



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:



# **PRÓLOGO**

El campo de los materiales poliméricos siempre suscitó mi interés desde las primeras asignaturas cursadas en el grado de Ingeniería Química en el año 2010. Además, puesto que en el momento de encontrar un tema para mi Trabajo de Final de Master (TFM) me encontraba trabajando en una empresa del sector del plástico, vi una buena oportunidad en realizar este TFM para ampliar mis conocimientos en esta área. Pese a que poco tiempo después cambiaría de empresa y sector, no me arrepiento de haber contactado aquel día con mis tutoras para realizar este trabajo.

Este TFM supone el fin de mi etapa como estudiante, que ha sido especialmente dura sobre todo al final al tener que compaginar estudios y trabajo. Por eso me gustaría aprovechar también para agradecer enormemente a mis tutoras María J. Sanchis y Marta Carsí, que gracias a su ayuda y empatía, han hecho posible que pueda finalizar esta etapa tras nueve años como estudiante de la Universidad Politécnica de Valencia.



# RESUMEN

En el contexto europeo, Horizonte 2020 es un programa que financia proyectos de investigación e innovación con el fin de alcanzar ciertos objetivos estratégicos que afiancen a Europa como un referente mundial en el desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías eficientes y sostenibles. Para ello, se busca abordar distintos retos sociales entre los que se encuentra la consecución de un transporte inteligente, ecológico e integrado.

Uno de los objetivos de este reto consiste en favorecer el transporte marítimo y ferroviario con respecto al transporte terrestre. El menor impacto ambiental del transporte marítimo y la descongestión de carreteras, unido a la necesidad de crear una economía global basada en el tráfico de mercancías entre países hace que actualmente más del 90% del tráfico mundial de mercancías se produzca por vía marítima.

Actualmente, los recubrimientos utilizados en los cascos de los barcos y buques consisten en pinturas y polímeros derivados del petróleo, los cuales se degradan con el tiempo y contribuyen a la contaminación de los ríos, mares y océanos. Según la ASPO (Association for the Study of Peak Oil) la producción de petróleo se reducirá en un 50% para el año 2050. Debido a esto, la necesidad de sustituir este tipo de productos por otros más naturales que combinen óptimas propiedades de calidad y potencien la preservación y el cuidado del medio ambiente se ha vuelto uno de los temas más importantes a nivel europeo y mundial.

El material estudiado en este TFM, el cual consiste en poliuretanos (PU) obtenidos a partir de polioles provenientes del aceite de soja, representa un ejemplo de ello. Estos materiales podrán ser aplicados como recubrimientos de barcos, así como en otras aplicaciones como espumas o adhesivos.

Además, el afianzamiento de este tipo de productos naturales podría ayudar a la estabilización del mercado de la soja en países productores menos desarrollados (Brasil, Argentina, Paraguay...), evitando así grandes fluctuaciones del mercado e impulsando nuevas tecnologías y procesos de producción más eficientes y seguros.

En este TFM se recoge el análisis y estudio del comportamiento de la dinámica molecular de varios poliuretanos, obtenidos por adición de tres extensores de cadena diferentes al polioli obtenido a partir del aceite de soja. El análisis se ha realizado empleando Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) y análisis dinamomecánico (DMA). El análisis se llevó a cabo sobre cuatro poliuretanos originales y sobre los mismos sometidos a dos tiempos de hidrólisis diferentes. A partir del capítulo 6 se muestran, en forma de gráficos y tablas, y se discuten, los resultados experimentales obtenidos de los distintos análisis. Finalmente, en el capítulo 7 se exponen las conclusiones derivadas del presente TFM.



# RESUM

En el context europeu, "Horizonte 2020" és un programa que finança projectes d'investigació i innovació amb la finalitat d'aconseguir certs objectius estratègics que afermen a Europa com un referent mundial en el desenvolupament i aplicació de noves tecnologies eficients i sostenibles. Per això, es busca abordar diferents reptes socials entre els quals es troba la consecució d'un transport intel·ligent, ecològic i integrat.

