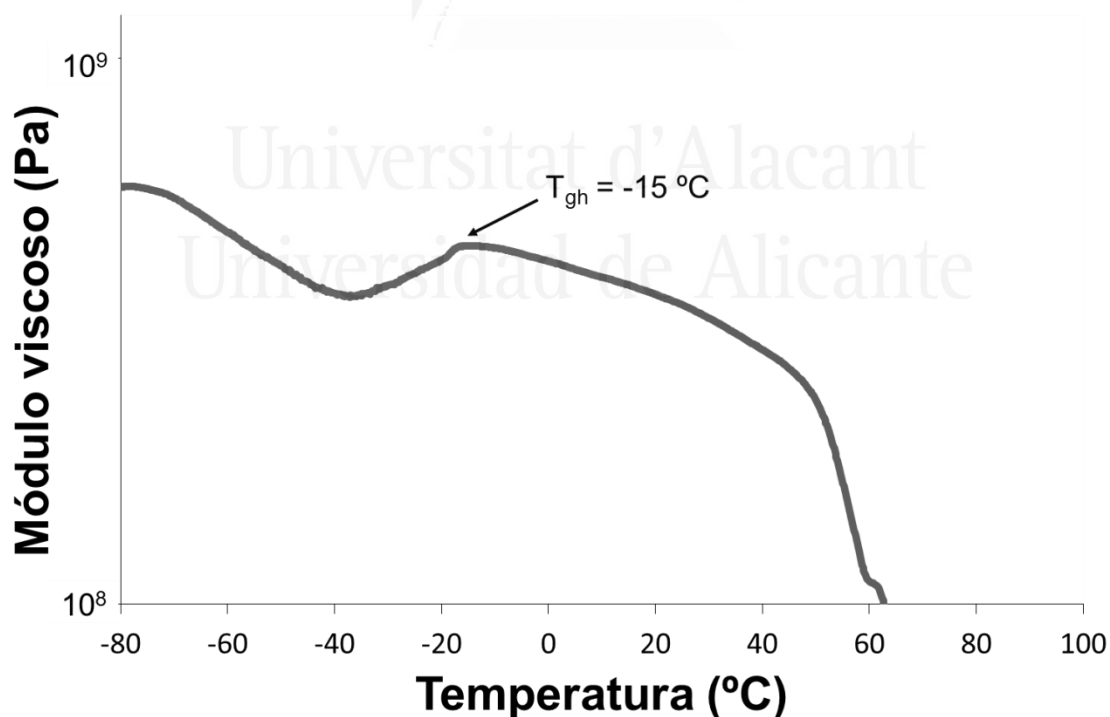


Figura B.2-6. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

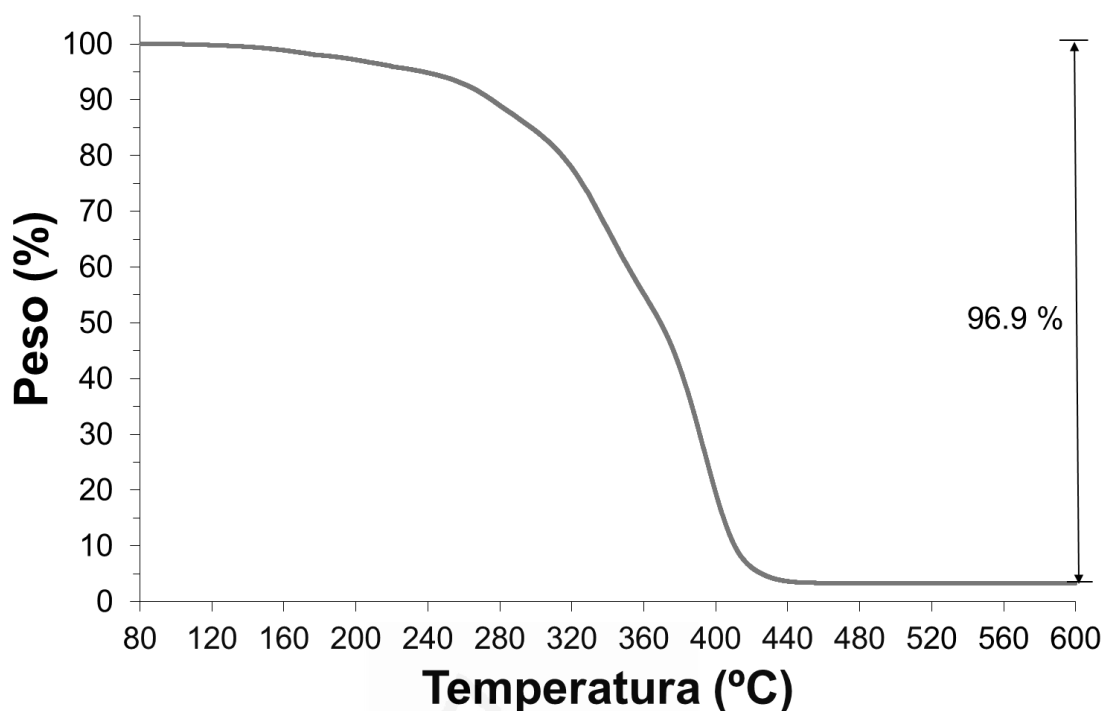


Figura B.2-7a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

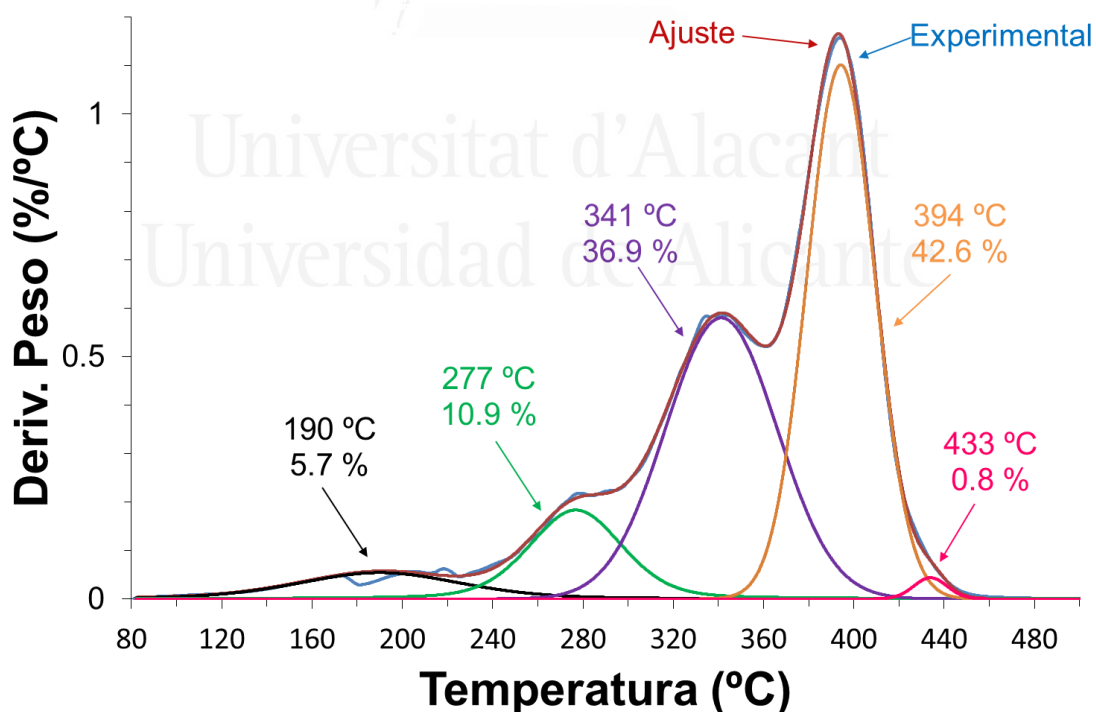


Figura B.2-7b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-3. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	190	5.7
2	277	10.9
3	341	36.9
4	394	42.6
5	433	0.8
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.6
Residuo	-	2.5

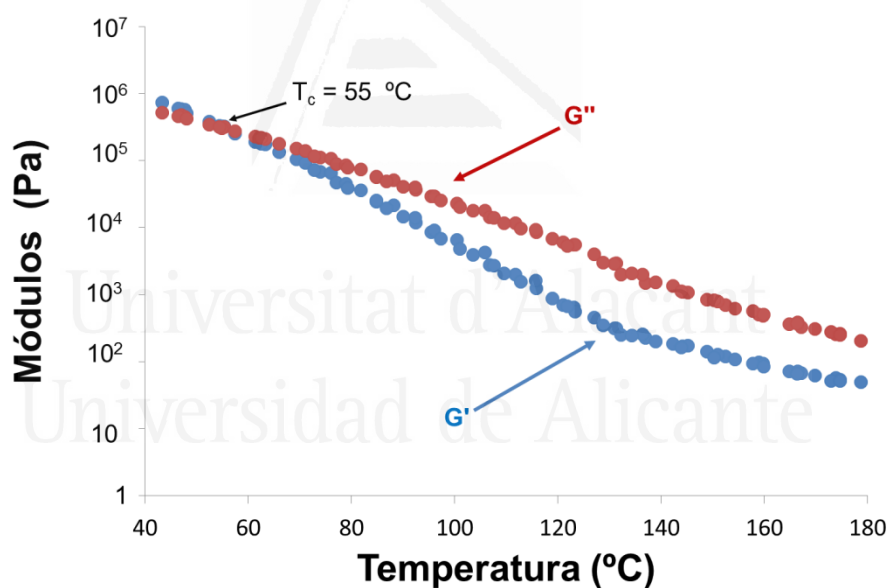


Figura B.2-8. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD1 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-4. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD1/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
7.7 ± 0.4	Adhesión

Poliuretano FFD2**Tabla B.2-5.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD2	40	37.1 ± 0.3

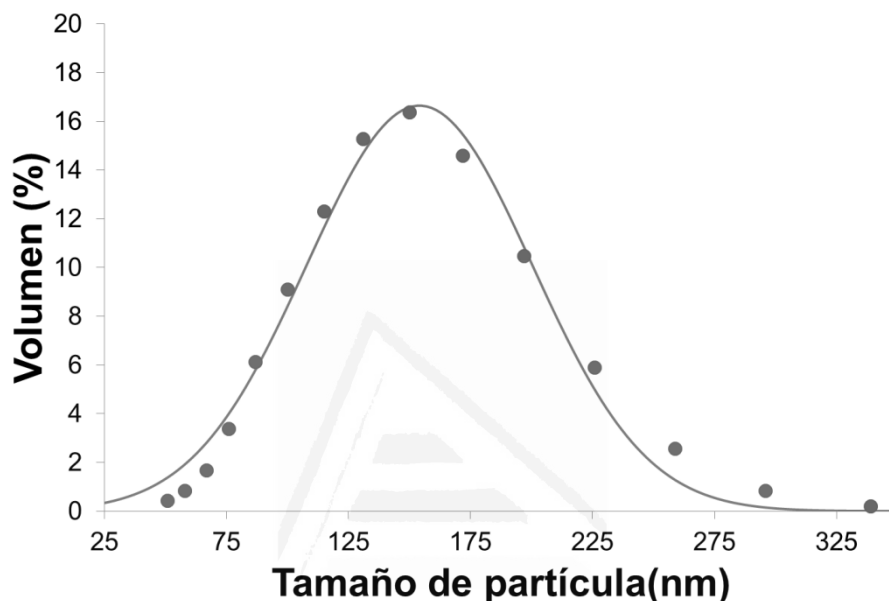
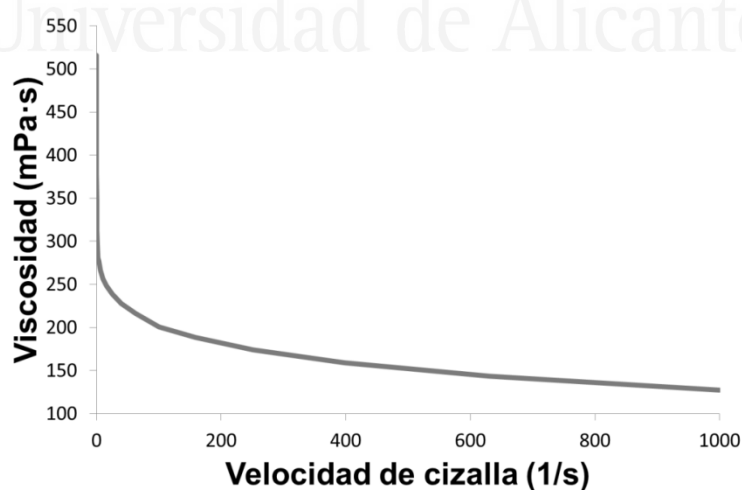
**Figura B.2-9.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD2 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 154 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.046$).**Figura B.2-10.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD2 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-6. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD2 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	312	127

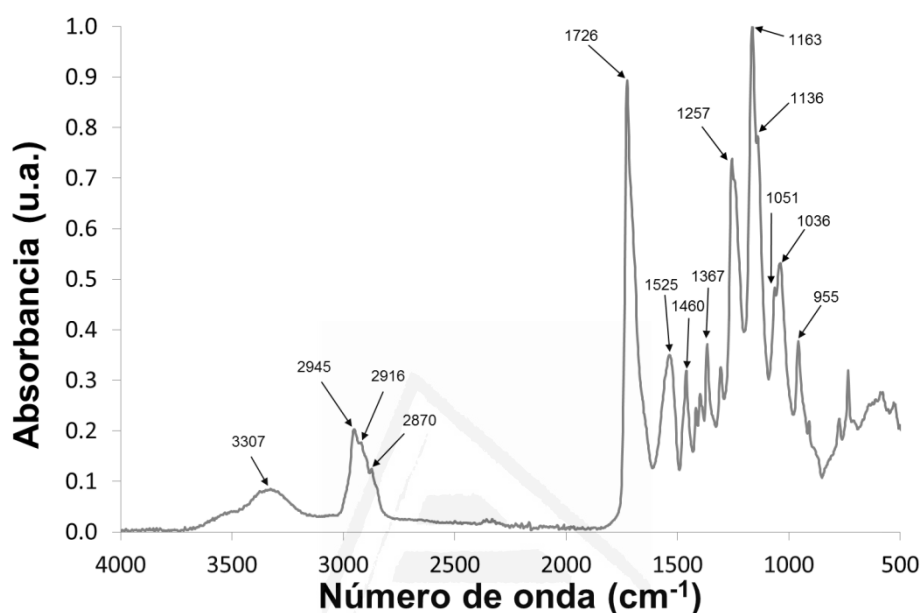


Figura B.2-11. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD2 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

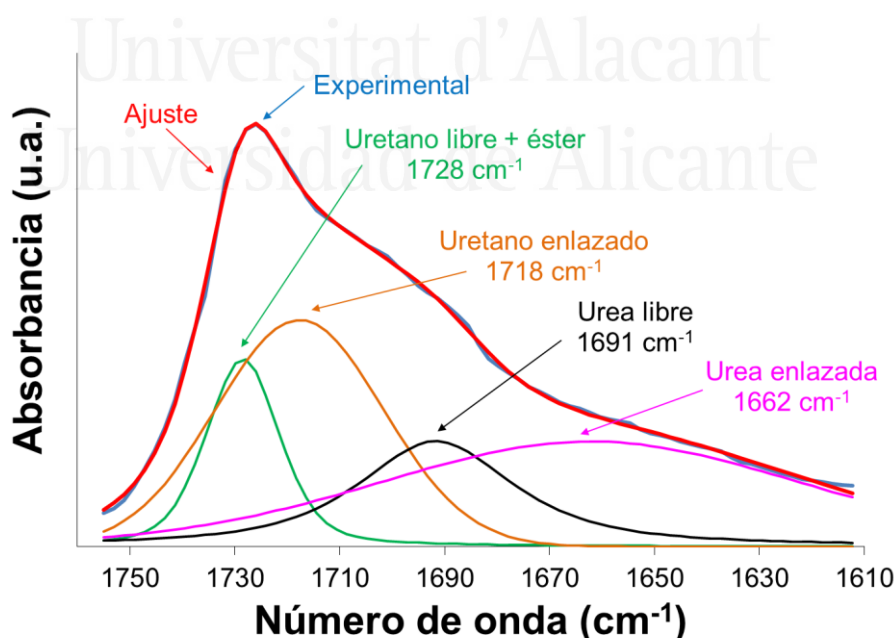


Figura B.2-12. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD2 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

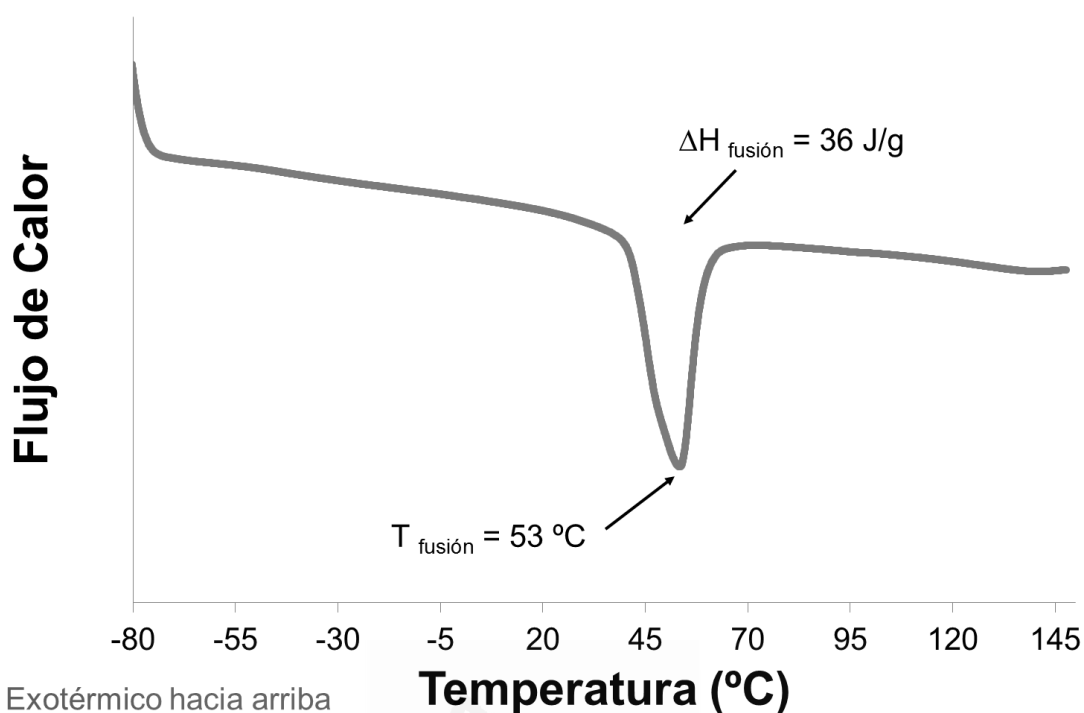


Figura B.2-13. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

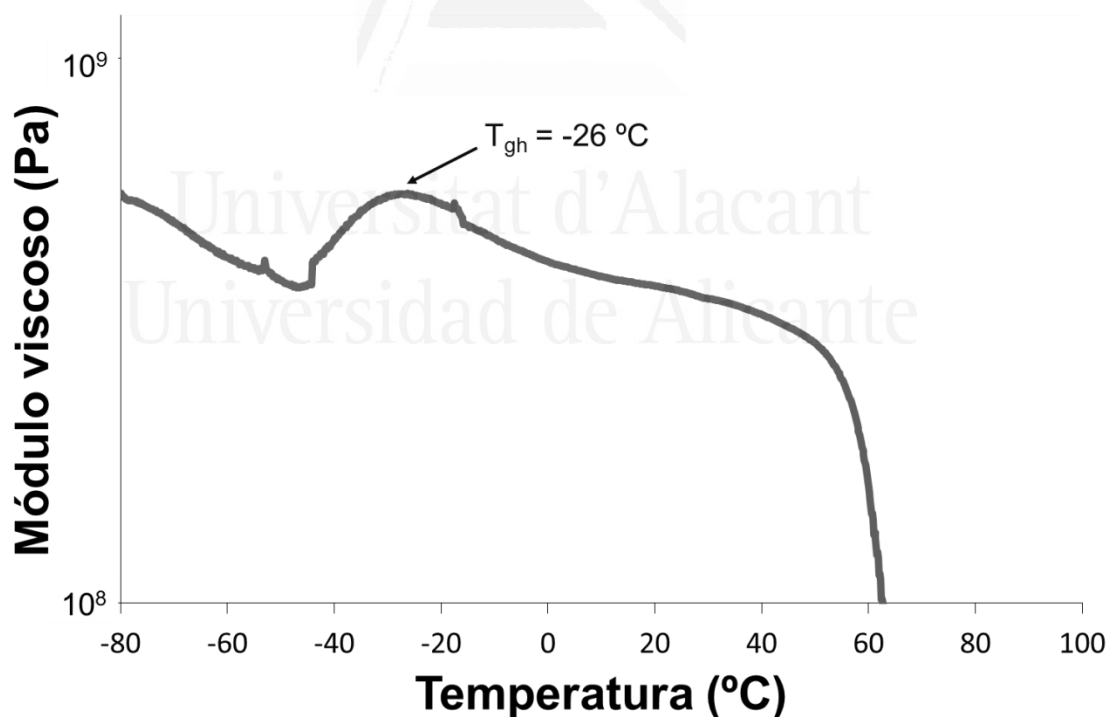


Figura B.2-14. Evolución del módulo viscoso (E') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

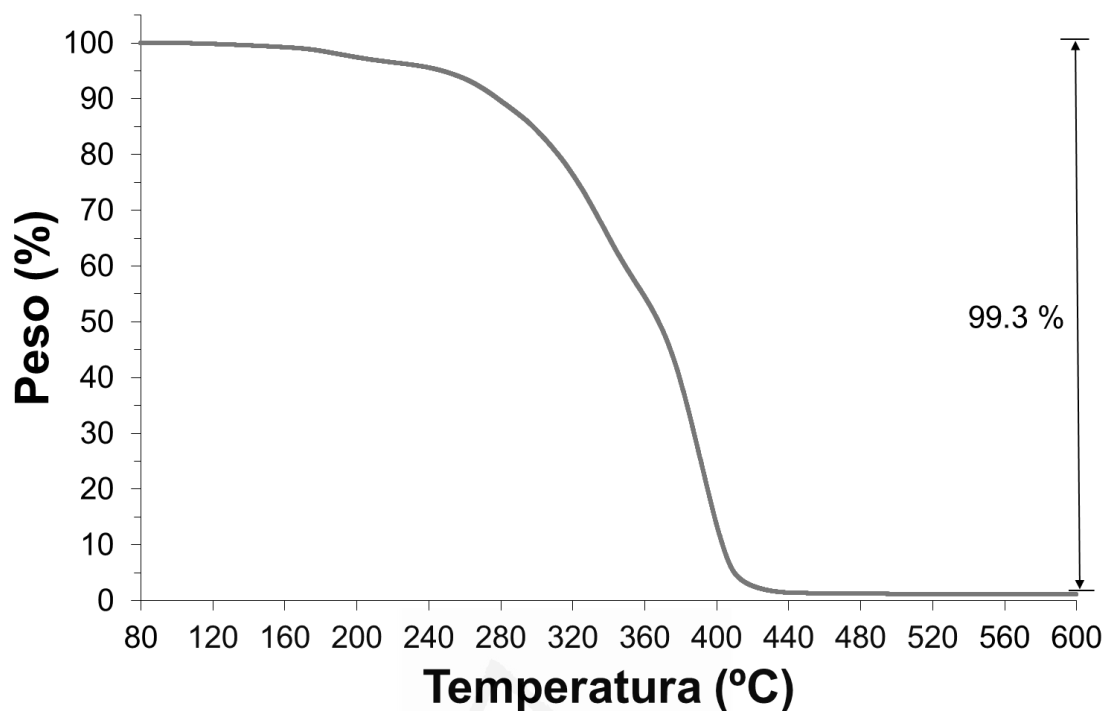


Figura B.2-15a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

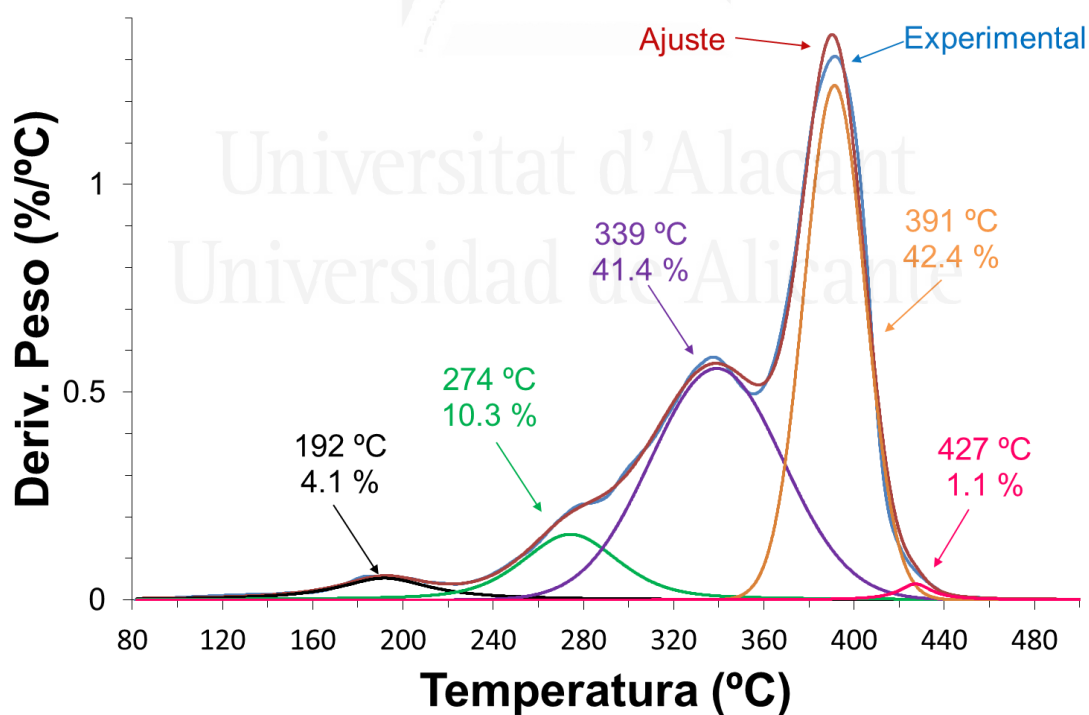


Figura B.2-15b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-7. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	$T_{\text{máxima}} [^{\circ}\text{C}]$	Pérdida de peso [%]
1	192	4.1
2	274	10.3
3	339	41.4
4	391	42.4
5	427	1.1
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.4
Residuo	-	0.3

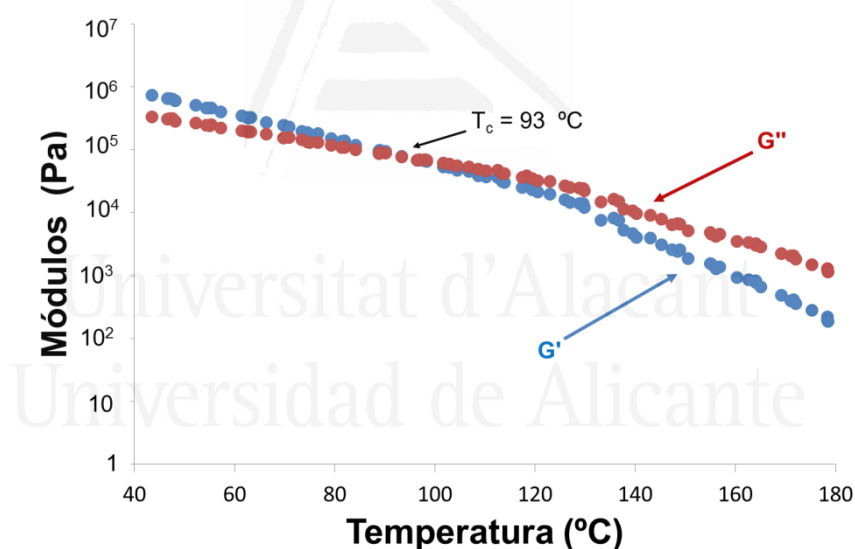


Figura B.2-16. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD2 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-8. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD2/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
7.9 ± 0.6	Adhesión

Poliuretano FFD3**Tabla B.2-9.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD3	40	39.2 ± 0.3

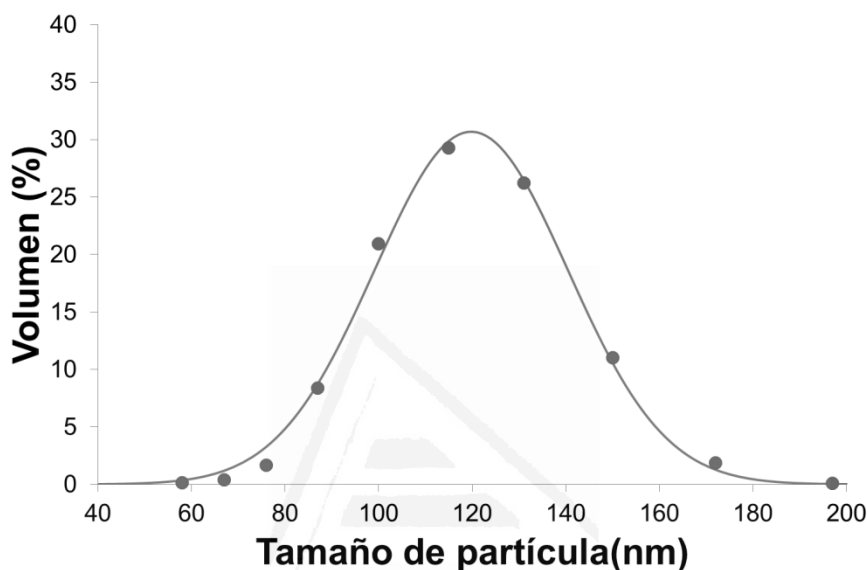
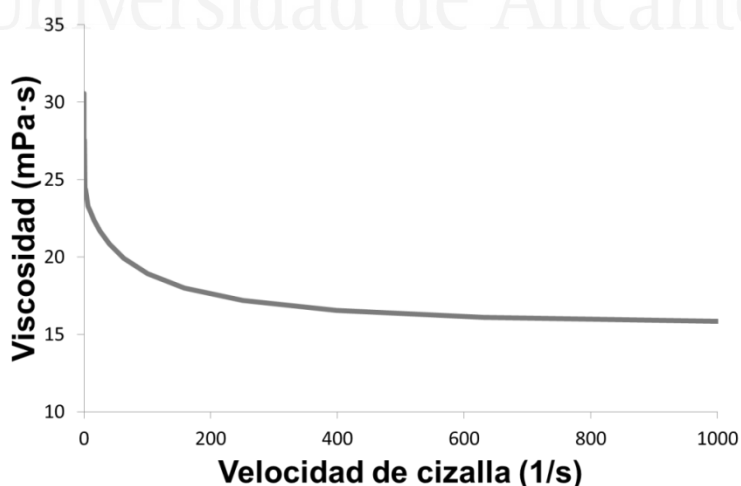
**Figura B.2-17.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD3 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 120 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.021$).**Figura B.2-18.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD3 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-10. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD3 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	27	16

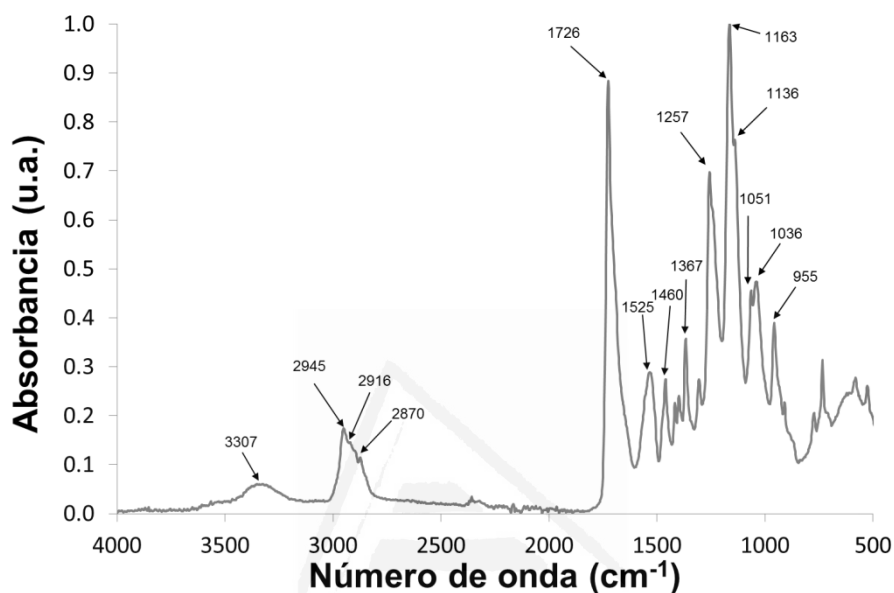


Figura B.2-19. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD3 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

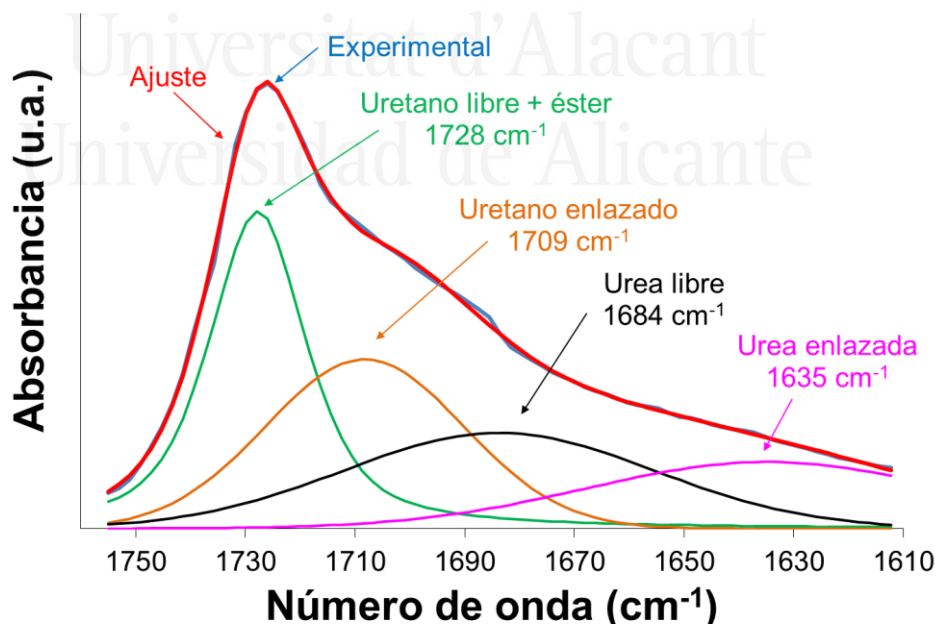


Figura B.2-20. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD3 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

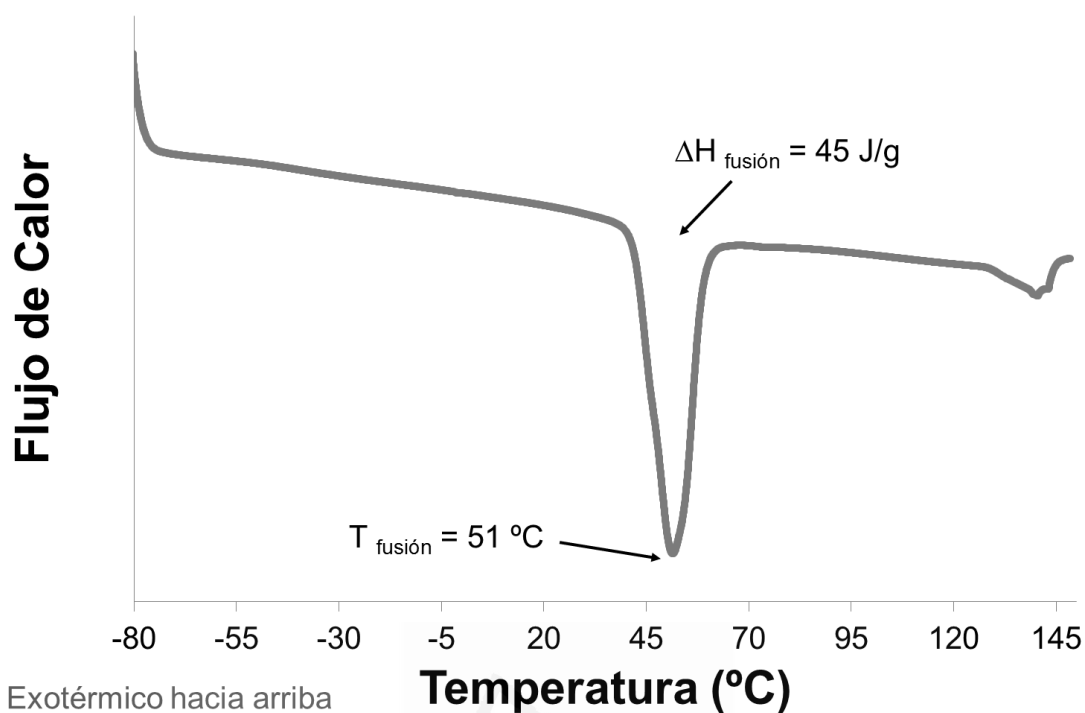


Figura B.2-21. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

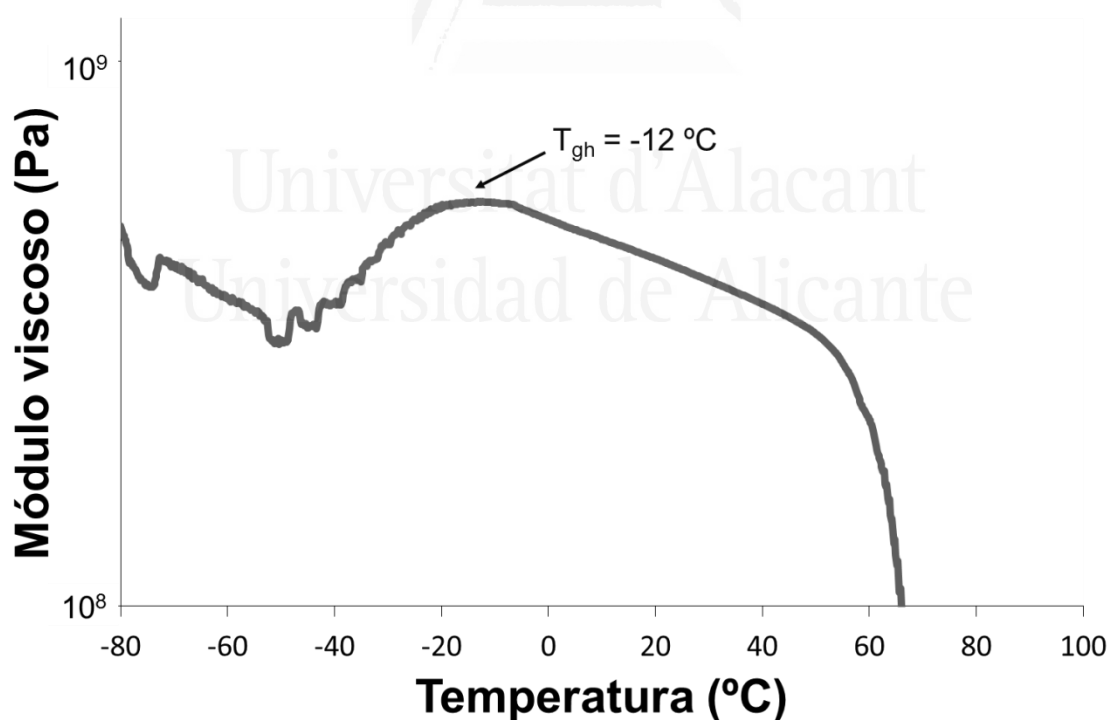


Figura B.2-22. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

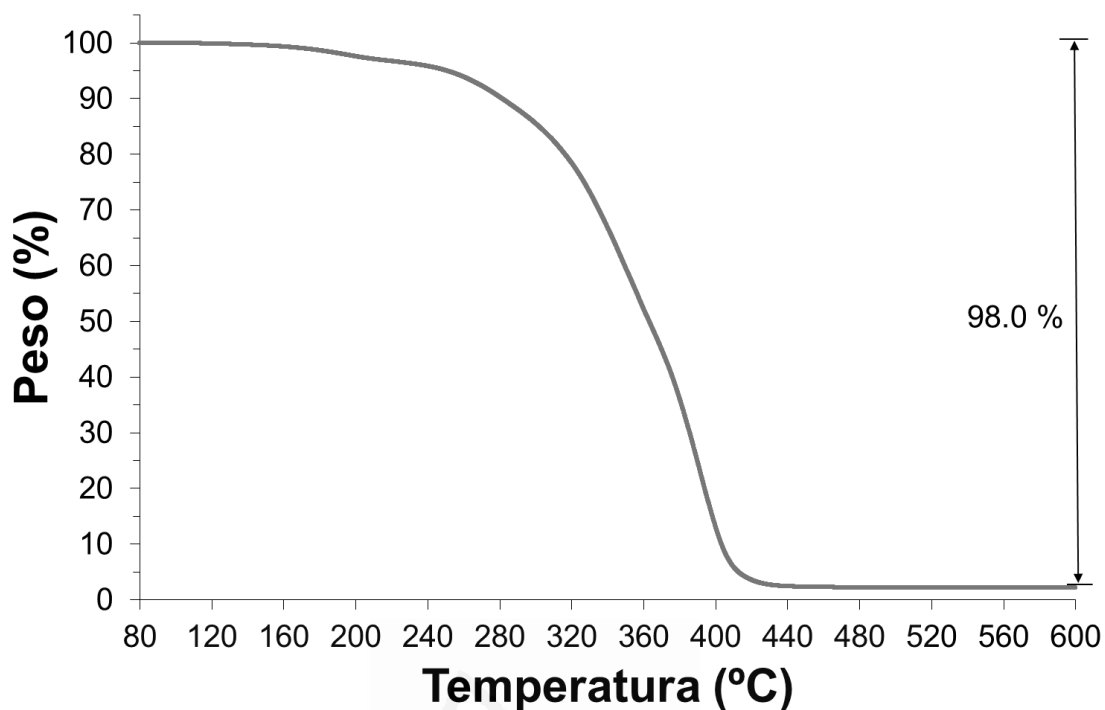


Figura B.2-23a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

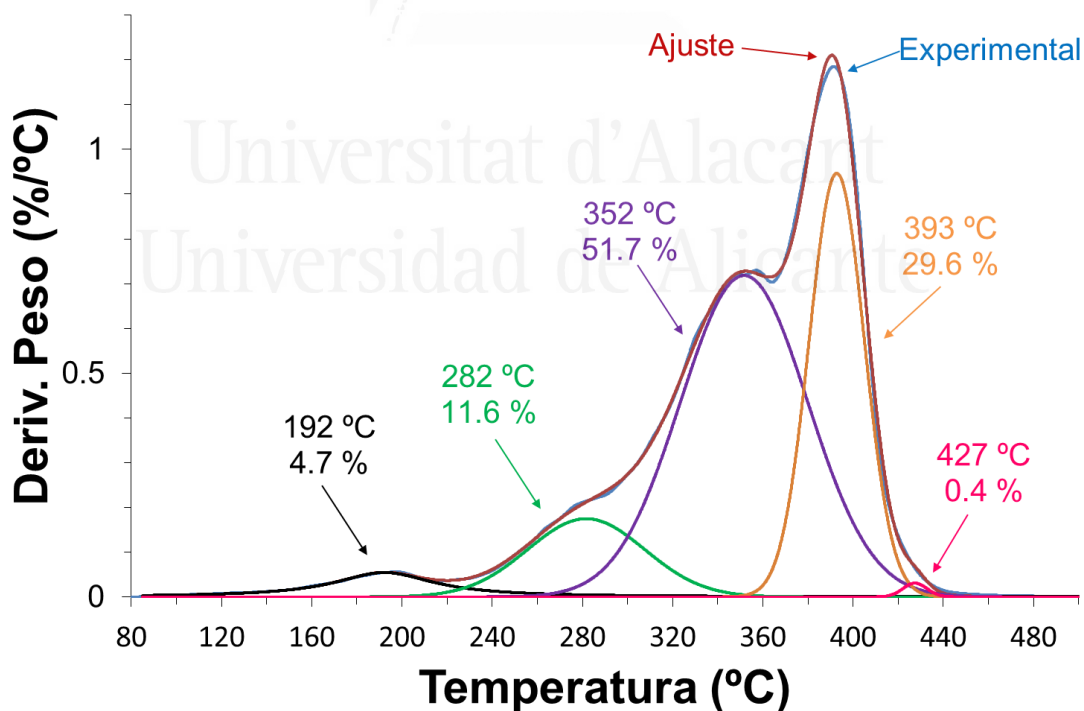


Figura B.2-23b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura a máxima velocidad de descomposición y el porcentaje en peso perdido.

Tabla B.2-11. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	192	4.7
2	282	11.6
3	352	51.7
4	393	29.6
5	427	0.4
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.7
Residuo	-	1.3

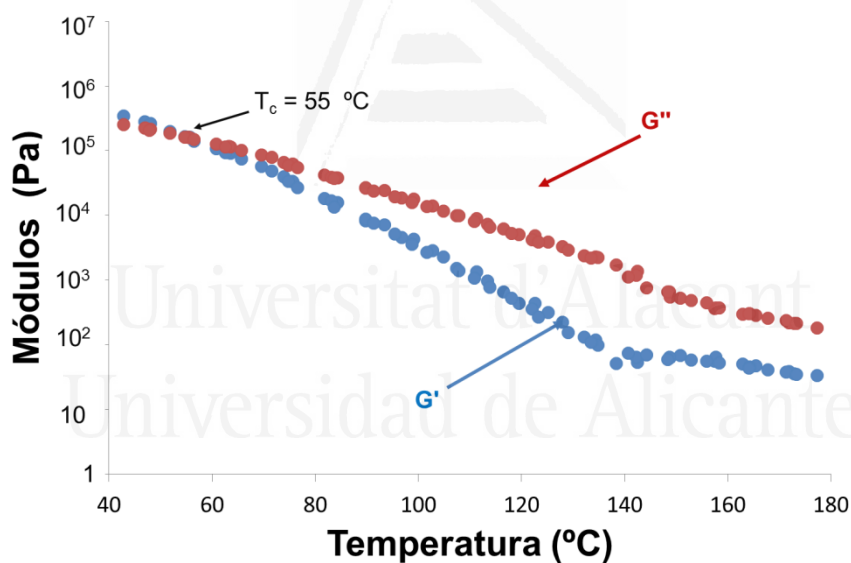


Figura B.2-24. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD3 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-12. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD3/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
10.4 ± 2.7	Sustrato

Poliuretano FFD4**Tabla B.2-13.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD4	40	39.2 ± 0.1

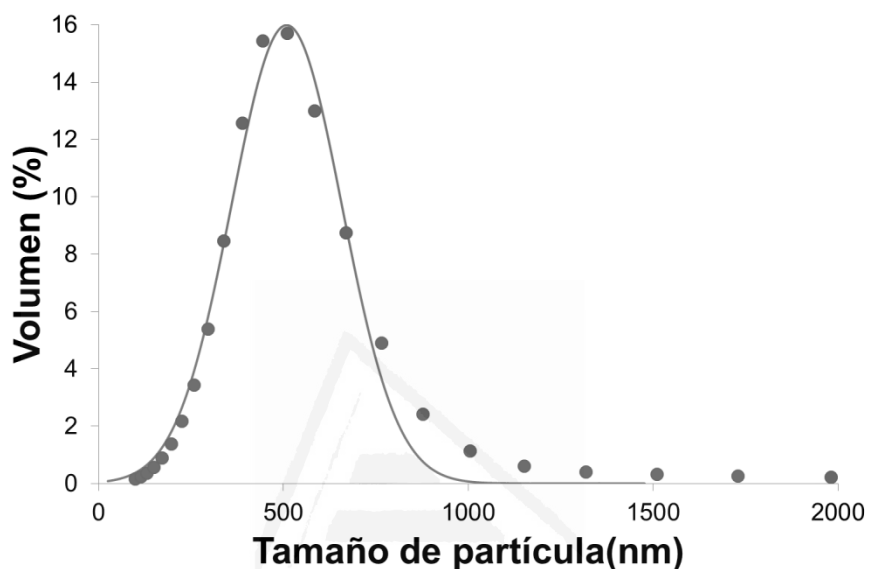
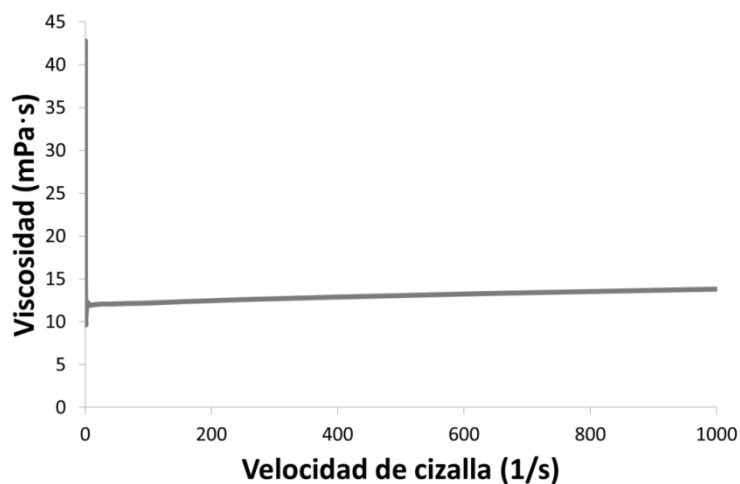
**Figura B.2-25.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD4 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 509 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; líneas ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.149$).**Figura B.2-26.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD4 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-14. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD4 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
Newtoniano	15	14