Un dels objectius d'aquest repte consisteix a afavorir el transport marítim i ferroviari respecte al transport terrestre. El menor impacte ambiental del transport marítim i la descongestió de carreteres, unit la necessitat de crear una economia global basada en el tràfic de mercaderies entre països fa que actualment més del 90% del tràfic mundial de mercaderies es produïska per via marítima.

Actualment, els recobriments utilitzats en els cascos dels vaixells consisteixen en pintures i polímers derivats del petroli, els quals es degraden amb el temps i contribueixen a la contaminació dels rius, mars i oceans. Segons la ASPO (Association for the Study of Peak Oil) la producció de petroli es reduirà en un 50% per a l'any 2050. A causa d'això, la necessitat de substituir aquest tipus de productes per uns altres més naturals que combinen òptimes propietats de qualitat i potencien la preservació i la cura del medi ambient s'ha tornat un dels temes més importants a nivell europeu i mundial. El material estudiat en aquest TFM, el qual consisteix en poliuretans (PU) obtinguts a partir de polioles provinents de l'oli de soja, representa un exemple d'això. Aquests materials podran ser aplicats com a recobriments de vaixells, així com en altres aplicacions com a espumes o adhesius.

A més, el afiançament d'aquest tipus de productes naturals podria ajudar l'estabilització del mercat de la soja en països productors menys desenvolupats (el Brasil, l'Argentina, Paraguai...), evitant així grans fluctuacions del mercat i impulsant noves tecnologies i processos de producció més eficients i segurs. En aquest TFM es recull l'anàlisi i estudi del comportament de la dinàmica molecular de diversos poliuretans, obtinguts per addició de tres extensors de cadena diferents al polioli obtingut a partir de l'oli de soja. L'anàlisi s'ha realitzat emprant Espectroscòpia de relaxació dielèctrica (DRS) i anàlisi dinamomecànic (DMA). L'anàlisi es va dur a terme sobre quatre poliuretans originals i sobre els mateixos sotmesos a dos temps d'hidròlisi diferents. A partir del capítol 6 es mostren, en forma de gràfics i taules, i es discuteixen, els resultats experimentals obtinguts de les diferents anàlisis. Finalment, en el capítol 7 s'exposen les conclusions derivades del present TFM.





# **SUMMARY**

In the European context, "Horizonte 2020" is a program that finances research and innovation projects in order to achieve certain strategic objectives that strengthen Europe as a world reference in the development and application of new efficient and sustainable technologies. For this, it seeks to address different social challenges, among which is the achievement of intelligent, ecological and integrated transport.

One of the objectives of this challenge is to favor maritime and rail transport over land transport. The lower environmental impact of maritime transport and the decongestion of roads, together with the need to create a global economy based on merchandise traffic between countries, means that currently more than 90% of world merchandise traffic is by sea.

Currently, the coatings used in the hulls of ships consist of oil-derived paints and polymers, which degrade over time and contribute to the contamination of rivers, seas and oceans. According to the ASPO (Association for the Study of Peak Oil), oil production will be reduced by 50% by 2050. Due to this, the need to replace this type of products with more natural ones that combine optimal quality properties and the preservation and care of the environment has become one of the most important issues at European and global level. The material studied in this TFM, which consists of polyurethanes (PU) obtained from polyols from soybean oil, represents an example of this. These materials may be applied as ship coatings, as well as in other applications such as foams or adhesives.

In addition, the consolidation of this type of natural products could help stabilize the soy market in less developed producing countries (Brazil, Argentina, Paraguay ...), thus avoiding large market fluctuations and promoting new technologies and more efficient production processes and safe. This TFM includes the analysis and study of the behavior of the molecular dynamics of several polyurethanes, obtained by adding three different chain extenders to the polyol obtained from soybean oil. The analysis was carried out using dielectric relaxation spectroscopy (DRS) and dynamomechanical analysis (DMA). The analysis was carried out on four original polyurethanes and on them subjected to two different hydrolysis times. From chapter 6, the experimental results obtained from the different analyzes are shown in the form of graphs and tables, and discussed. Finally, chapter 7 presents the conclusions derived from this TFM.