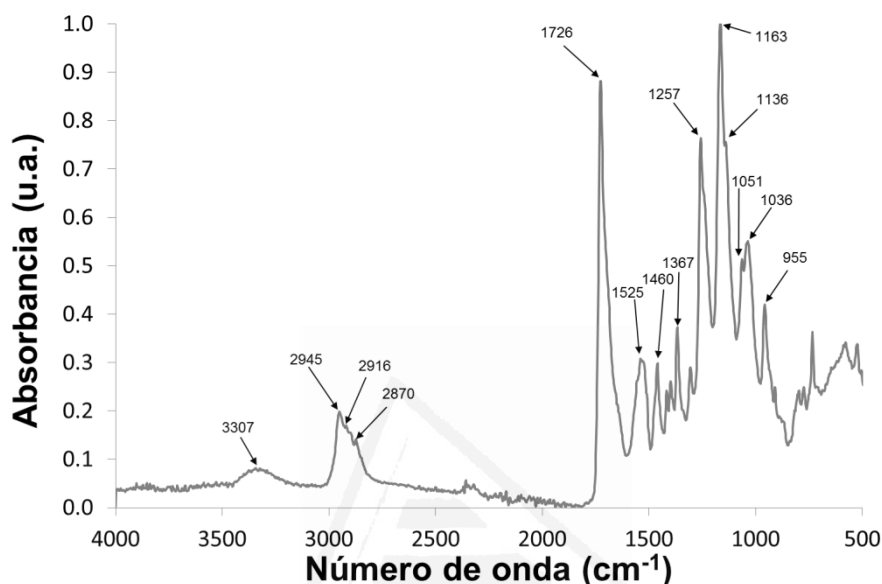


Figura B.2-27. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD4 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

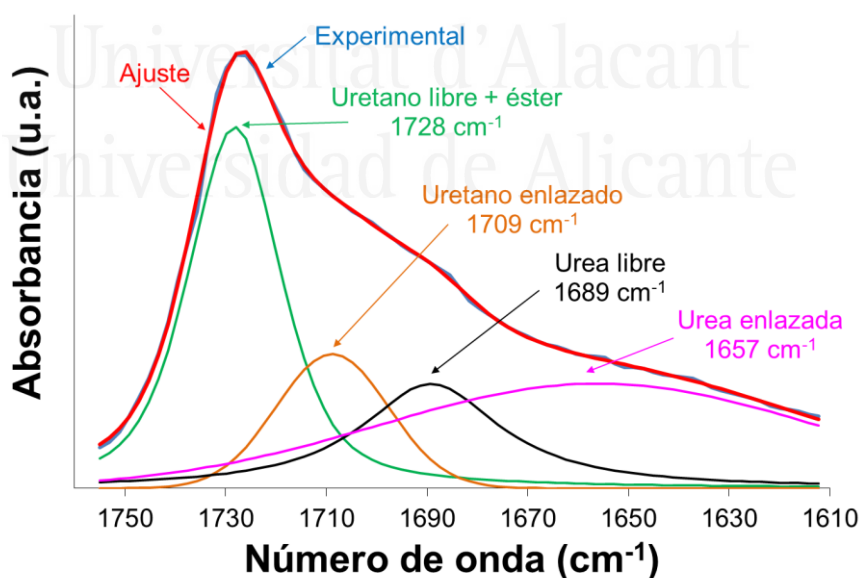


Figura B.2-28. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD4 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

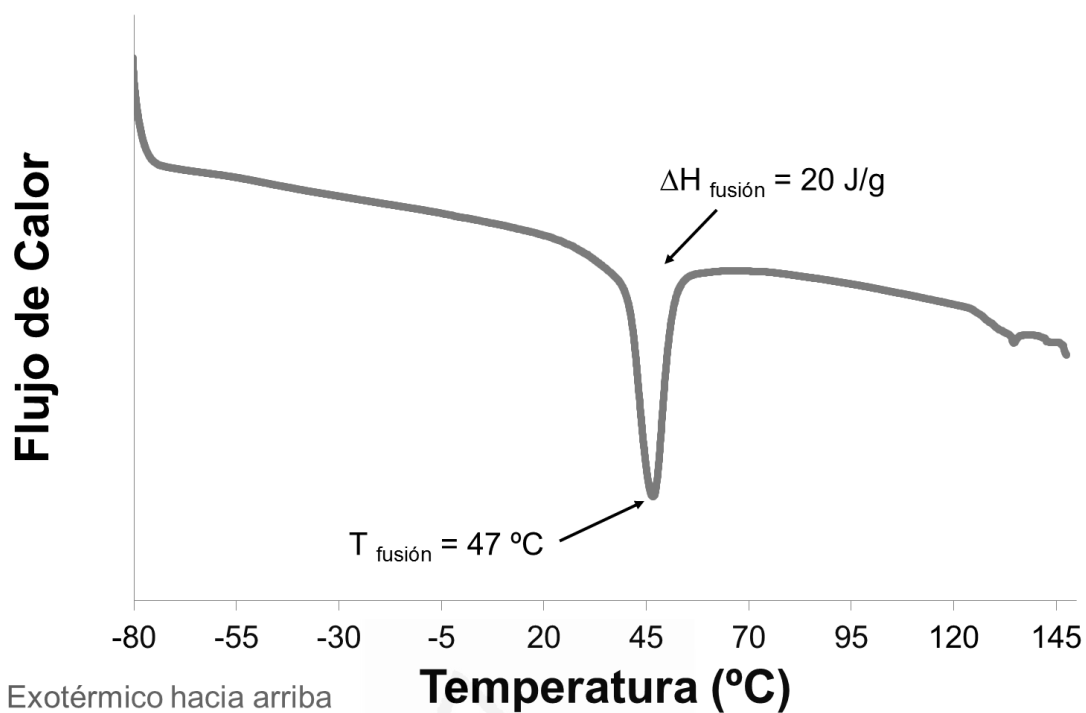


Figura B.2-29. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

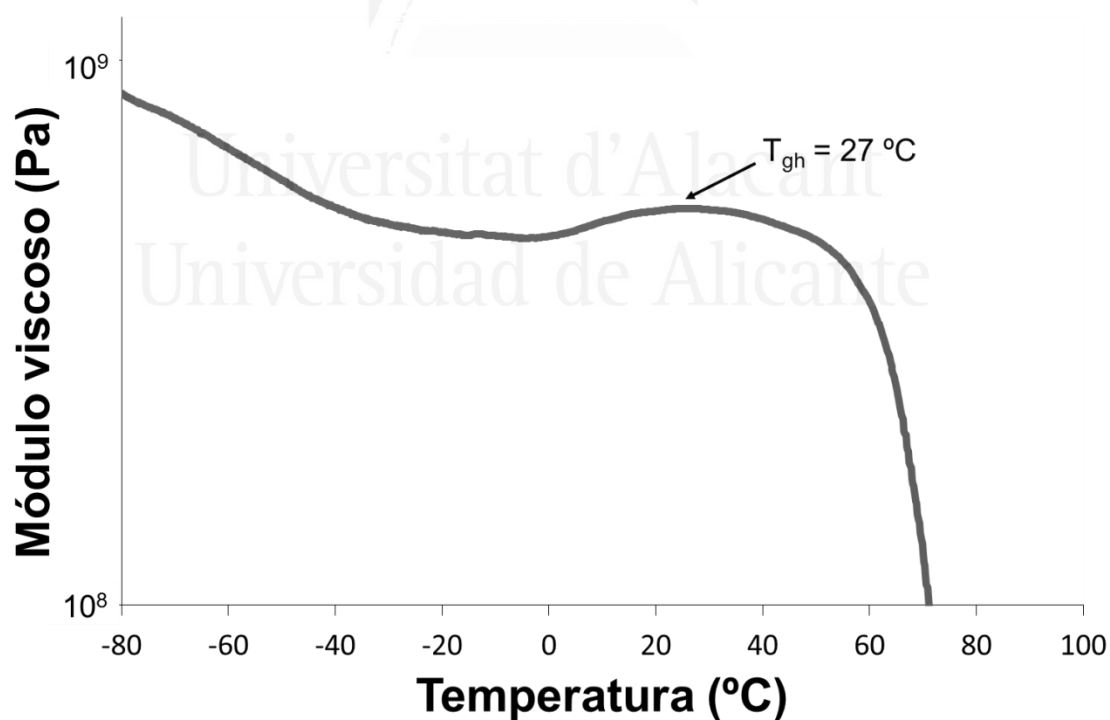


Figura B.2-30. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

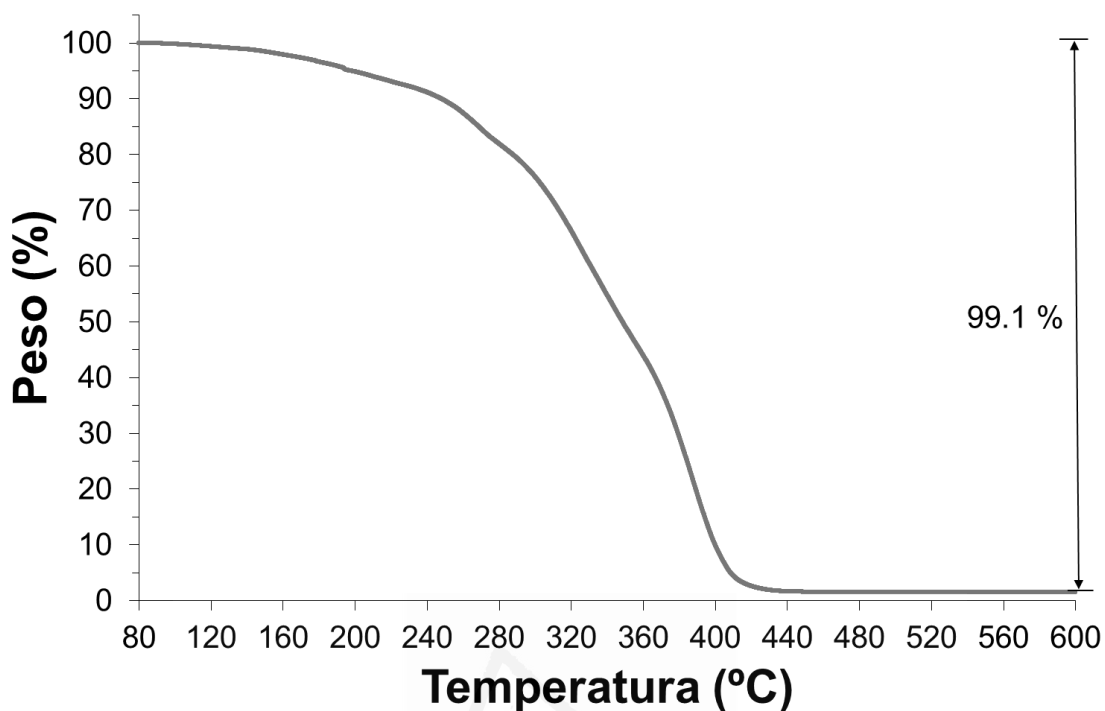


Figura B.2-31a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

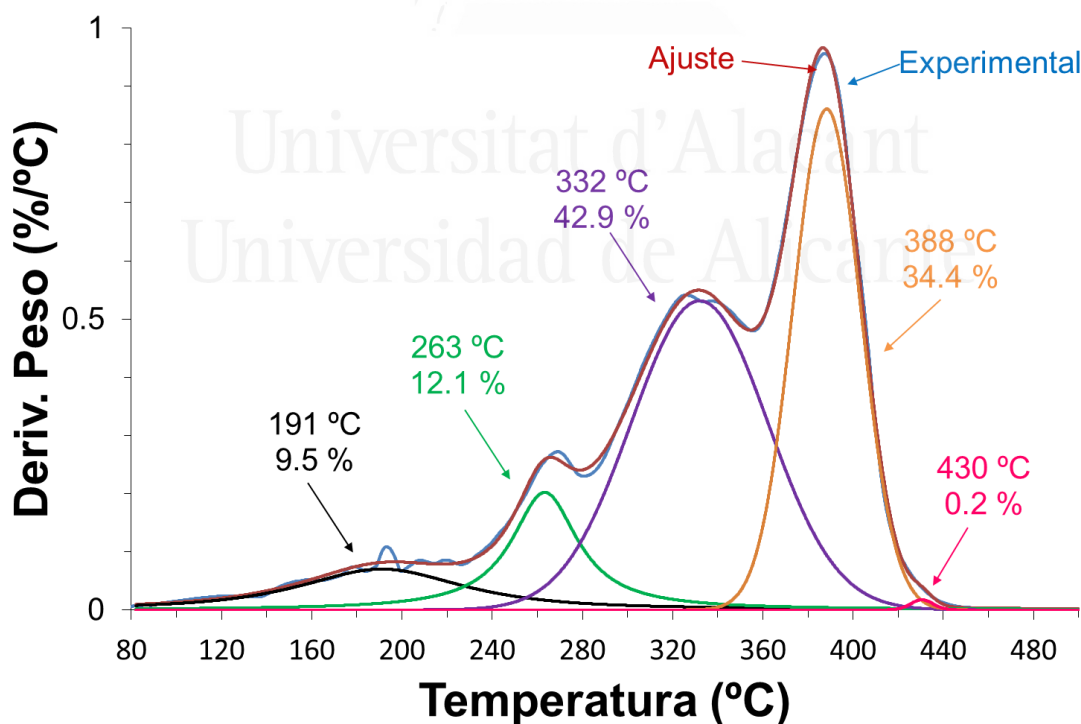


Figura B.2-31b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura demáxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-15. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	191	9.5
2	263	12.1
3	332	42.9
4	388	34.4
5	430	0.2
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.3
Residuo	-	0.6

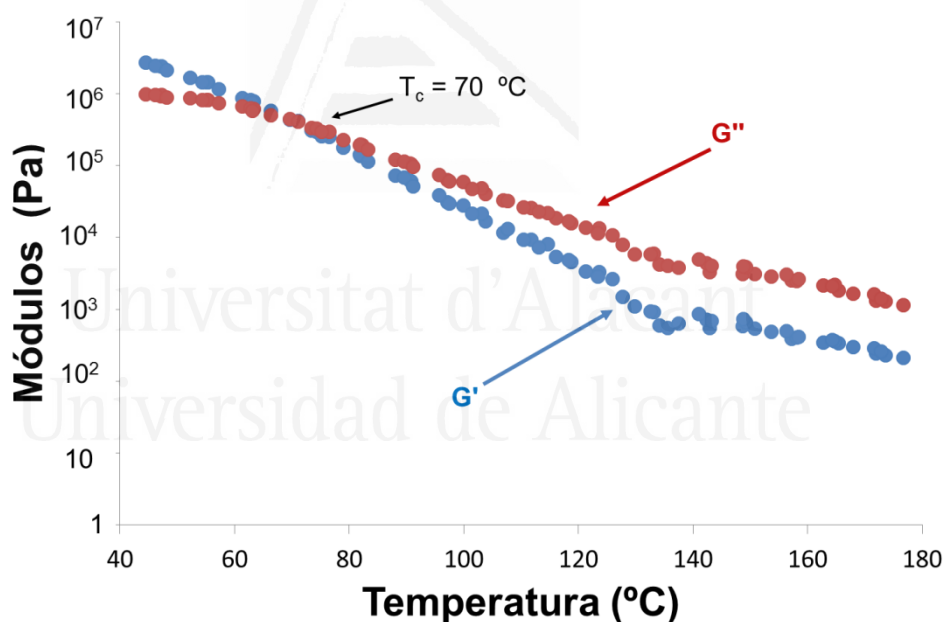


Figura B.2-32. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD4 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-16. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD4/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
1.3 ± 0.3	Cohesión del adhesivo

Poliuretano FFD5**Tabla B.2-17.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD5	40	39.4 ± 0.1

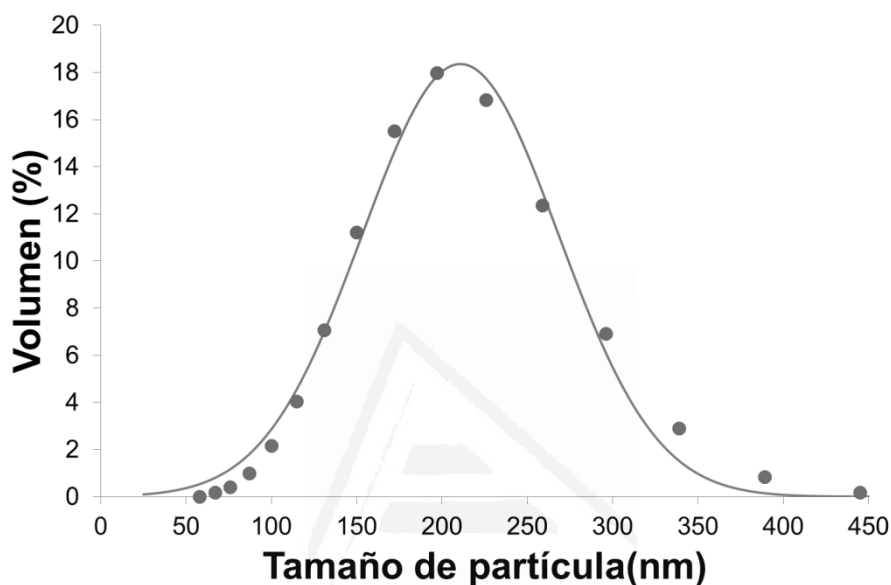
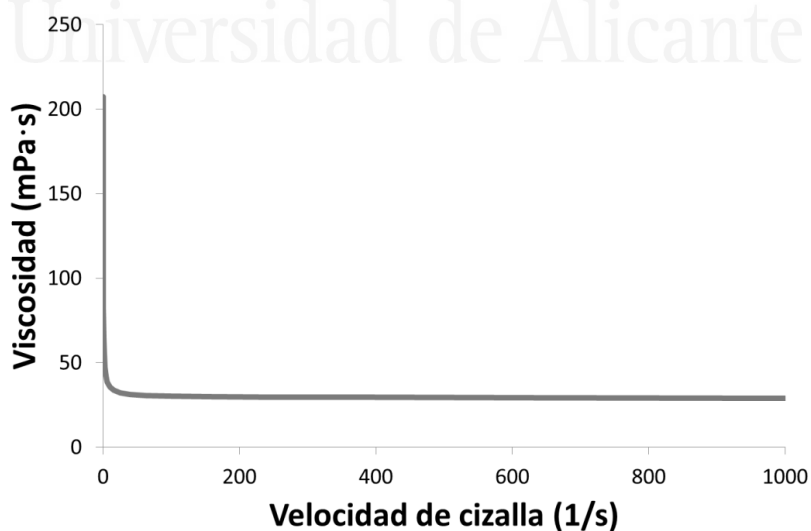
**Figura B.2-33.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD5 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 211 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.057$).**Figura B.2-34.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD5 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-18. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD5 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	64	29

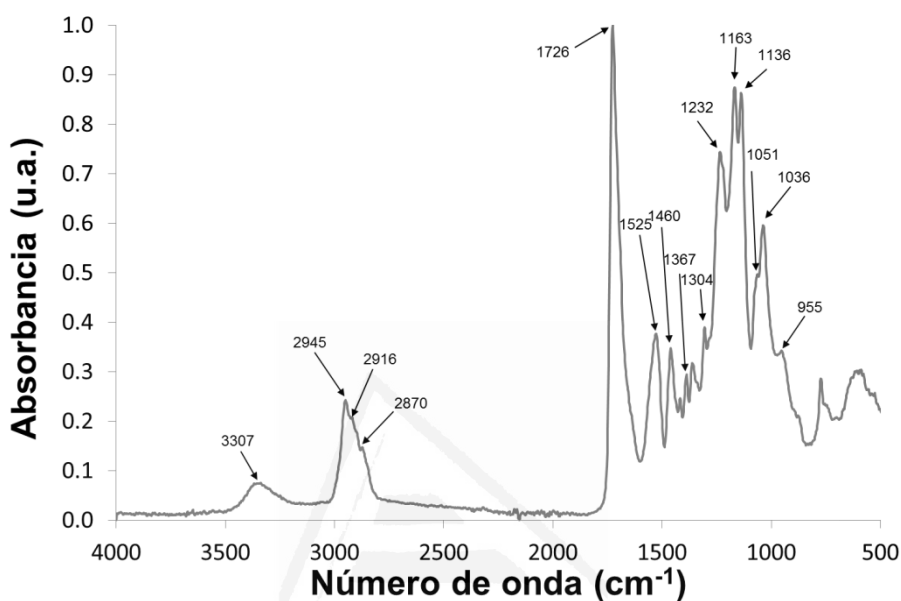


Figura B.2-35. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD5 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

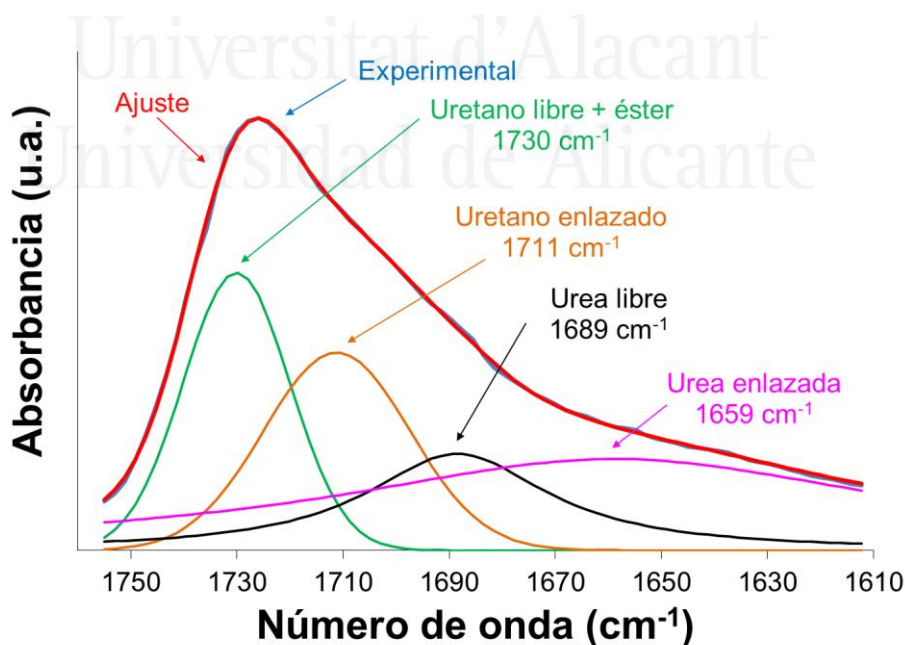


Figura B.2-36. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD5 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

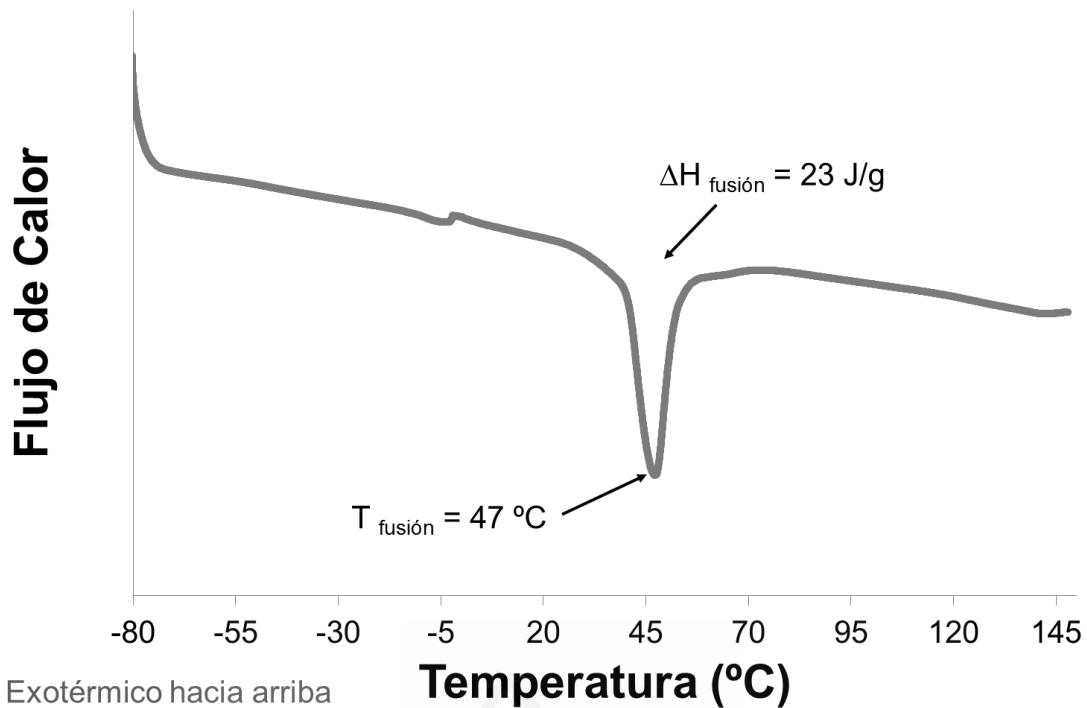


Figura B.2-37. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

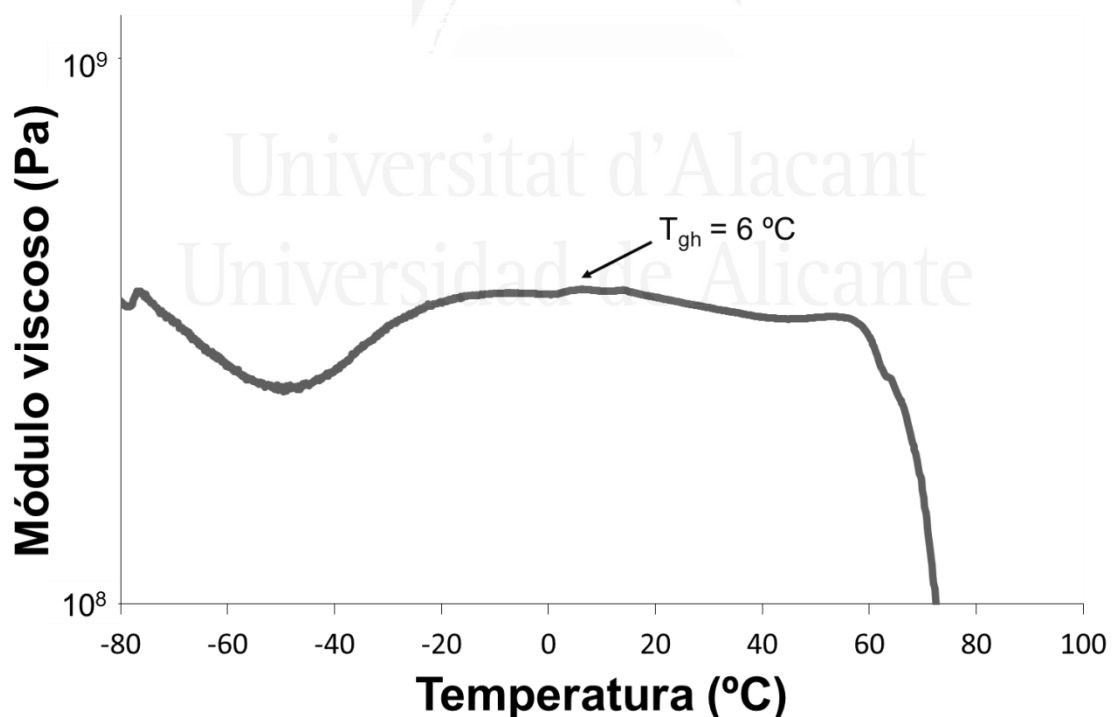


Figura B.2-38. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

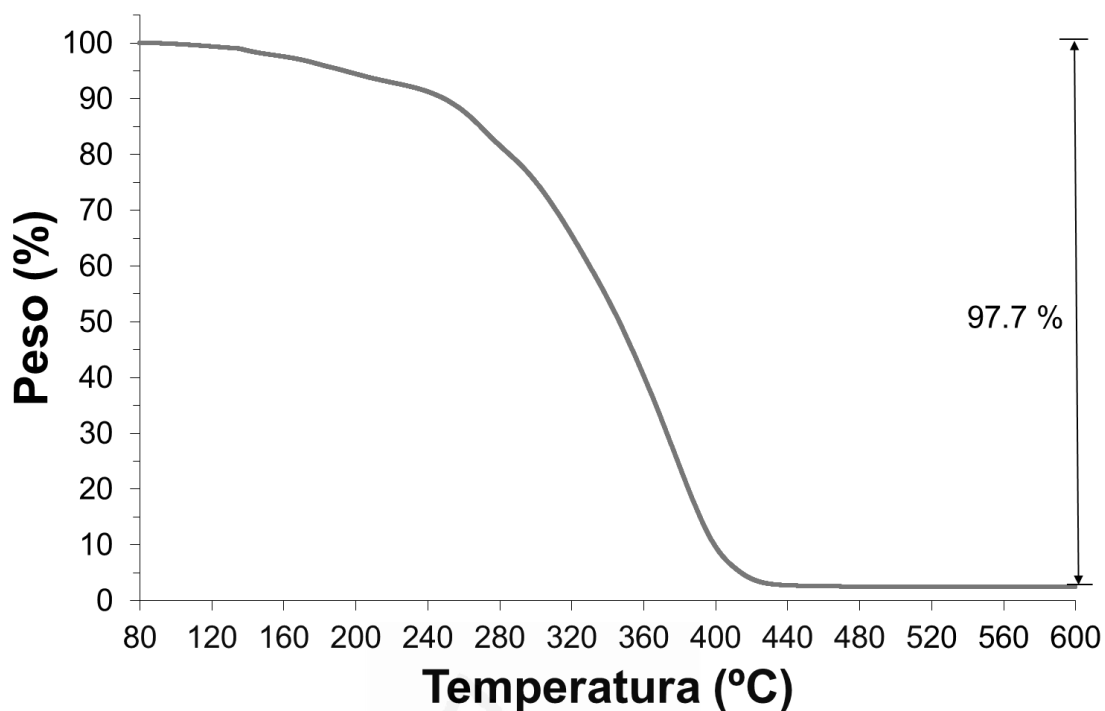


Figura B.2-39a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

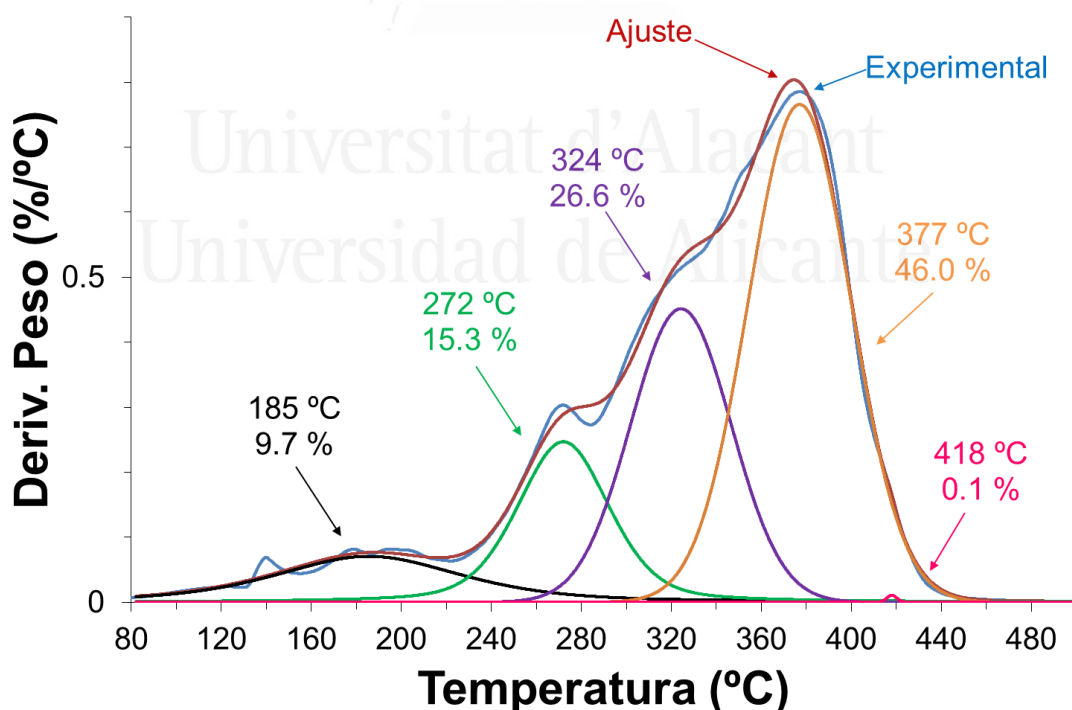


Figura B.2-39b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-19. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	185	9.7
2	272	15.3
3	324	26.6
4	377	46.0
5	418	0.1
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.9
Residuo	-	1.4

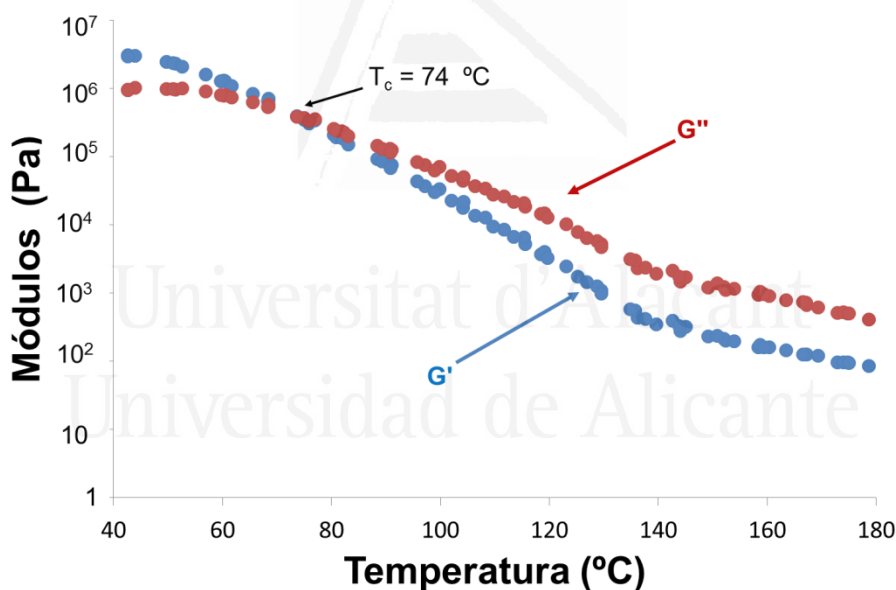


Figura B.2-40. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD5 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-20. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD5/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
5.7 ± 0.5	Cohesión del sustrato

Poliuretano FFD6

Tabla B.2-21. Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD6	40	39.6 ± 0.3

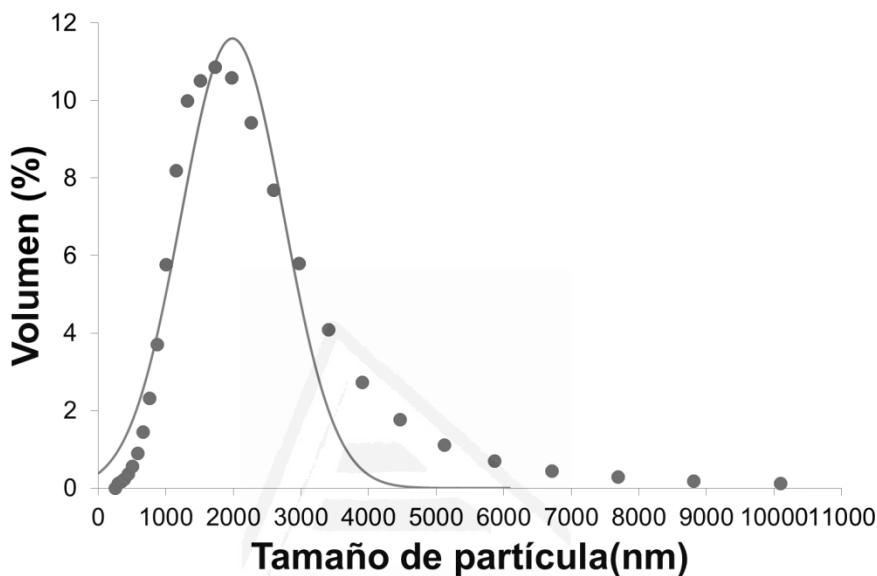


Figura B.2-41. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD6 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 1987 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.759$).



Figura B.2-42. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD6 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-22. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD6 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	2652	887

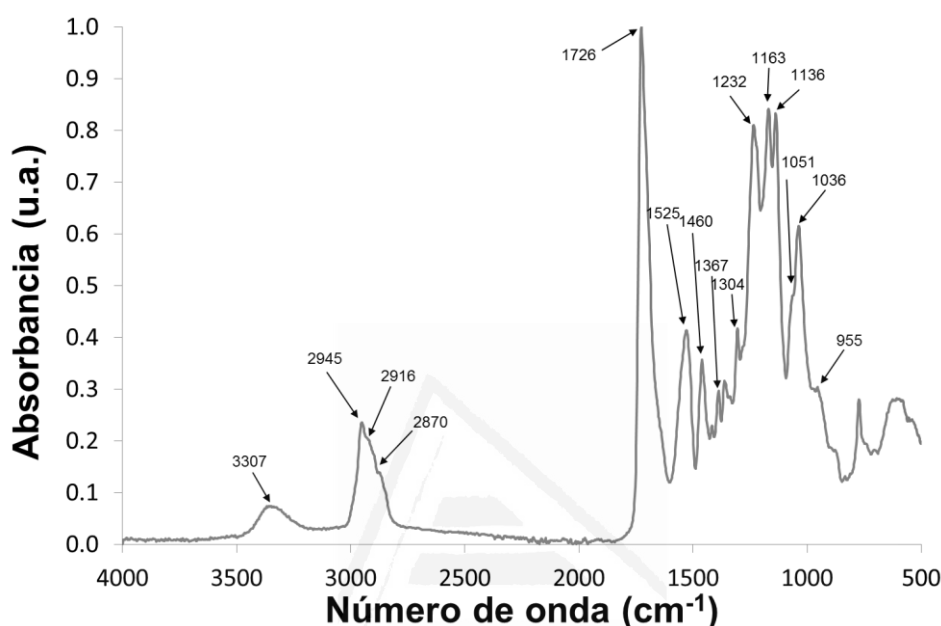


Figura B.2-43. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD6 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

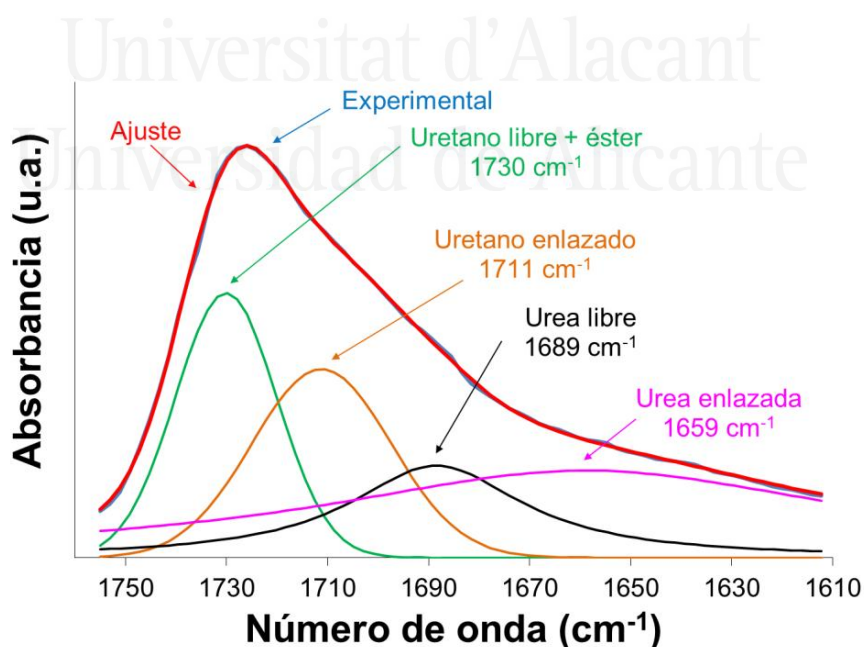


Figura B.2-44. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD6 en el rango 1610 - 1760 cm⁻¹. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

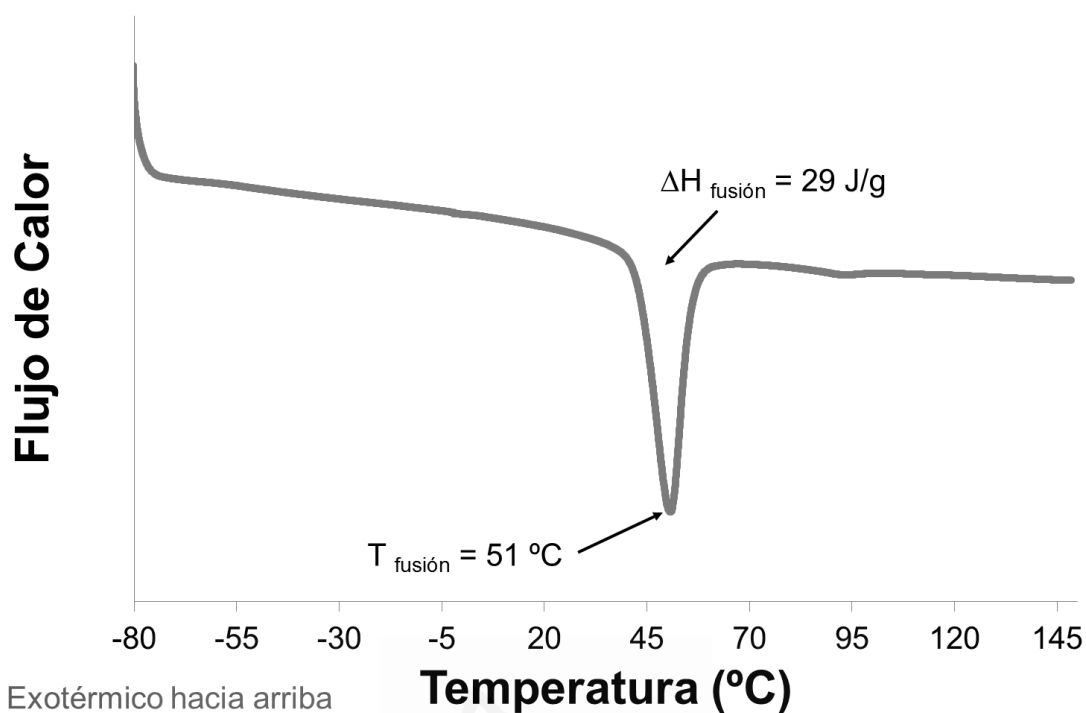


Figura B.2-45. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

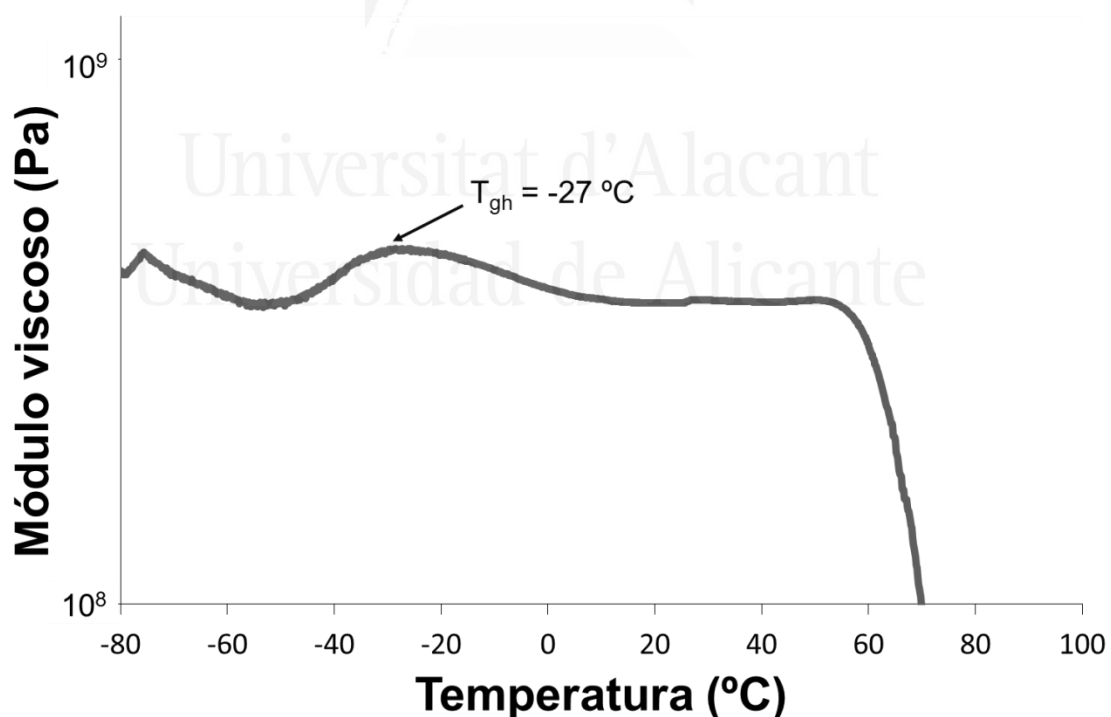


Figura B.2-46. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

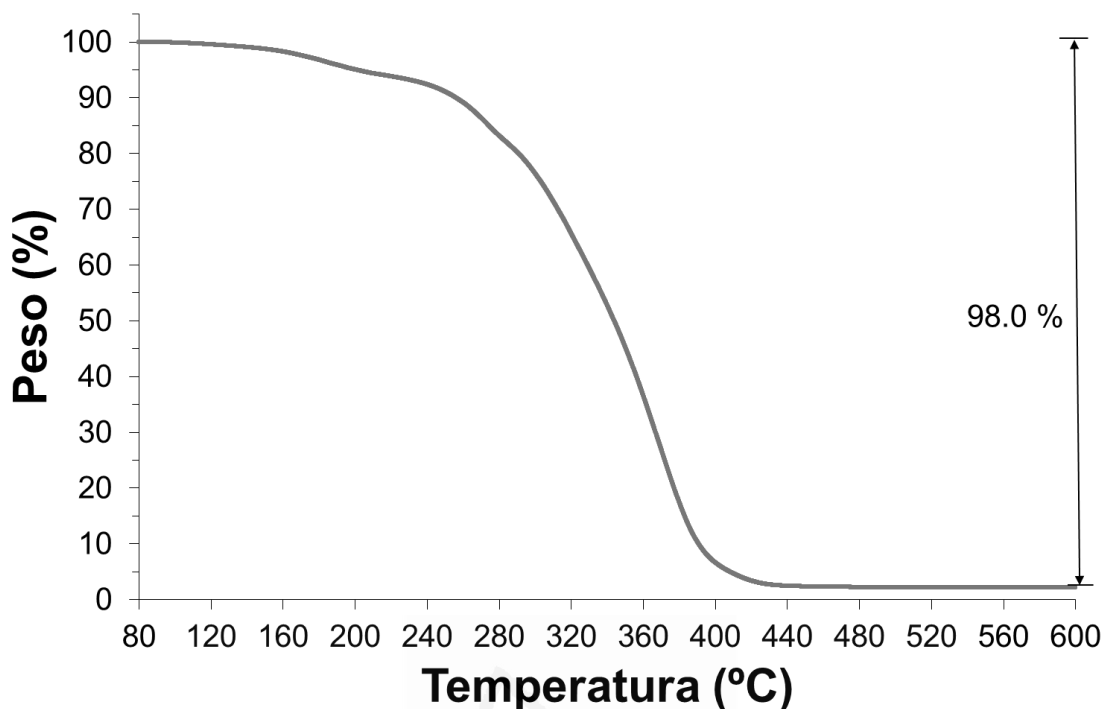


Figura B.2-47a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

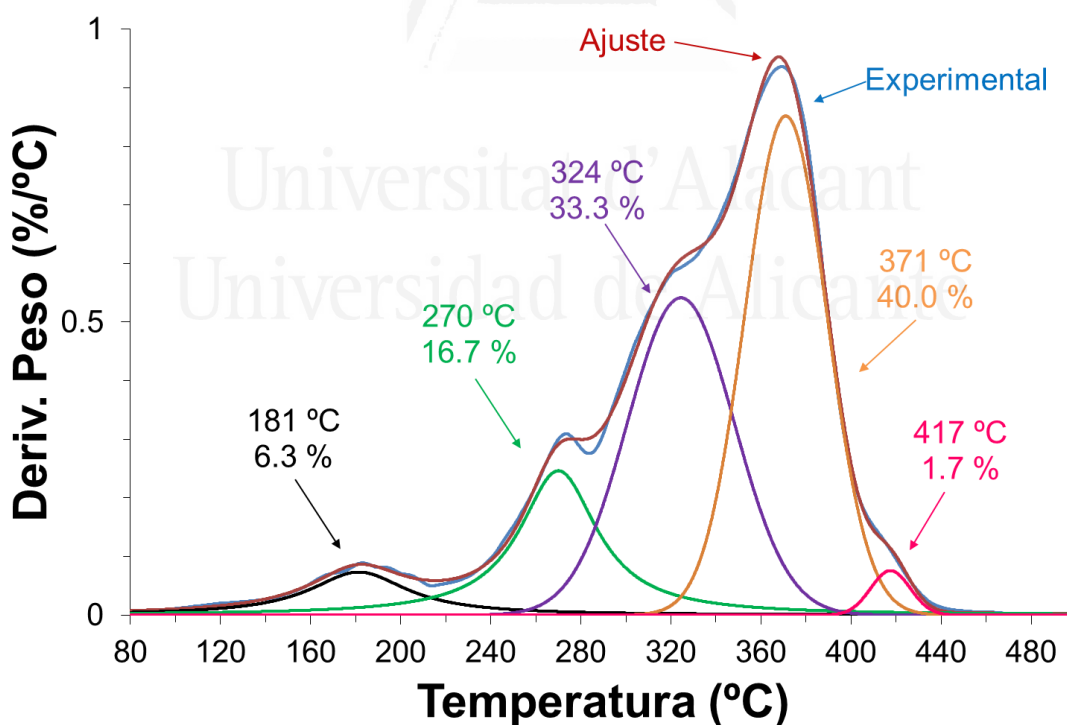


Figura B.2-47b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-23. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	181	6.3
2	270	16.7
3	324	33.3
4	371	40.0
5	417	1.7
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.8
Residuo	-	1.2