# ÍNDICE

- I. MEMORIA
- II. PRESUPUESTO



## I. MEMORIA

1.	OBJETIVOS .....	9
2.	INTRODUCCIÓN .....	11
2.1.	Contexto económico de la soja .....	11
2.2.	Poliuretanos .....	13
2.2.1.	Aplicaciones y propiedades .....	13
2.2.2.	Química del Poliuretano .....	14
2.2.3.	Clasificación de los poliuretanos .....	16
2.2.4.	Estructura Físico-Química .....	16
2.2.5.	Reciclado de los poliuretanos .....	17
3.	MATERIALES .....	19
3.1.	Obtención del polioliol a partir del aceite de soja .....	19
3.2.	Síntesis de poliuretanos con y sin extensores de cadena .....	20
3.3.	Test de hidrólisis realizado sobre las muestras .....	21
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	23
4.1.	Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) .....	23
4.1.1.	Fundamentos de la espectroscopia de relajación dieléctrica .....	23
4.2.	Análisis Dinamomecánico (DMA) .....	28
5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	31
5.1	Acondicionamiento de las muestras .....	31
5.2	Descripción de medidas DRS .....	31
5.3	Descripción de medidas DMA .....	35
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	37
6.1.	Análisis de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) .....	37
6.1.1.	Análisis del efecto de la naturaleza química del extensor empleado .....	37
6.1.2.	Análisis del efecto de la hidrólisis sobre las muestras de PUs analizadas... ..	54
6.2.	Análisis Dinamo Mecánico (DMA) .....	65
7.	CONCLUSIONES .....	71
8.	BIBLIOGRAFÍA .....	75



# ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

ARRH: Arrhenius

ASPO: Association for the Study of Peak Oil

BDO: Butano 1,2-diol

DMA: Análisis dinámico mecánico

DMF: Dimetilformamida

DPG: Dipropilenglicol

DRS: Espectroscopia de relajación dieléctrica

HN: Havriliak-Negami

MDI: 4,4 difenil-metano

MEG: Etano 1,2-diol

PURRC: Polyurethanes Recycle and Recovery Council

PU: Poliuretano

Rayos UV: Rayos ultravioleta

TDI: Diisocianato de tolueno

$T_{gB}$ : Temperatura de transición vítrea de los segmentos blandos

$T_{gD}$ : Temperatura de transición vítrea de los segmentos duros

TPU: Poliuretano termoplástico

VFTH: Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse





# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> <i>Imagen de las semillas de la soja empleadas para la obtención del aceite de soja empleado para la síntesis de los poliuretanos caracterizados. (Salabert, 2017)</i> .....	11
<b>Figura 2.</b> <i>Principales productores mundiales de soja (Lacelli &amp; Ybran, 2017)</i> .....	12
<b>Figura 3.</b> <i>Principales aplicaciones de los poliuretanos.</i> .....	13
<b>Figura 4.</b> <i>Casco de barco oxidado debido a la degradación experimentada con el paso del tiempo. [por cortesía de Creative Commons]</i> .....	14
<b>Figura 5.</b> <i>Representación esquemática del proceso de obtención de PU (Poliuretano(PU), 2014)</i> .....	15
<b>Figura 6.</b> <i>Poliol obtenido a partir del aceite de soja</i> .....	15
<b>Figura 7.</b> <i>Esquema estructura química del TDI y MDI</i> .....	16
<b>Figura 8.</b> <i>Esquema de la estructura de segmentos duros y blandos en los poliuretanos. (FICHA TÉCNICA POLIURETANOS, 2013)</i> .....	17
<b>Figura 9.</b> <i>Esquema del proceso de epoxidación del aceite de soja</i> .....	19
<b>Figura 10</b> <i>Extensores de cadena. Respectivamente MEG, BDO y DPG.</i> .....	20
<b>Figura 11.</b> <i>Molécula de Poliuretano obtenido tras la reacción.</i> .....	20
<b>Figura 12.</b> <i>Imagen de los films de los poliuretanos preparados sin y con los tres extensores diferentes empleados.</i> .....	21
<b>Figura 13.</b> <i>Muestras de PU, PU+PURO, PU+DPG, PU+BDO y PU+MEG sin hidrolizar y sometida a hidrólisis durante 480h y 960h.</i> .....	22
<b>Figura 14.</b> <i>Efecto de la aplicación del campo eléctrico sobre los dipolos de un polímero.(Olmo, s.f.)</i> .....	24
<b>Figura 15.</b> <i>Polarización en función de la frecuencia de aplicación el campo eléctrico (Blythe, 1979).</i> .....	25
<b>Figura 16.</b> <i>Esquema del circuito eléctrico de nuestras medidas de espectroscopia dieléctrica.</i> .....	25
<b>Figura 17.</b> <i>Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja</i> .....	26
<b>Figura 18.</b> <i>Imagen mostrando el acondicionamiento al que fueron sometidas las muestras caracterización de las mismas por DMA y DRS.</i> .....	31
<b>Figura 19.</b> <i>Imagen del Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer empleado en las medidas DRS</i> .....	32
<b>Figura 20.</b> <i>Imagen de la celda de medida con la muestra colocada entre los electrodos de cobre recubiertos con oro de 40 mm.</i> .....	33
<b>Figura 21.</b> <i>Imagen del control de las medidas llevadas a cabo mediante el software winDETA</i> .....	35
<b>Figura 22.</b> <i>Imagen del analizador dinamomecánico Q-800 empleado para las medidas de DMA.</i> .....	35
<b>Figura 23.</b> <i>Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz.</i> .....	37
<b>Figura 24.</b> <i>Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+MEG. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz.</i> .....	38

<b>Figura 25.</b> Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+BDO. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz. ....	38
<b>Figura 26.</b> Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+DPG. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz. ....	39
<b>Figura 27.</b> Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica a la frecuencia de 1.19 Hz para PU (círculos negros), PU+MEG (estrellas rojas), PU+DPG (cuadrados azules) y PU+BDO (triángulos verdes). En inset se muestra la dependencia para bajas temperaturas. ....	40
<b>Figura 28.</b> Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz. ....	41
<b>Figura 29.</b> Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+MEG. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz. ....	41
<b>Figura 30.</b> Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+BDO. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz. ....	42
<b>Figura 31.</b> Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+DPG. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz. ....	42
<b>Figura 32.</b> Dependencia con la temperatura de las pérdidas dieléctrica a la frecuencia de 1039.7 Hz para PU (círculos negros), PU+MEG (estrellas rojas), PU+DPG (cuadrados azules) y PU+BDO (triángulos verdes). Inset: se muestra zoom de las isócronas para bajas temperaturas. ....	43
<b>Figura 33.</b> Dependencia con la temperatura de la $\tan \delta$ a la frecuencia de 1039.7 Hz para PU (círculos negros), PU+MEG (estrellas rojas), PU+DPG (cuadrados azules) y PU+BDO (triángulos verdes). Inset: se muestra zoom de las isócronas para bajas temperaturas. ...	43
<b>Figura 34.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K. ....	44
<b>Figura 35.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU+MEG a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K. ....	45
<b>Figura 36.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU+BDO a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K. ....	45
<b>Figura 37.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU+DPG a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K. ....	46
<b>Figura 38.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU. ....	46
<b>Figura 39.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU+MEG. ....	47
<b>Figura 40.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU+BDO. ....	47