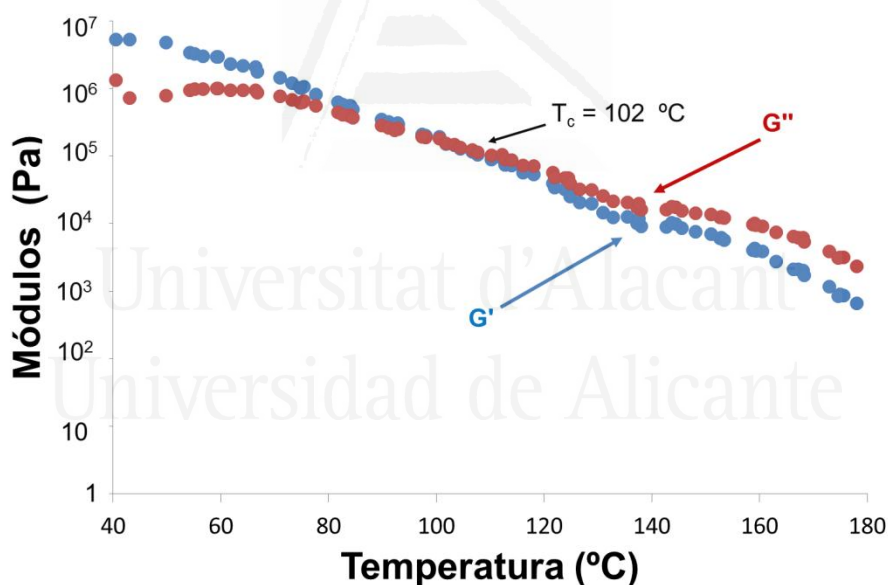


Figura B.2-48. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD6 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-24. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD6/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
2.0 \pm 0.2	Cohesión del Adhesivo

Poliuretano FFD7**Tabla B.2-25.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD7	40	16.7 ± 0.1
FFD7 (diluida)	--	10.8 ± 0.1

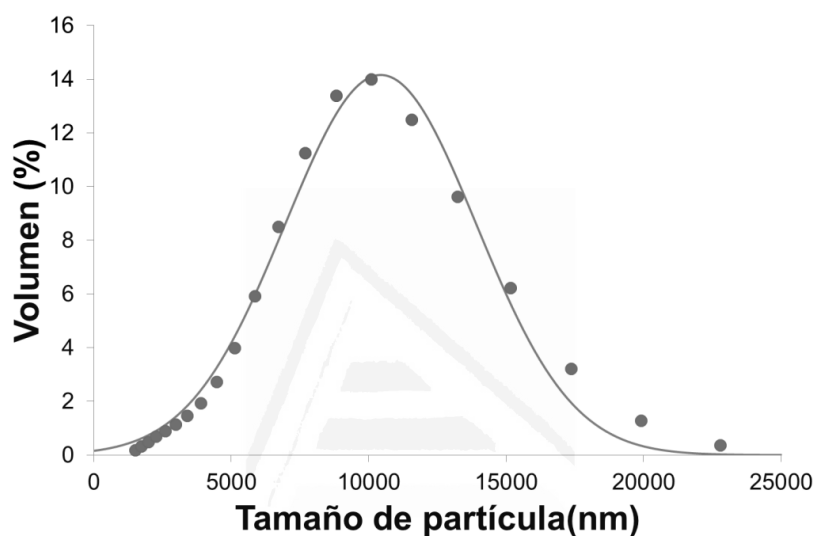
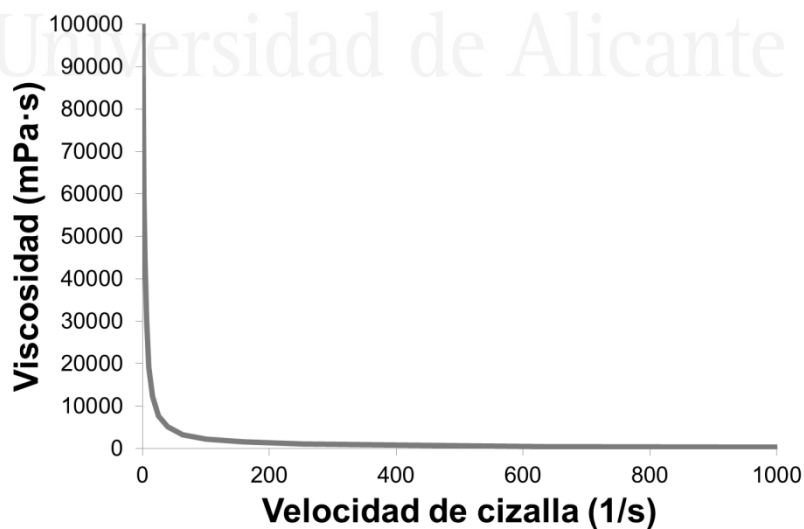
**Figura B.2-49.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD7 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 10435 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=3.480$).**Figura B.2-50.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD7 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-26. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD7 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (400 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	104288	802

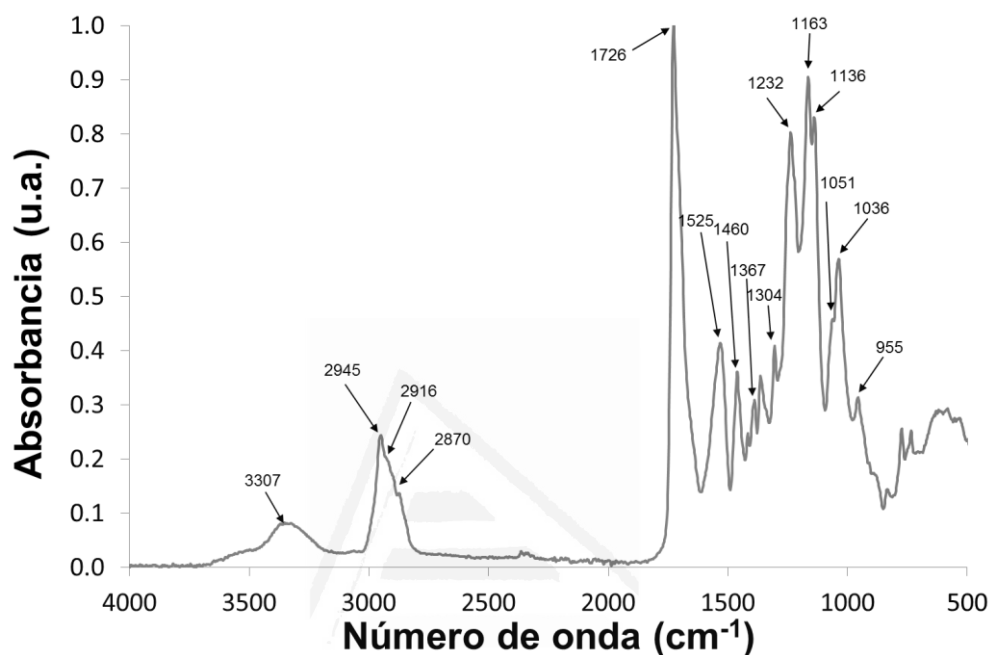


Figura B.2-51. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD7 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

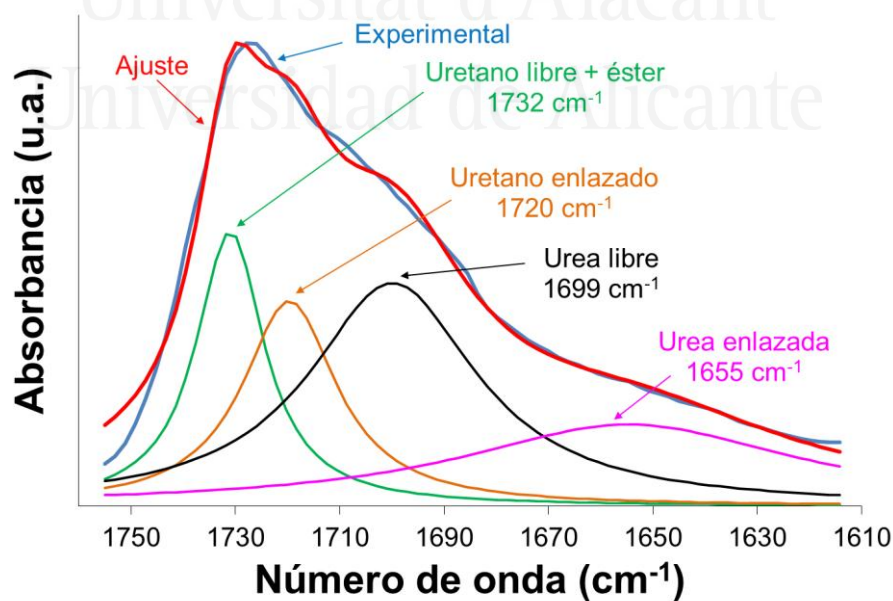


Figura B.2-52. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD7 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

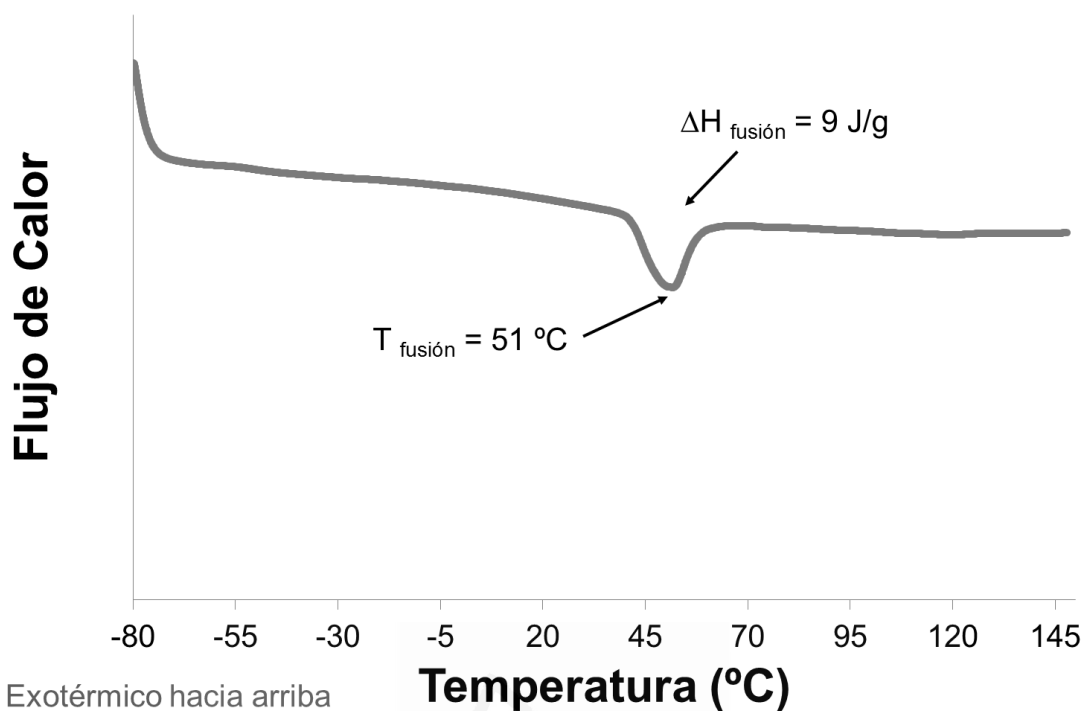


Figura B.2-53. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

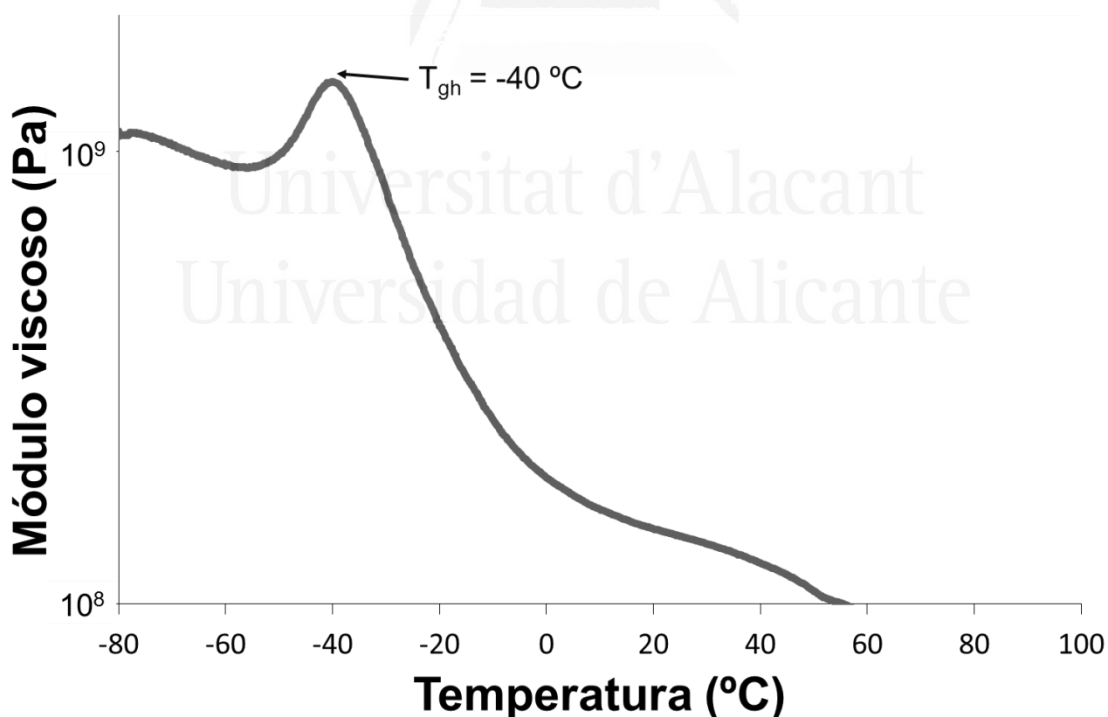


Figura B.2-54. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

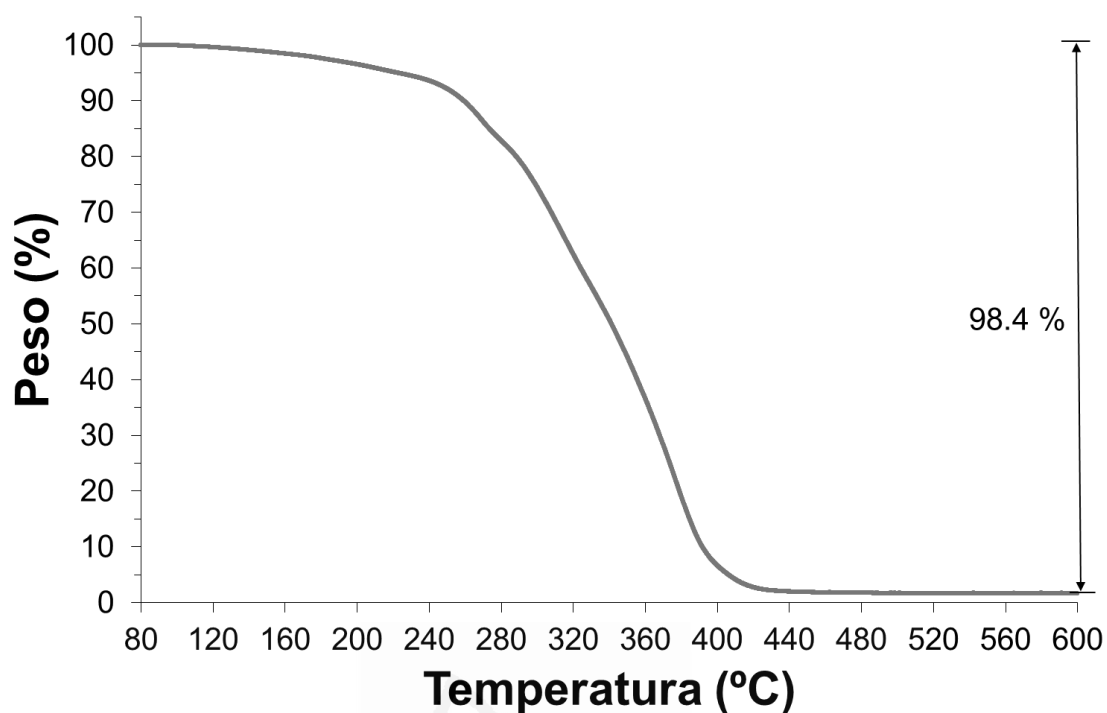


Figura B.2-55a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

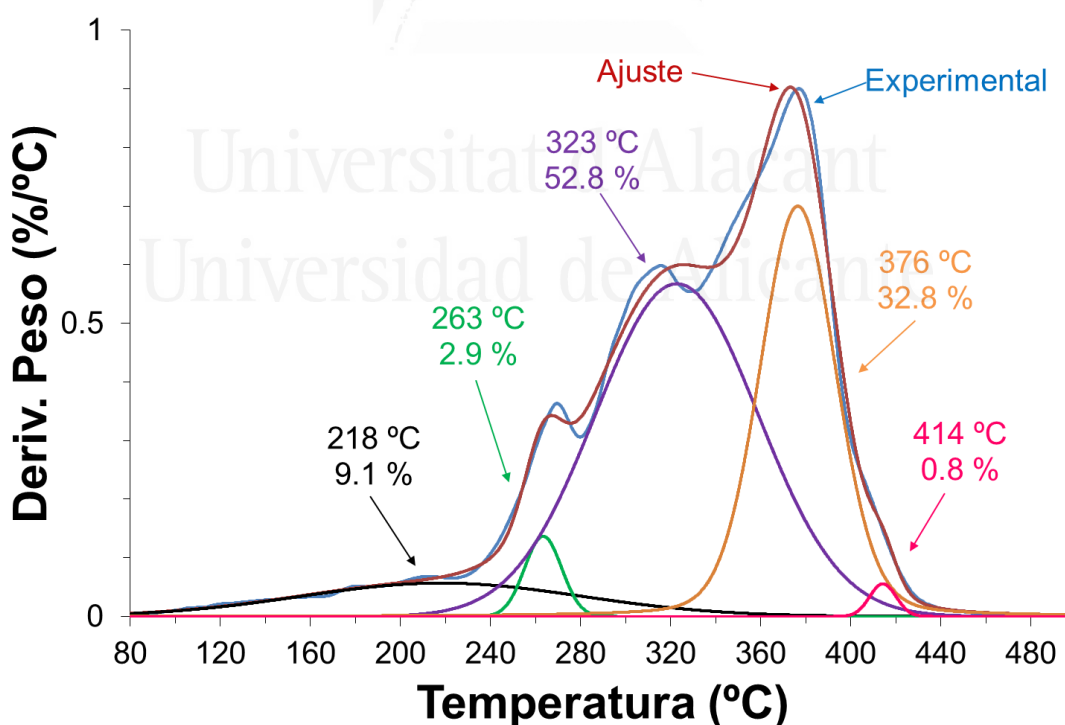


Figura B.2-55b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-27. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	218	9.1
2	263	2.9
3	323	52.8
4	376	32.8
5	414	0.8
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.9
Residuo	-	0.7

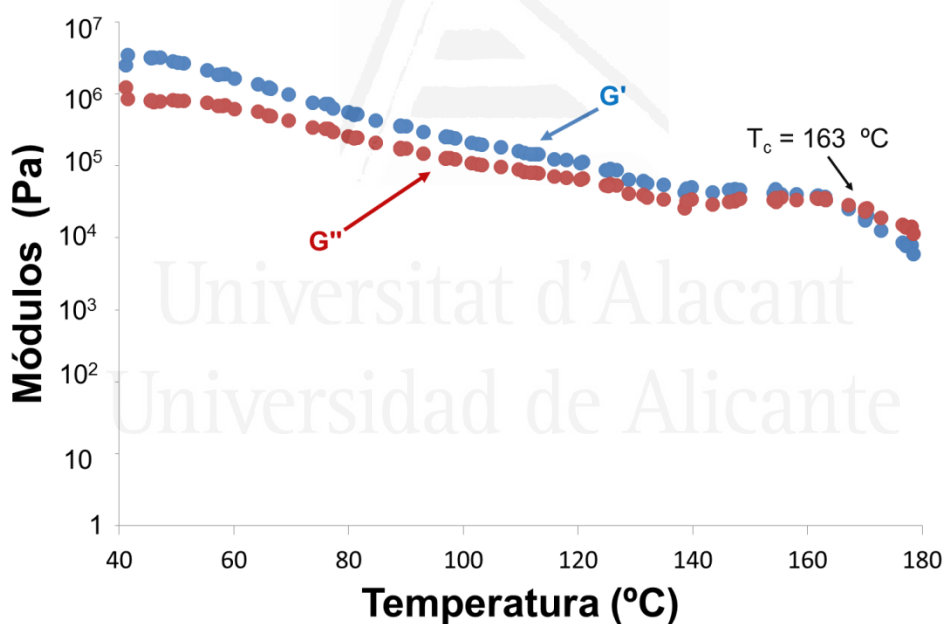


Figura B.2-56. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD7 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-28. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD7/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
3.9 ± 0.5	Cohesión del adhesivo

Poliuretano FFD8

Tabla B.2-29. Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD8	40	39.7 ± 0.4

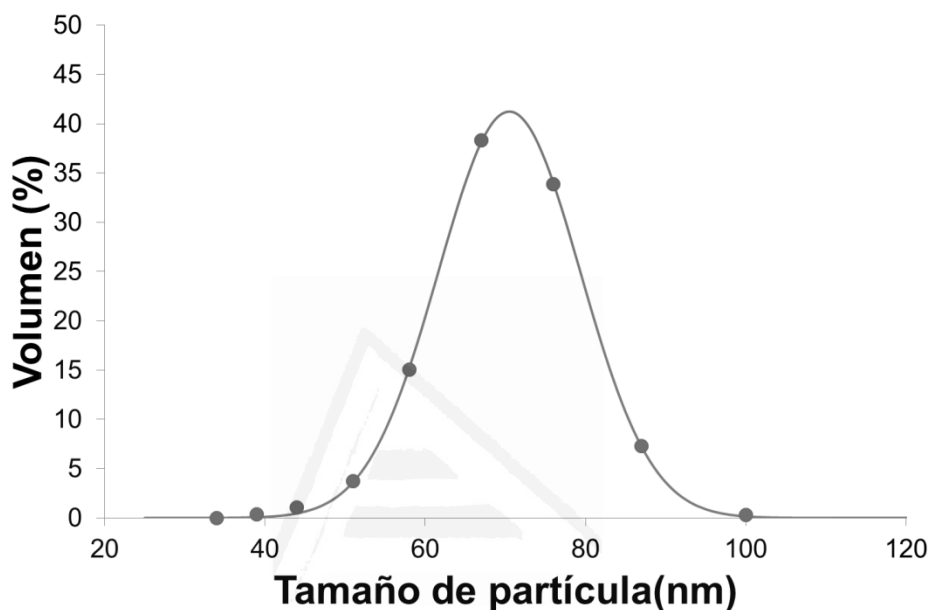


Figura B.2-57. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD8 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 70 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.009$).

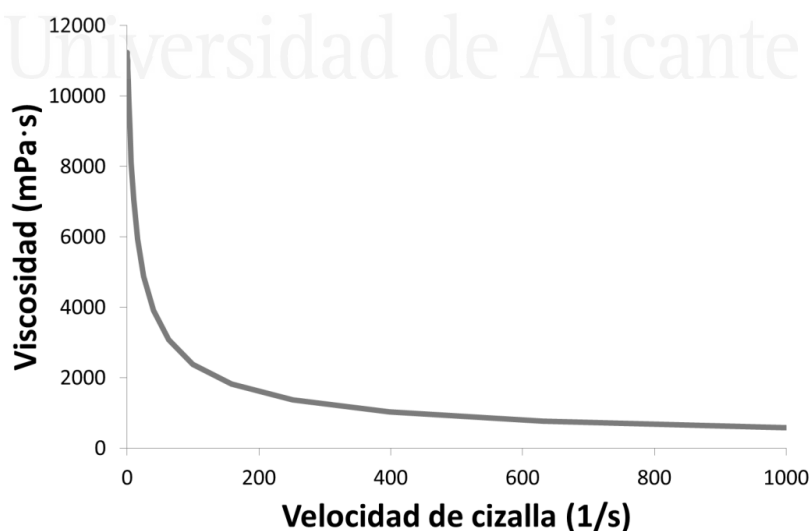


Figura B.2-58. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD8 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-30. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD8 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	10760	577

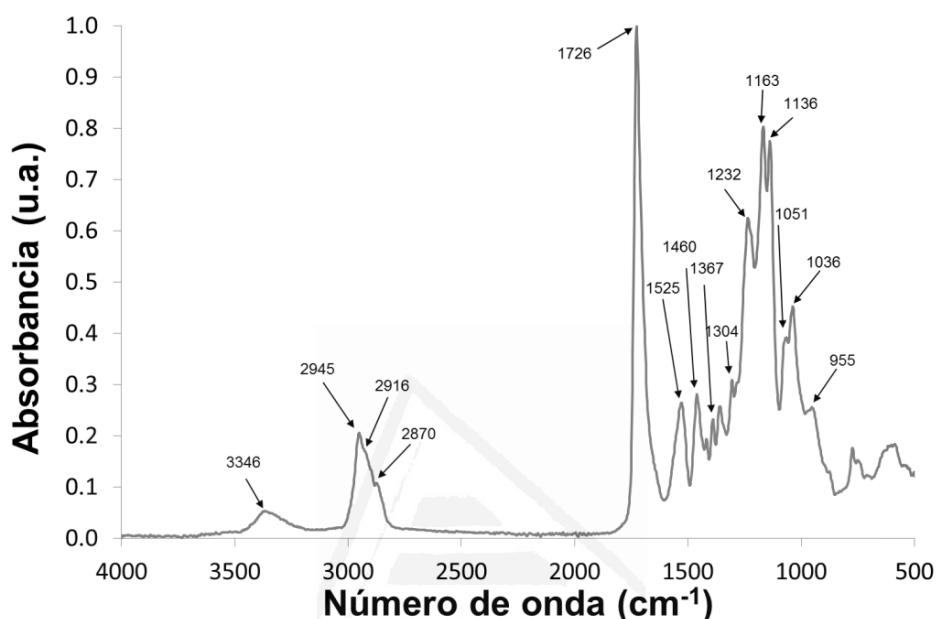


Figura B.2-59. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD8 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

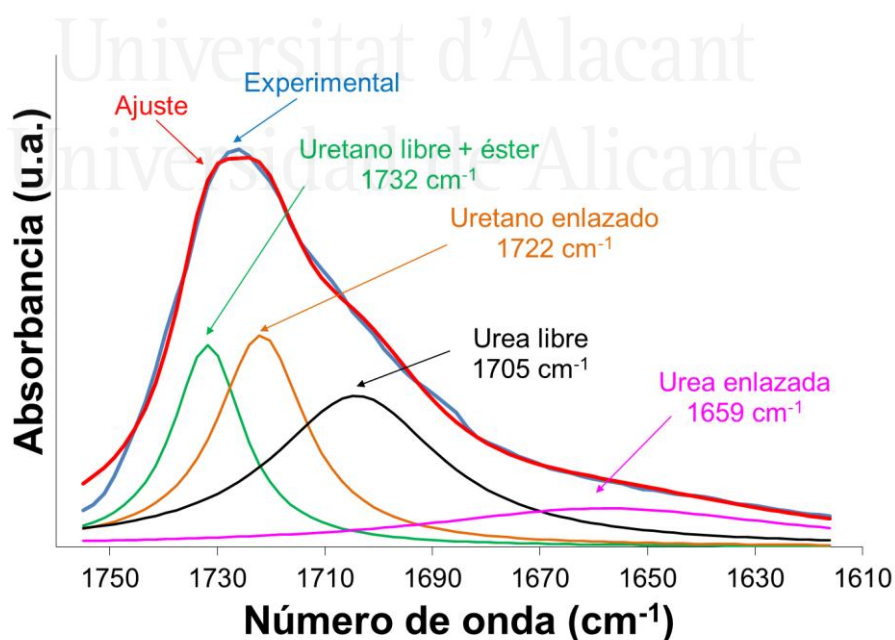


Figura B.2-60. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD8 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

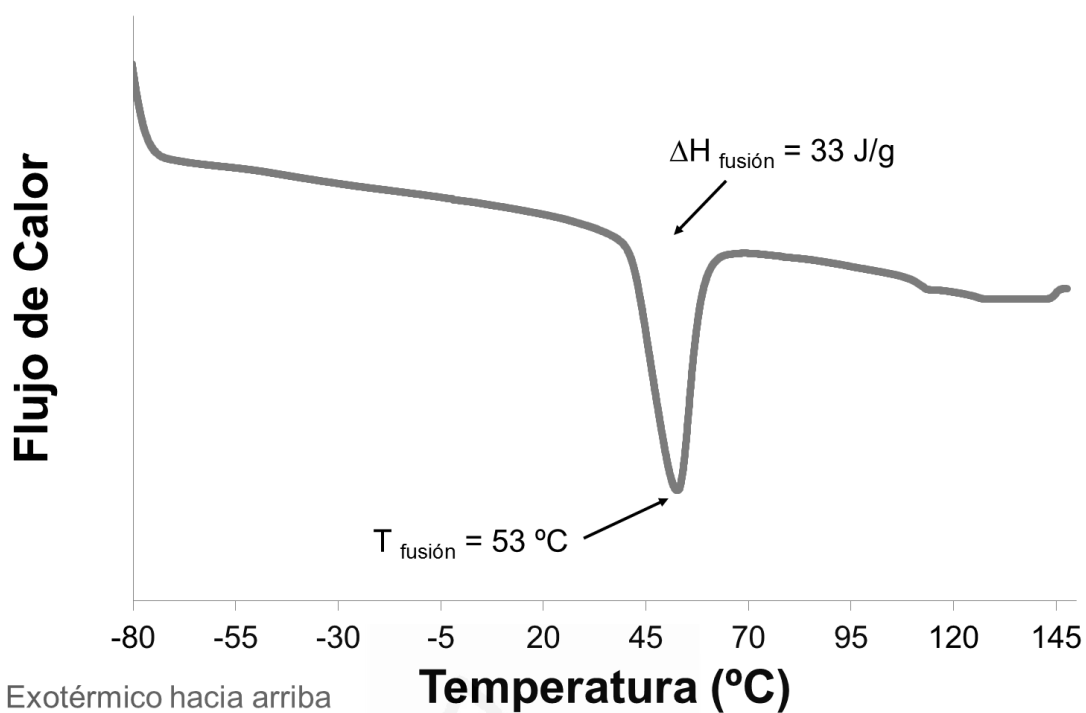


Figura B.2-61. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

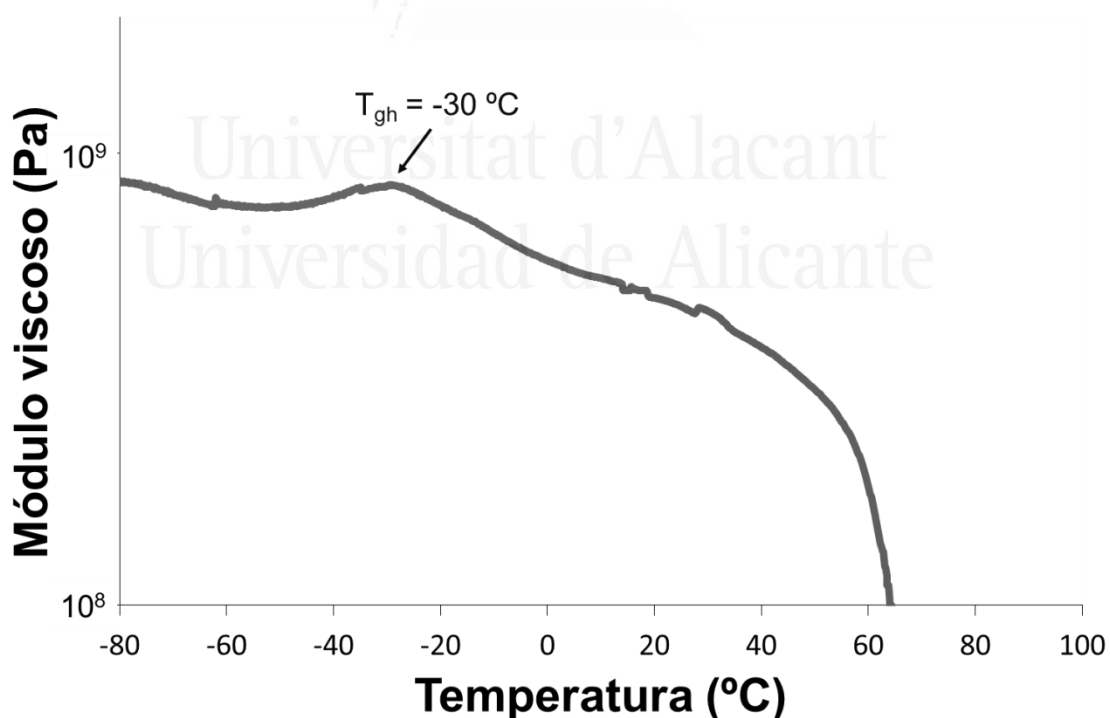


Figura B.2-62. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

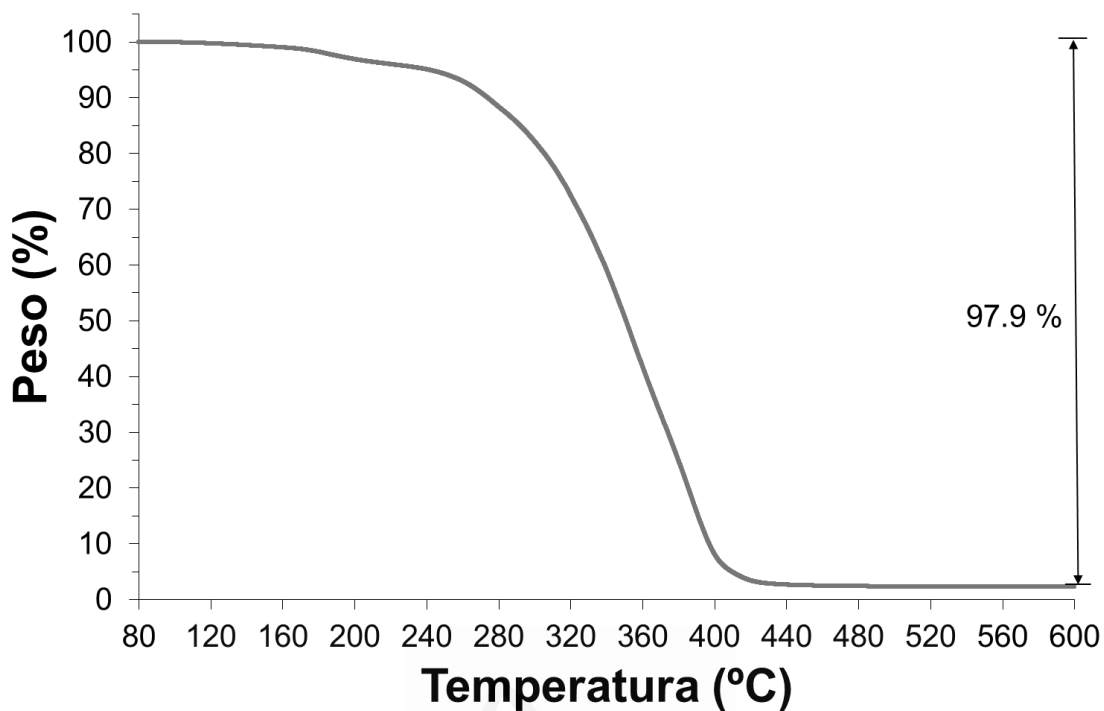


Figura B.2-63a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

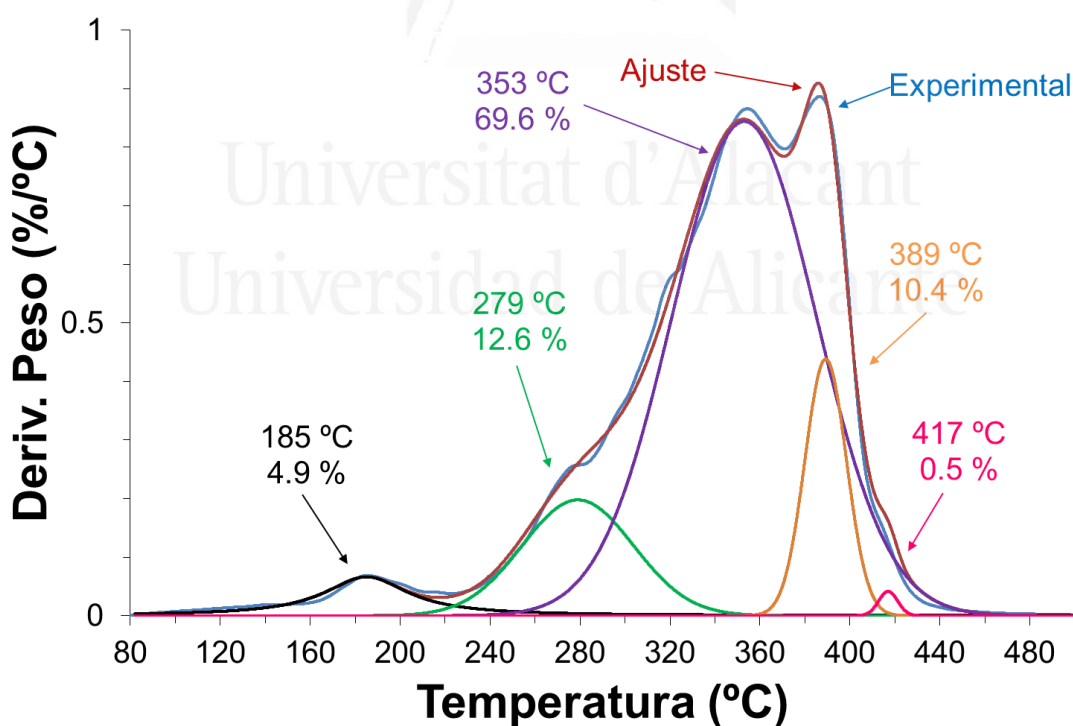


Figura B.2-63b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-31. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	185	4.9
2	279	12.6
3	353	69.6
4	389	10.4
5	417	0.5
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.9
Residuo	-	1.2

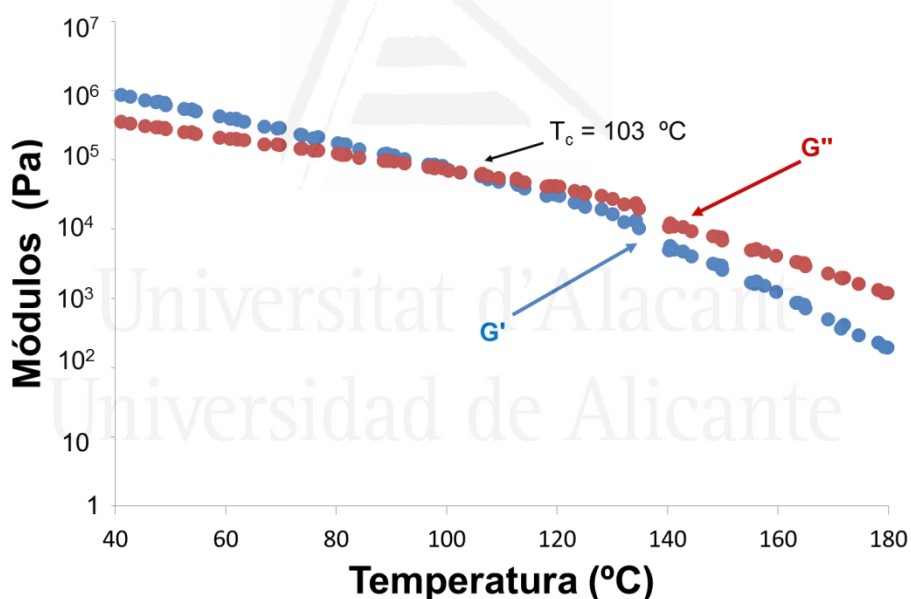


Figura B.2-64. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD8 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-32. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD8/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
6.8 ± 1.7	Cohesión del sustrato

Poliuretano FFD9**Tabla B.2-33.** Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD9	40	38.9 ± 0.1

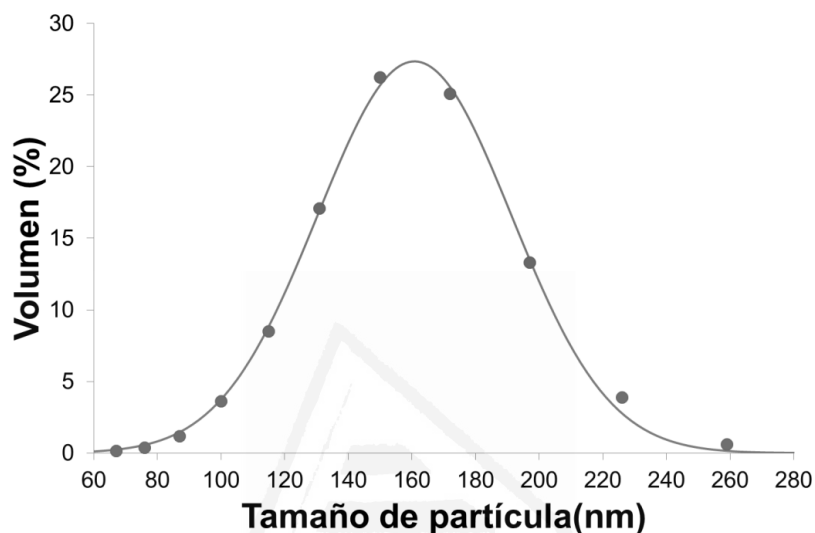
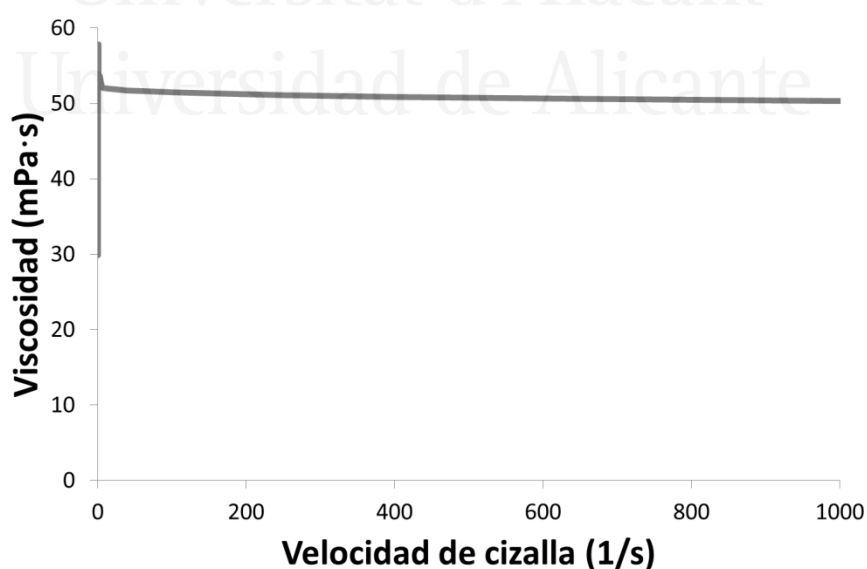
**Figura B.2-65.** Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD9 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 161 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.030$).**Figura B.2-66.** Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD9 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-34. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD9 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
Newtoniano	58	50

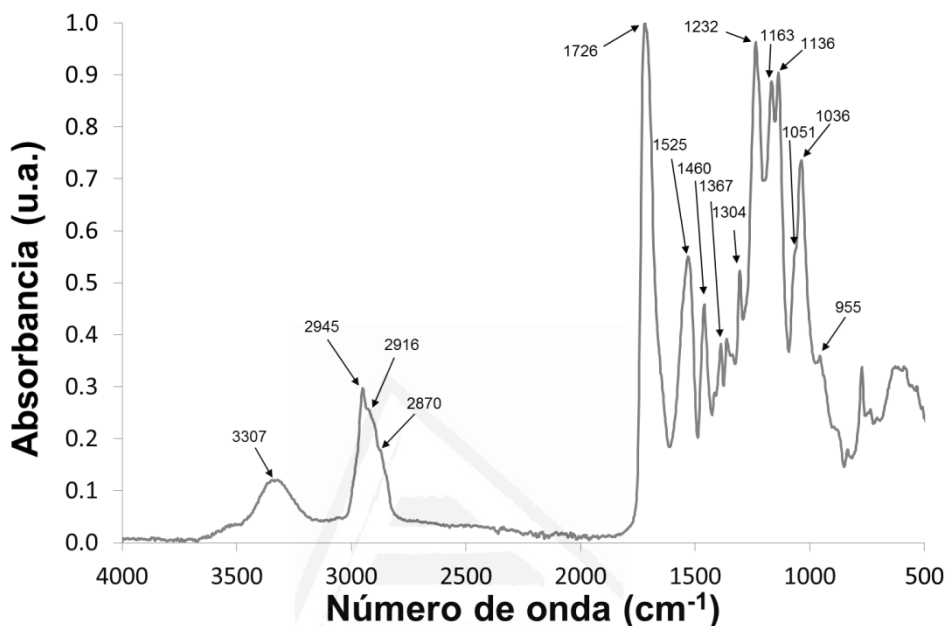


Figura B.2-67. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD9 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

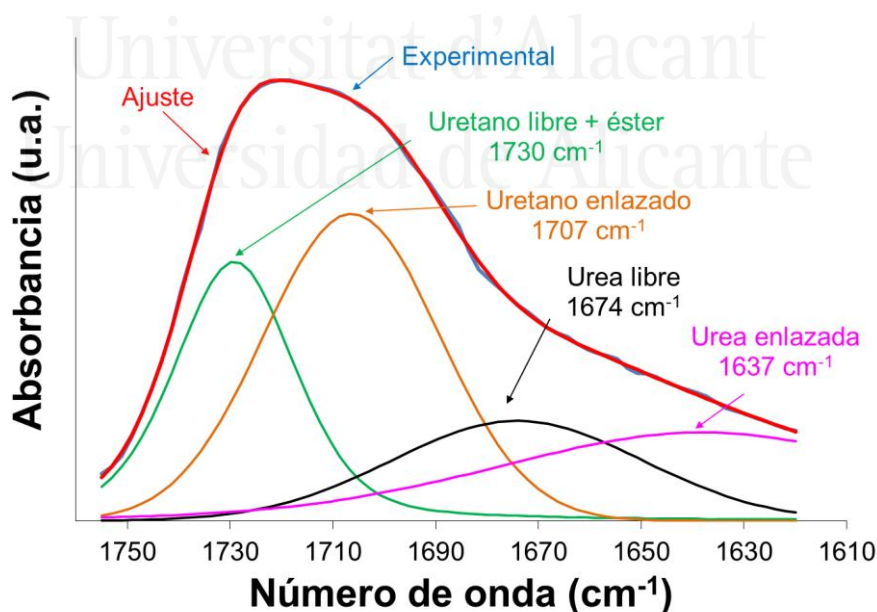


Figura B.2-68. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD9 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