<b>Figura 41.</b> Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU+DPG. ....	48
<b>Figura 42.</b> Comparación de la dependencia con la frecuencia de las isotermas de pérdidas dieléctricas de 143K a 223K y a 323K para PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG. ....	48
<b>Figura 43.</b> Esquema del movimiento del cigüeñal de Schatzki que requiere al menos cuatro grupos $-CH_2-$ en sucesión. Como se ilustra, para ocho grupos $-CH_2-$ , las uniones 1 y 7 son colineales y las unidades $-CH_2-$ pueden girar a la manera de un cigüeñal. ....	49
<b>Figura 44.</b> Dependencia con la temperatura del parámetro de forma $a$ para los cuatro poliuretanos analizados: PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG. ....	51
<b>Figura 45.</b> Dependencia con la temperatura de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ) para las muestras de PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG. ....	52
<b>Figura 46.</b> Representación de $\ln f_{max}$ con la inversa de la temperatura para las muestras de PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG. ....	53
<b>Figura 47.</b> Representación de $\tan \delta (= \epsilon''/\epsilon')$ en función de la temperatura a una frecuencia de 1039 Hz para las muestras de PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG. Muestras no hidrolizadas (cuadrado negro), muestras hidrolizadas 480h (círculo rojo), muestras hidrolizadas 960h (triángulo azul). Inset: zoom de la zona de bajas temperaturas. ....	55
<b>Figura 48.</b> Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	56
<b>Figura 49.</b> Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	57
<b>Figura 50.</b> Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU+MEG sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	59
<b>Figura 51.</b> Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU+MEG sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	60
<b>Figura 52.</b> Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU+BDO sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	61
<b>Figura 53.</b> Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU+BDO sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	62
<b>Figura 54.</b> Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU+DPG sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	63
<b>Figura 55.</b> Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU+DPG a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$ y $960h$ ). ....	64
<b>Figura 56.</b> Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento de (a) PU-PURO, (b) PU-MEG, (c) PU-BDO y (d) PU-DPG, a 1 Hz antes y después de someter a degradación hidrolítica. ....	66
<b>Figura 57.</b> Dependencia con la temperatura de la $\tan(\delta)$ de (a) PU-PURO, (b) PU-MEG, (c) PU-BDO y (d) PU-DPG después de someterlos a hidrólisis. ....	67
<b>Figura 58.</b> Comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas de las muestras de PU, PU+MEG, PU+DPG y PU+BDO sin hidrolizar en función de la temperatura. ....	67

**Figura 59.** *Comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas de las muestras de PU, PU+MEG, PU+DPG y PU+BDO tras ser sometidas a 480h de hidrólisis en función de la temperatura. .... 68*

**Figura 60.** *Comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas de las muestras de PU, PU+MEG, PU+DPG y PU+BDO tras ser sometidas a 960h de hidrólisis en función de la temperatura. .... 68*

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Producción mundial de soja en millones de Toneladas. (Lacelli &amp; Ybran, 2017).</i> ..	12
<b>Tabla 2.</b> Terminología empleada para hacer referencia a cada una de las 12 muestras analizadas .....	21
<b>Tabla 3.</b> <i>Espesor y diámetro de las muestras ensayadas por DRS.</i> .....	33
<b>Tabla 4.</b> <i>Parámetros de HN para los PUs analizados antes de ser sometidos a hidrólisis ..</i>	50
<b>Tabla 5.</b> <i>Parámetros de la ecuación de ARRH obtenidos por ajuste de los parámetros de ajuste al modelo de HN sumariados en Tabla 4. ....</i>	53
<b>Tabla 6.</b> <i>Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU sin/con hidrólisis .....</i>	58
<b>Tabla 7.</b> <i>Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU+MEG sin/con hidrólisis .....</i>	59
<b>Tabla 8.</b> <i>Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU+BDO sin/con hidrólisis .....</i>	61
<b>Tabla 9.</b> <i>Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU+DPG sin/con hidrólisis .....</i>	63
<b>Tabla 10.</b> <i>Temperaturas de transición para las muestras de PU hidrolizadas y sin hidrolizar .....</i>	69



# 1. OBJETIVOS

El primero de los objetivos de este TFM es la ampliación de mis conocimientos en ciencia de polímeros, así como el estudio y adiestramiento de nuevas técnicas de caracterización no estudiadas durante el desarrollo del máster en Ingeniería Química.

Los conocimientos desarrollados deben de permitirme la correcta consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Análisis del efecto de la naturaleza química del extensor en la dinámica molecular de poliuretanos obtenidos a partir del aceite de soja.
- Análisis de la resistencia a la hidrólisis de dichos poliuretanos en función de la naturaleza química de los extensores y del tiempo de hidrólisis.