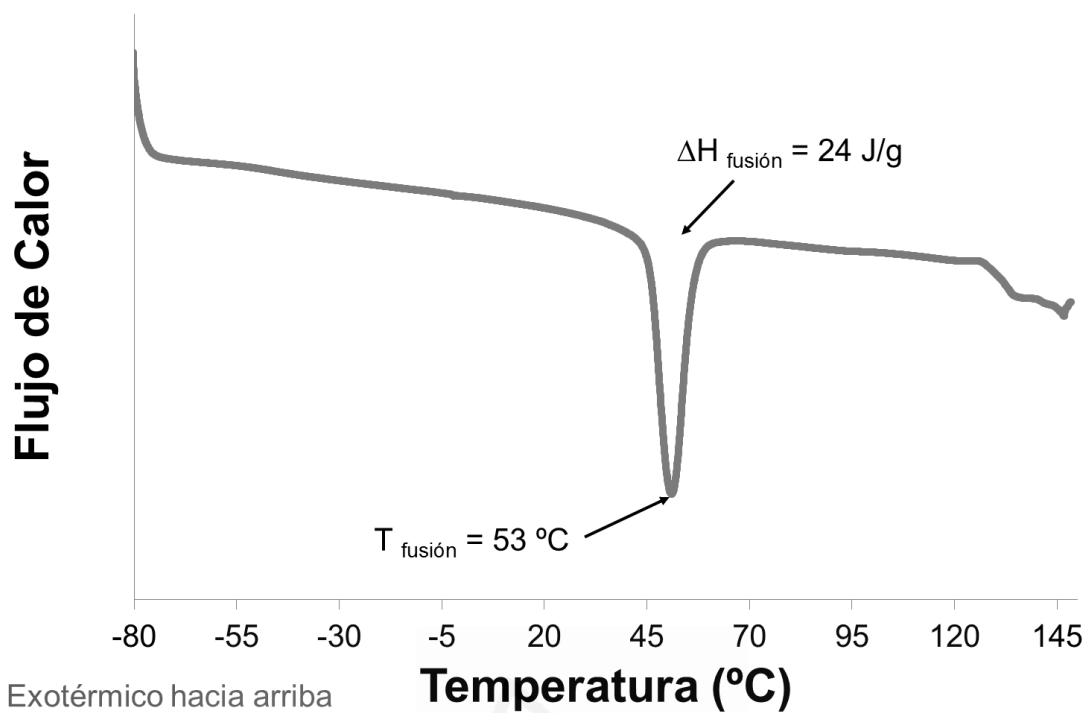


Figura B.2-69. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

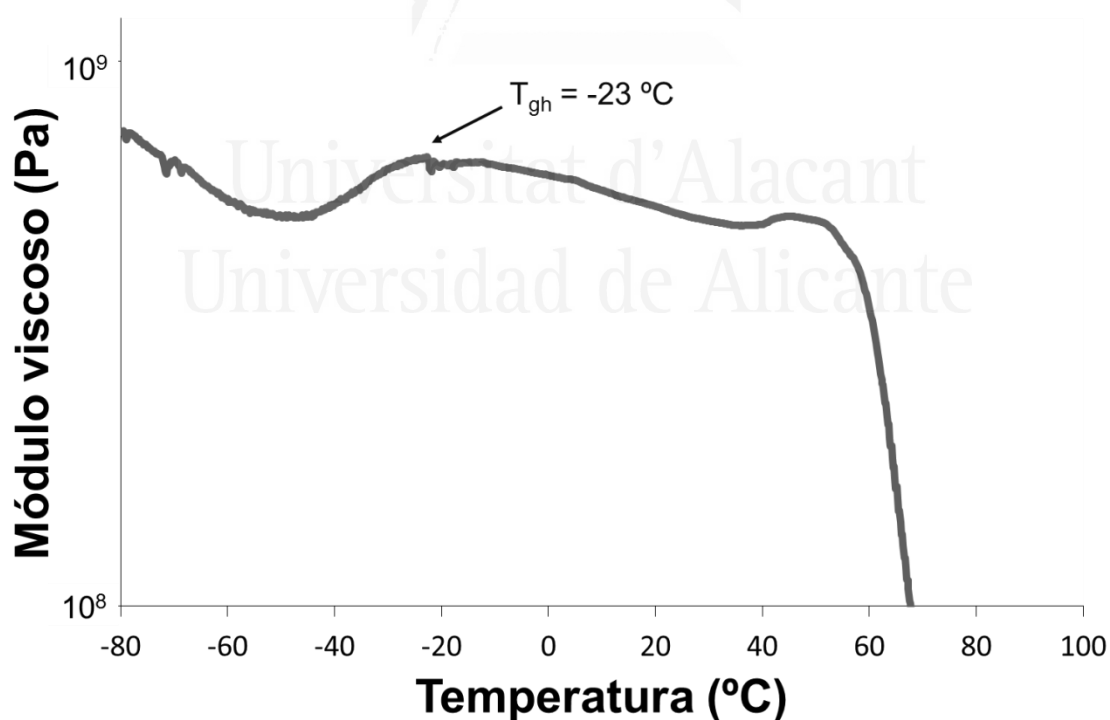


Figura B.2-70. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

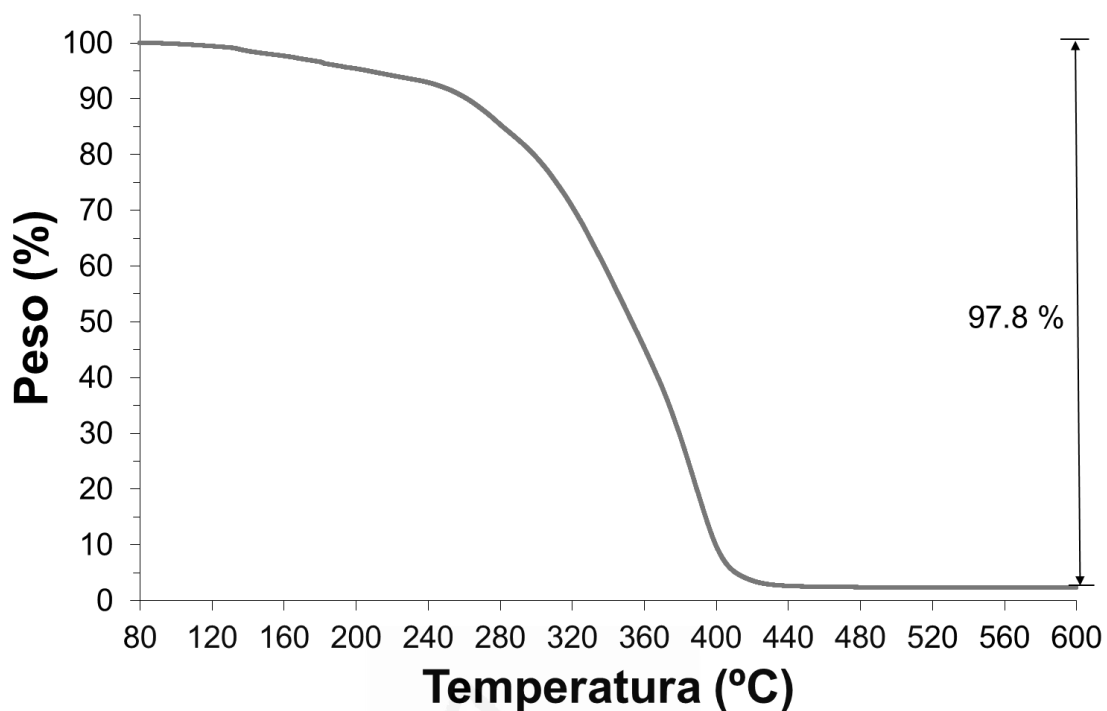


Figura B.2-71a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

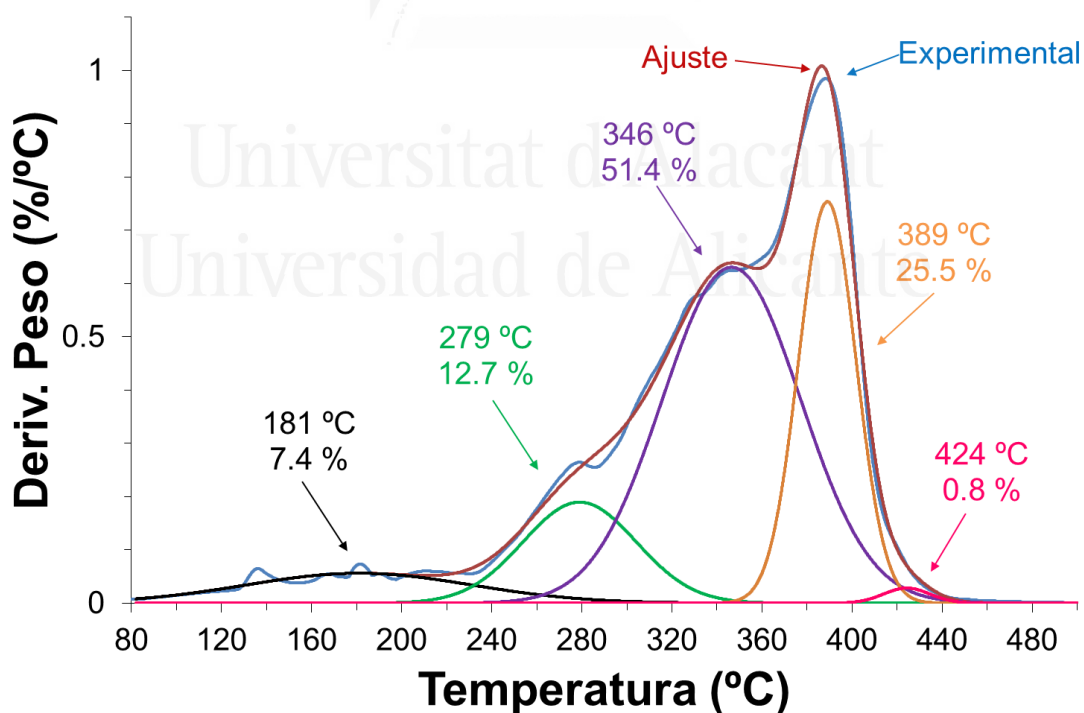


Figura B.2-71b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-35. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	181	7.4
2	279	12.7
3	346	51.4
4	389	25.5
5	424	0.8
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.8
Residuo	-	1.4

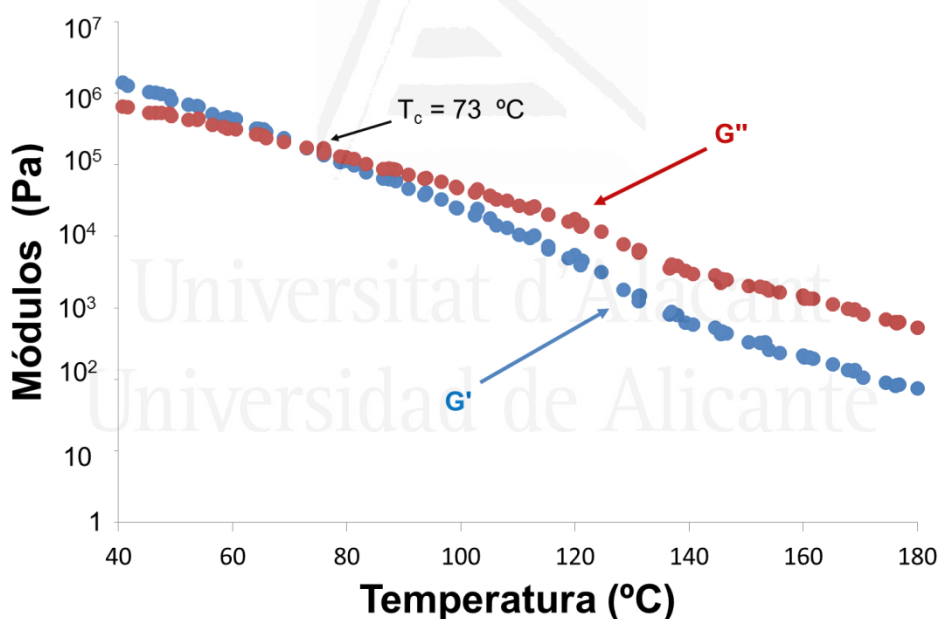


Figura B.2-72. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD9 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-36. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD9/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
8.0 ± 2.4	Cohesión del sustrato

Poliuretano FFD10

Tabla B.2-37. Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD10	40	39.1 ± 0.1

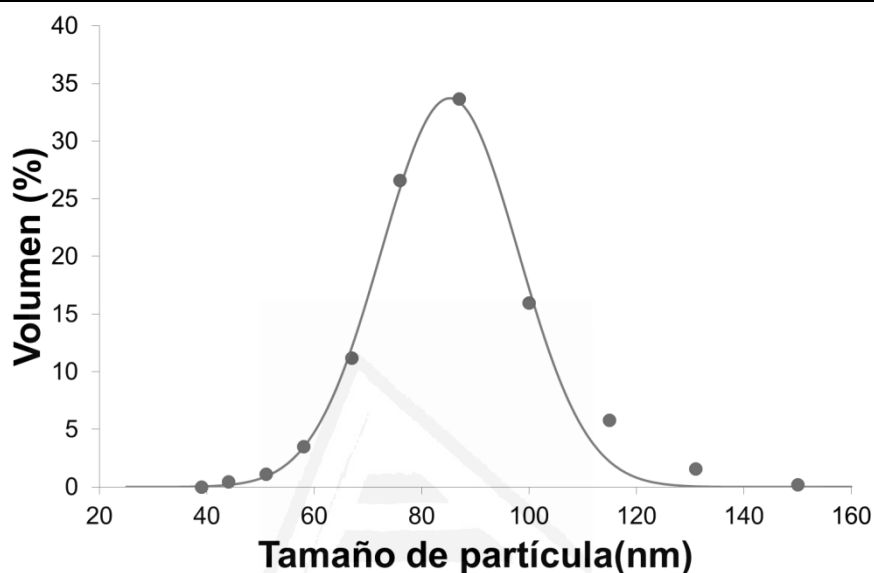


Figura B.2-73. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD10 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 85 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.013$)

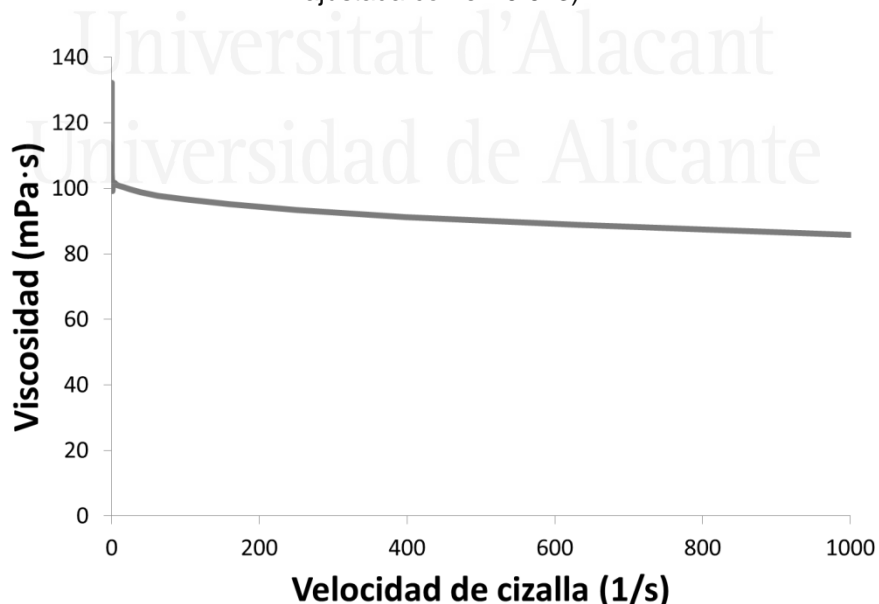


Figura B.2-74. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD10 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-38. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD10 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
Casi newtoniano	99	86

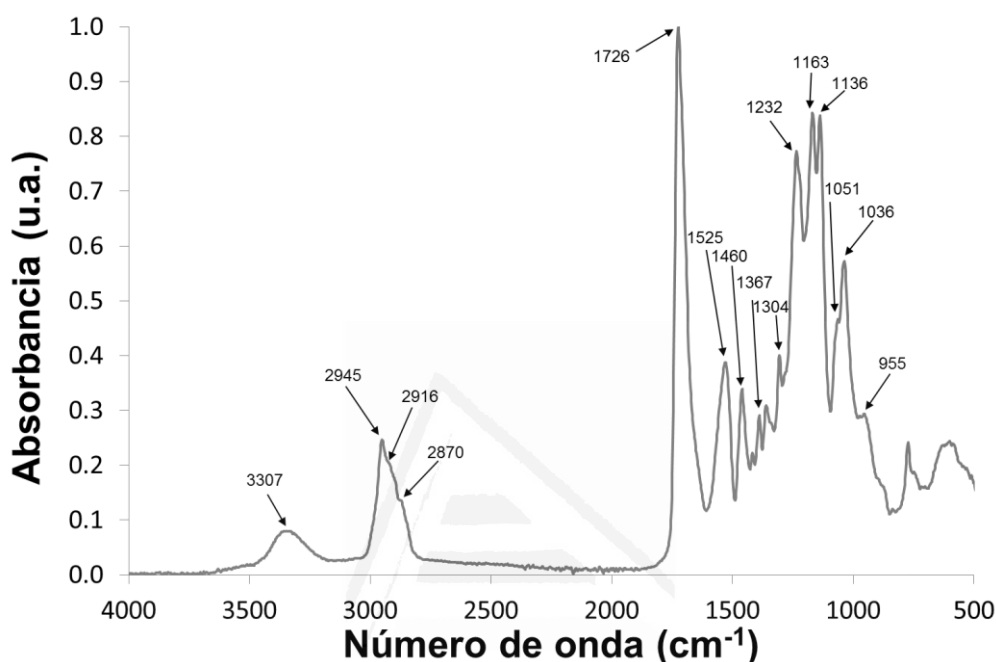


Figura B.2-75. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD10 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

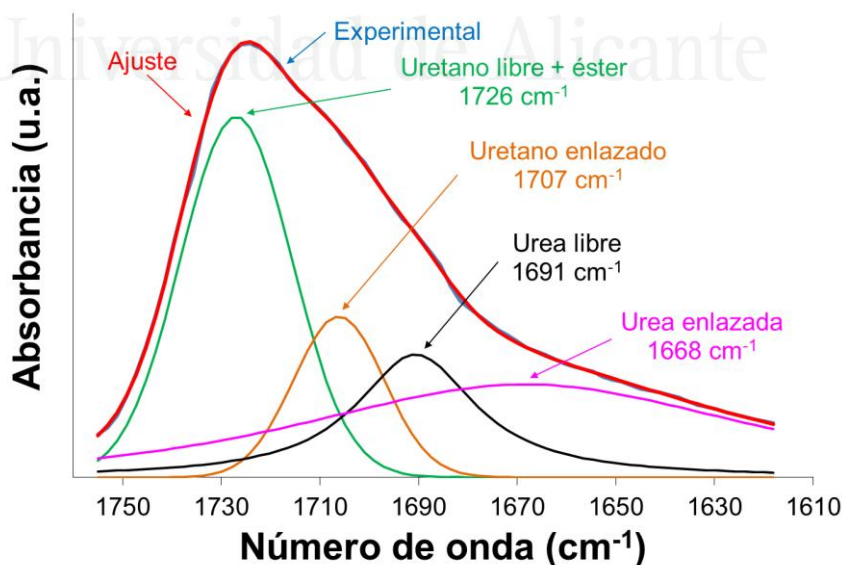


Figura B.2-76. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD10 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

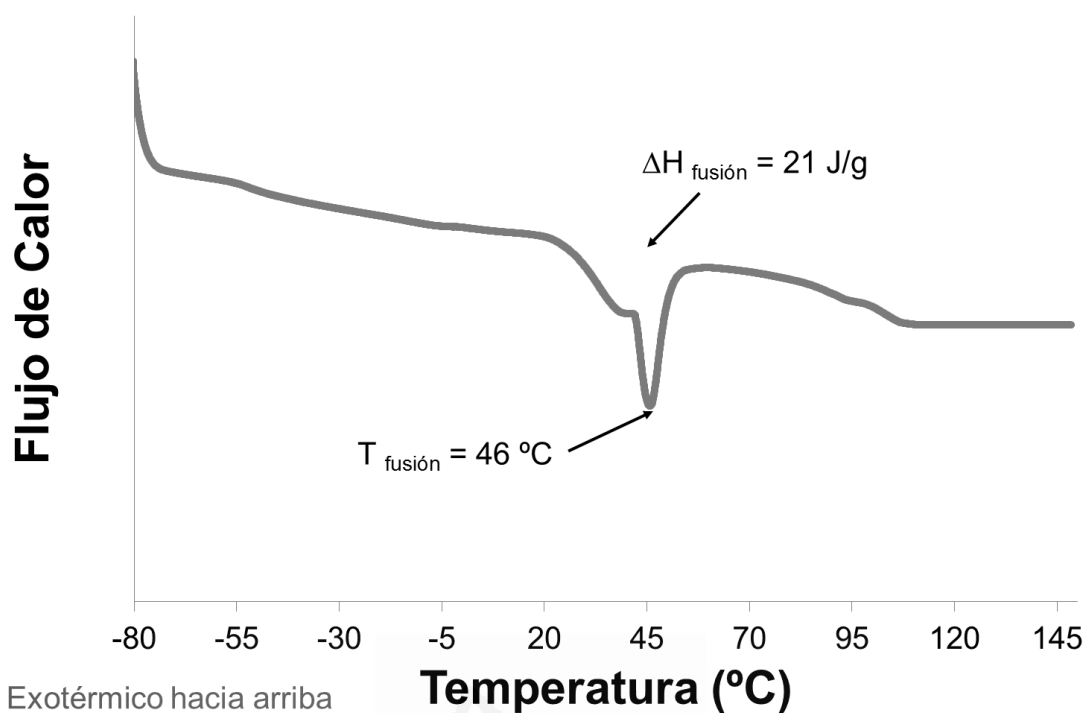


Figura B.2-77. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

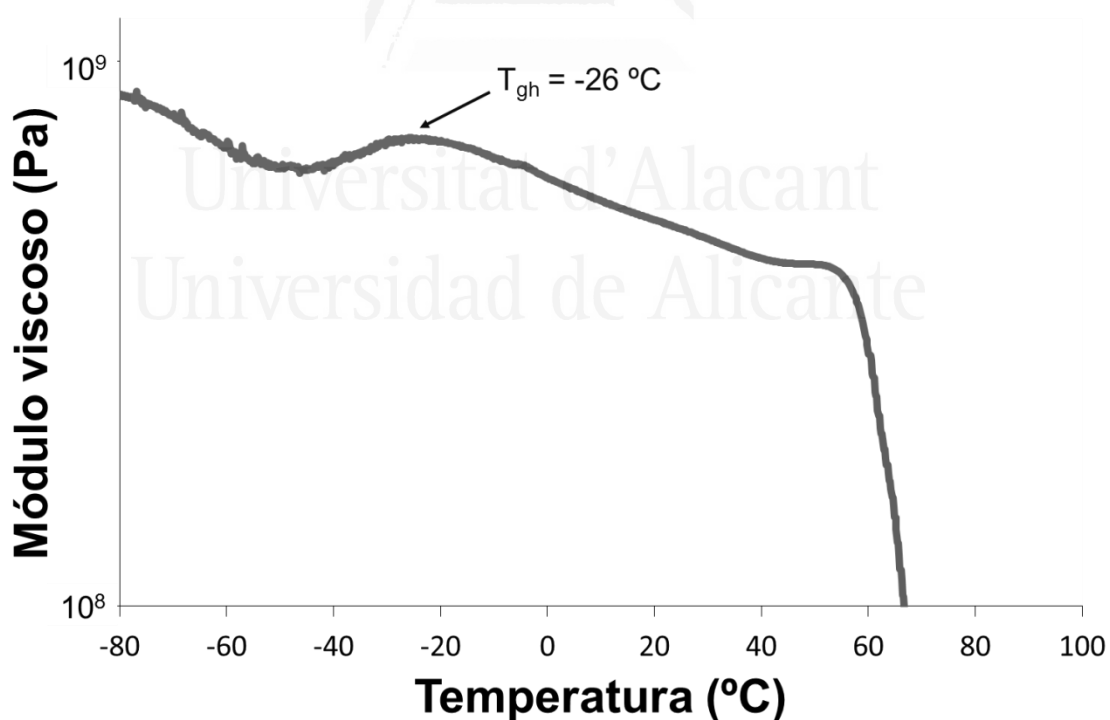


Figura B.2-78. Evolución del módulo viscoso (E') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

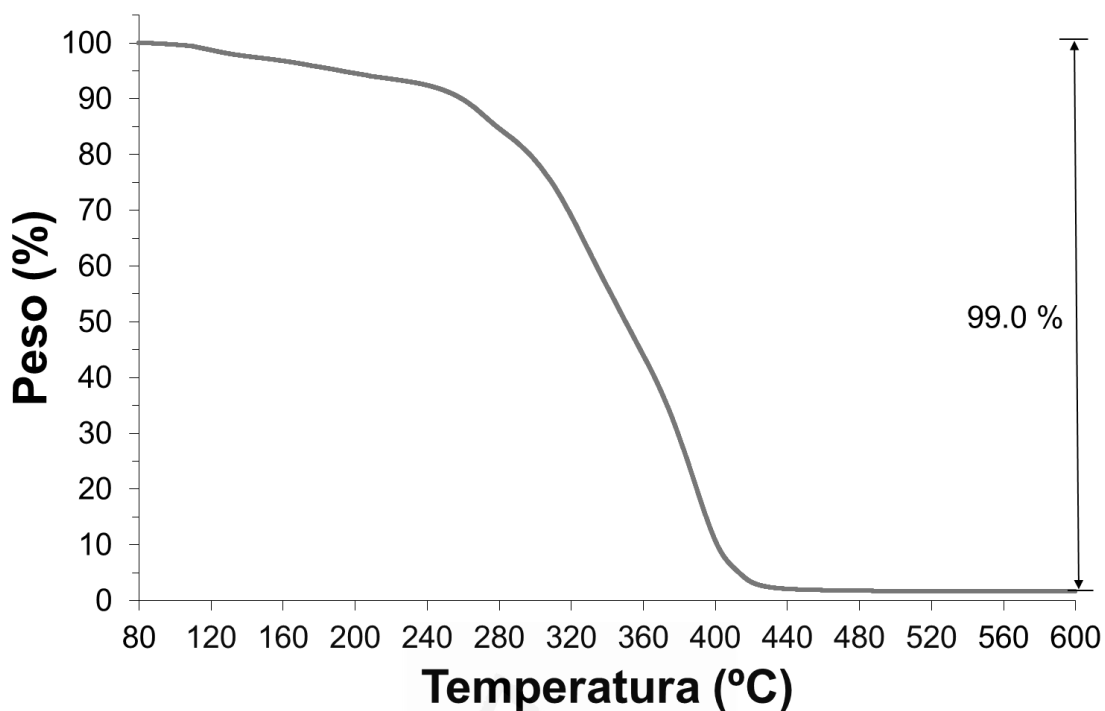


Figura B.2-79a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

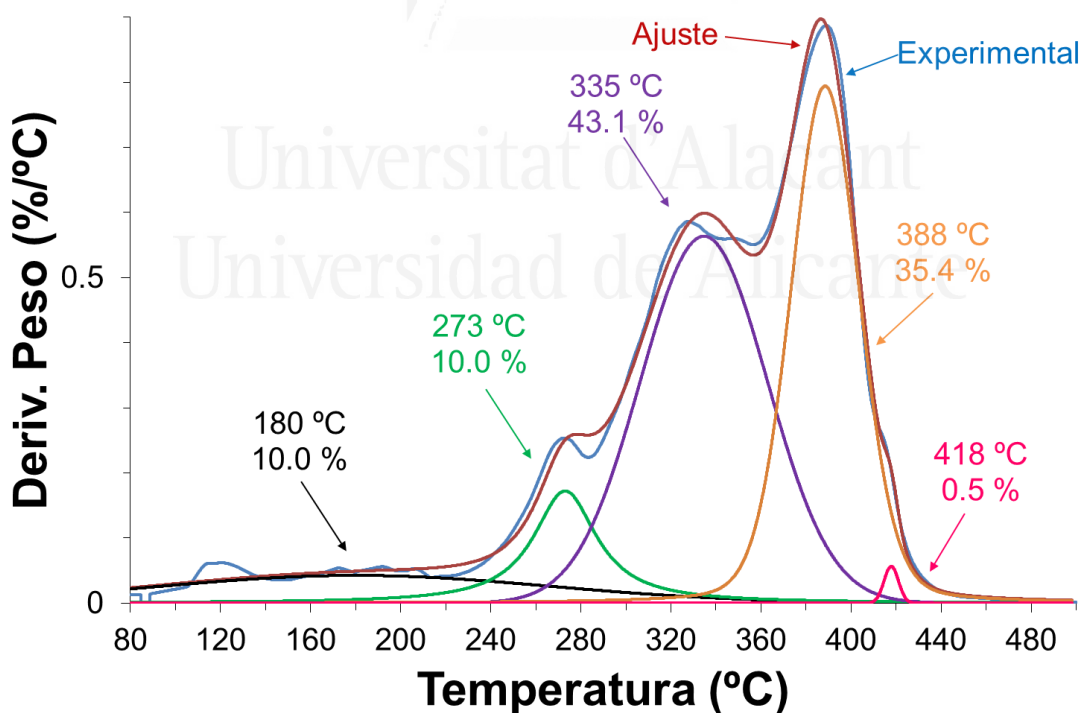


Figura B.2-79b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-39. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	180	10.0
2	273	10.0
3	335	43.1
4	388	35.4
5	418	0.5
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.5
Residuo	-	0.5

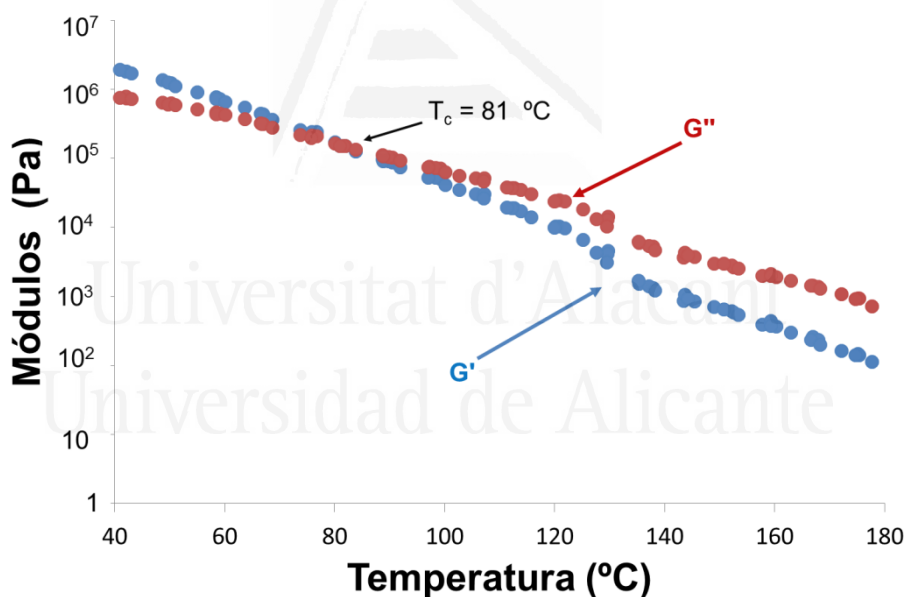


Figura B.2-80. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD10 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-40. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD10/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
7.8 ± 0.6	Cohesión del sustrato

Poliuretano FFD11

Tabla B.2-41. Contenido en sólidos teórico y real de la dispersión acuosa de poliuretano sintetizada en el experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Experimento	Contenido de sólidos teórico [%]	Contenido de sólidos experimental [%]
FFD11	40	39.2 ± 0.2

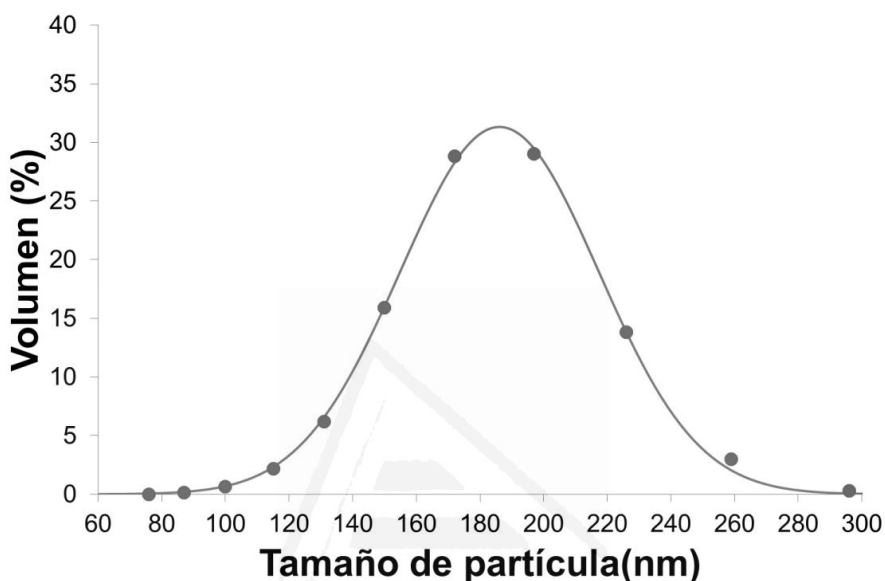


Figura B.2-81. Distribución de tamaños de partícula (expresada en volumen) de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD11 en el diseño factorial completo con puntos centrales. Tamaño medio de partícula : 186 nm. (Puntos ≡ puntos experimentales; línea ≡ línea ajustada con $\sigma^2=0.031$).

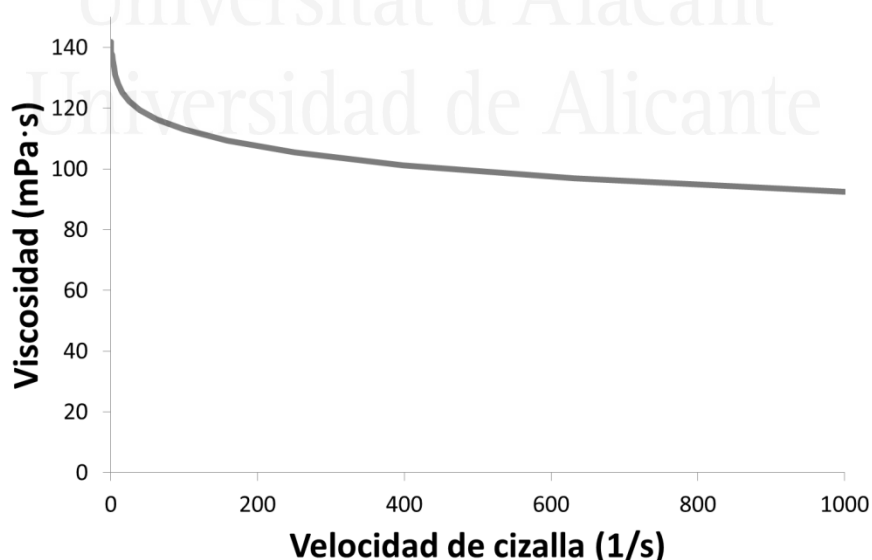


Figura B.2-82. Variación de la viscosidad (25 °C) frente a la velocidad de cizalla de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD11 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Tabla B.2-42. Valores de viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD11 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Comportamiento reológico	Viscosidad a baja velocidad de cizalla (1 s^{-1}) [mPa·s]	Viscosidad a alta velocidad de cizalla (1000 s^{-1}) [mPa·s]
No newtoniano	134	92

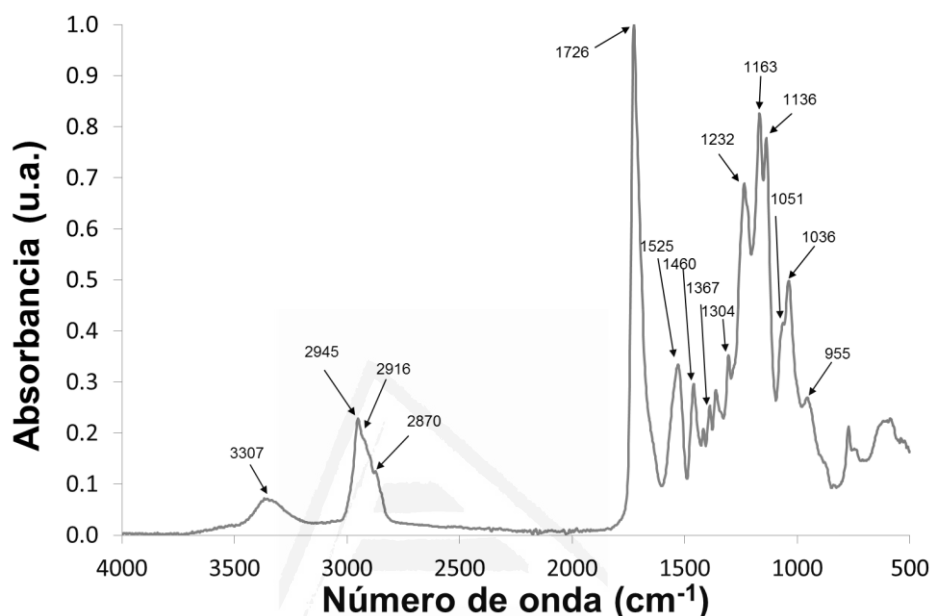


Figura B.2-83. Espectro IR-ATR de la película de poliuretano obtenida a partir de la dispersión acuosa de poliuretano del experimento FFD11 en el diseño factorial completo con puntos centrales.

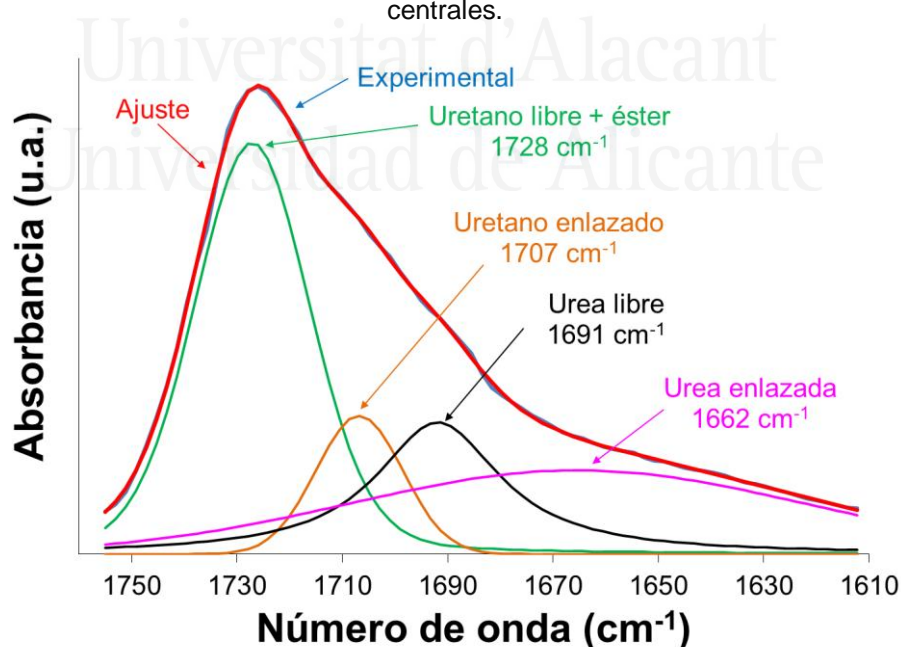


Figura B.2-84. Deconvolución del espectro IR-ATR de la película de poliuretano del experimento FFD11 en el rango $1610 - 1760 \text{ cm}^{-1}$. Las 4 contribuciones al espectro aparecen asignadas en la figura junto al número de onda de máxima absorbancia.

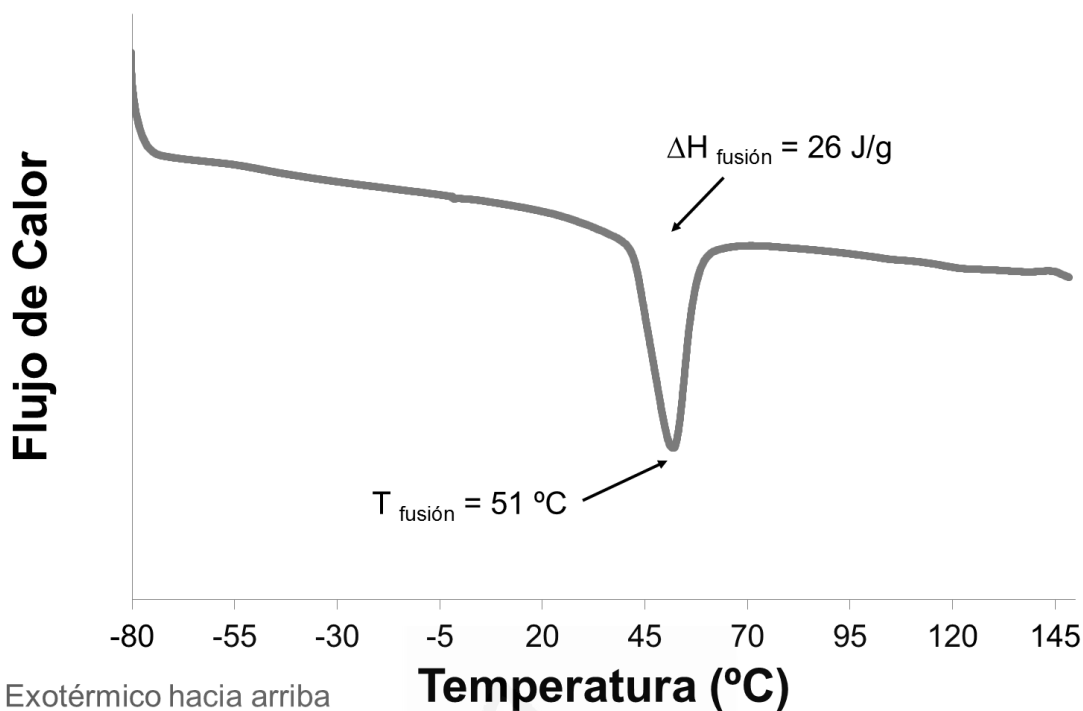


Figura B.2-85. Termograma DSC de la película de poliuretano del experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales. Primer barrido de calentamiento. Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

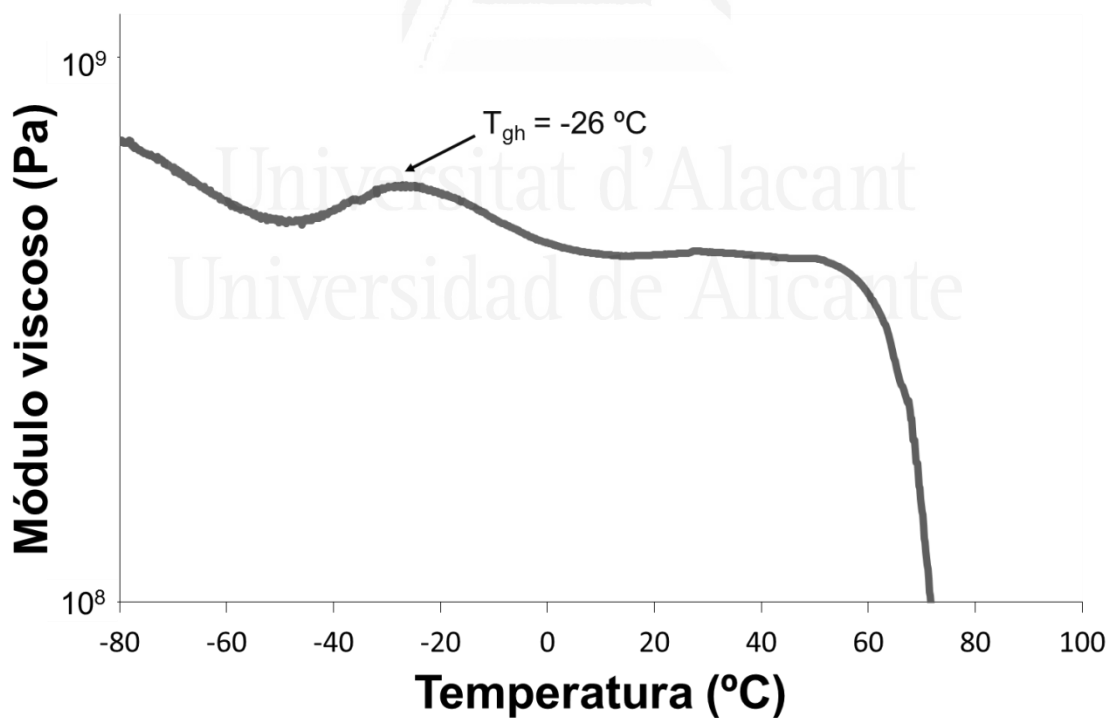


Figura B.2-86. Evolución del módulo viscoso (E'') al aumentar la temperatura con una rampa de 3 °C/min en un análisis dinámico térmico mecánico (DMA) a una película de poliuretano del experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales. Se señala la temperatura de transición vítrea (T_{gh}).

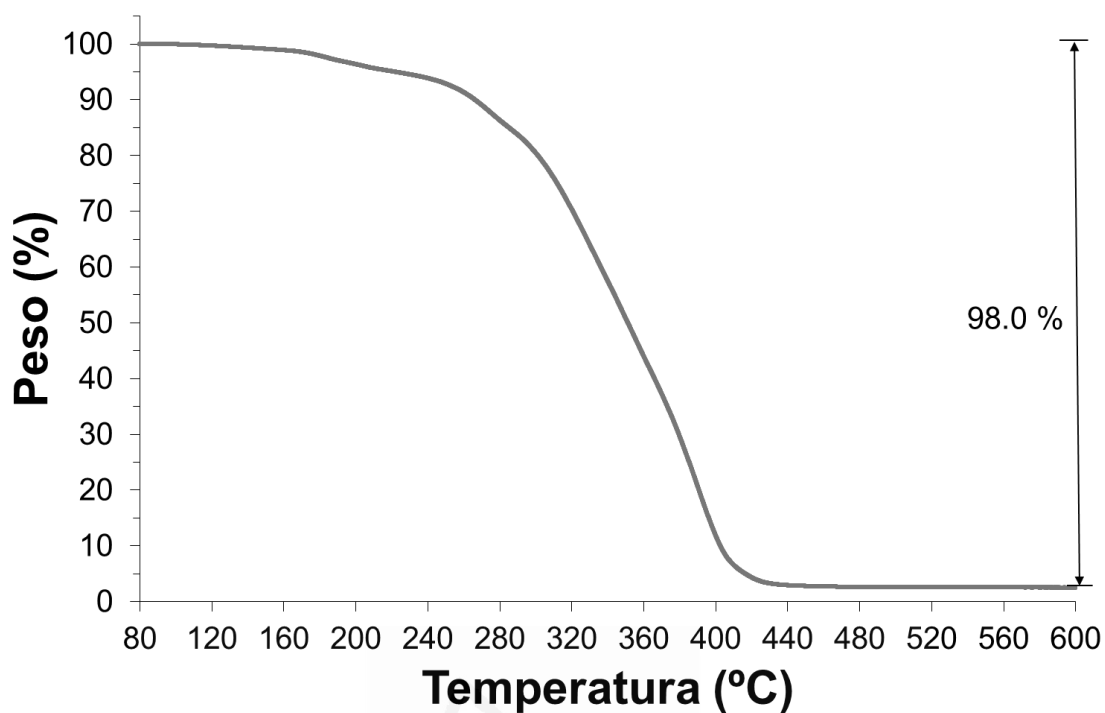


Figura B.2-87a. Variación del peso en función de la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales en la caracterización TGA. Rampa de calentamiento de 10 °C/min.

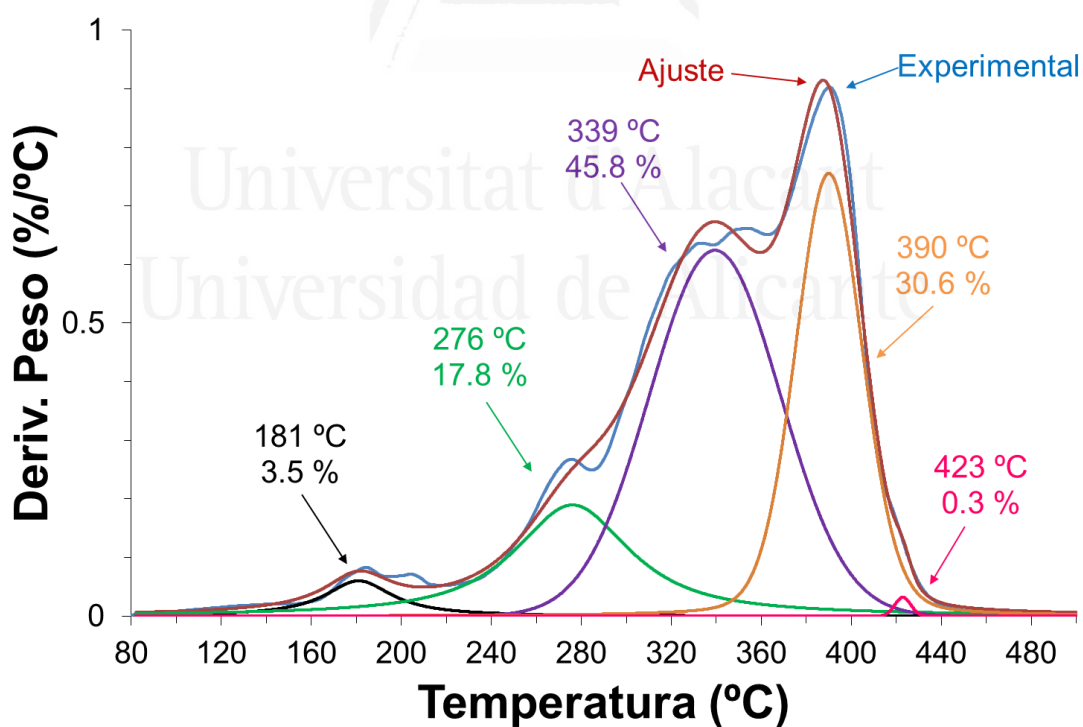


Figura B.2-87b. Deconvolución de la curva derivada de peso frente a temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales. En cada descomposición se indica la temperatura de máxima velocidad de descomposición y el porcentaje de peso perdido.

Tabla B.2-43. Valores de temperatura y pérdida de peso de las diferentes descomposiciones térmicas de la película de poliuretano del experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales.

Etapa	T _{máxima} [°C]	Pérdida de peso [%]
1	181	3.5
2	276	17.8
3	339	45.8
4	390	30.6
5	423	0.3
Pérdida en aire a 800 °C	-	0.4
Residuo	-	1.6

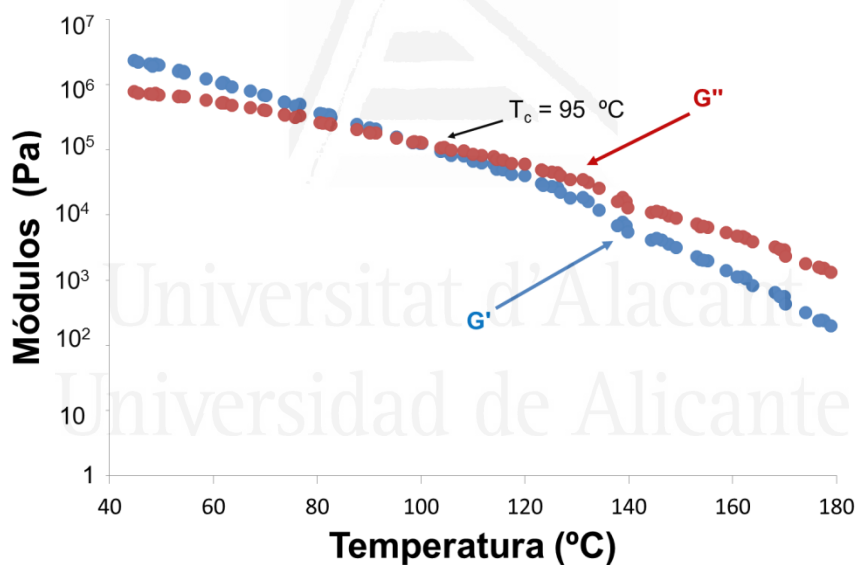


Figura B.2-88. Variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la película de poliuretano del experimento FFD11 del diseño factorial completo con puntos centrales. Experimentos de reología plato-plato. Se señala la temperatura de cruce de módulos (T_{cruce}).

Tabla B.2-44. Valores de adhesión a pelado en T de uniones PVC plastificado/dispersión de poliuretano del experimento FFD11/PVC plastificado y fallo obtenido a 72 horas desde la realización de las uniones en el diseño factorial completo con puntos centrales.

Adhesión a pelado en T [kN/m]	Fallo
7.1 ± 0.5	Cohesión del sustrato