## 2. INTRODUCCIÓN

Según la ASPO (Association for the Study of Peak Oil) en el 2050 se espera una reducción del 50% en la producción de petróleo. Debido a esto, el sector del plástico es uno de los que más se verá perjudicado por la crisis petrolera. Por ello, la necesidad de sustituir este tipo de productos por otros de origen natural que combinen calidad con preservación del medio ambiente se ha vuelto uno de los retos más importantes a nivel mundial.

Además, uno de los retos sociales del programa europeo Horizonte 2020 es conseguir un transporte inteligente, ecológico e integrado. Para ello, una de las principales medidas consiste en fomentar el transporte marítimo con respecto al transporte terrestre ya que supone un menor impacto ambiental y facilita la importación y exportación de mercancías entre países. Sin embargo, actualmente los revestimientos de barcos y buques de mercancías se realizan con poliuretanos derivados del petróleo que al degradarse contribuyen a la contaminación de las aguas.

Con estas dos premisas se origina el presente TFM, el cual consistirá en el estudio de la dinámica molecular de varios poliuretanos obtenidos a partir del aceite de soja como materia primera renovable para su uso como revestimiento de barcos.

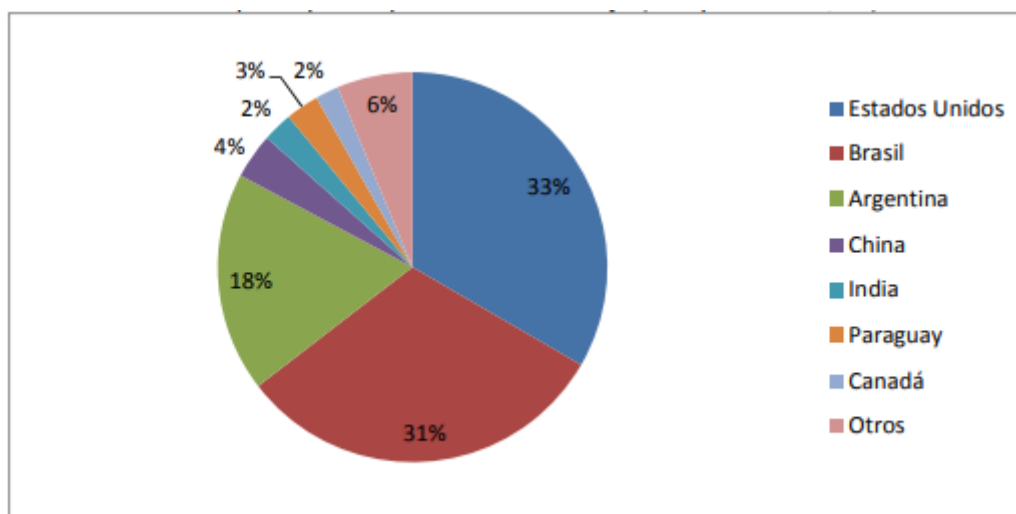
### 2.1. Contexto económico de la soja

El aceite de soja se obtiene de las semillas de la soja (Figura 1), una legumbre rica en ácidos grasos esenciales, que presenta un bajo contenido en grasas saturadas y constituye una fuente de proteínas de excelente calidad. Además, contiene vitaminas del grupo B y E, minerales e isoflavonas las cuales tienen propiedades antioxidantes (Salabert, 2017).



**Figura 1.** Imagen de las semillas de la soja empleadas para la obtención del aceite de soja empleado para la síntesis de los poliuretanos caracterizados. (Salabert, 2017)

Como se aprecia en la Figura 2 y la Tabla 1, los principales productores de soja son EEUU, Brasil y Argentina, siendo China el principal consumidor a nivel mundial. De estos tres países la producción de la soja supone más de un 90% de la producción de semillas oleaginosas, lo que permite vislumbrar la importancia de esta semilla en la economía agrícola de estos países.



**Figura 2.** Principales productores mundiales de soja (Lacelli & Ybran, 2017)

**Tabla 1.** Producción mundial de soja en millones de Toneladas. (Lacelli & Ybran, 2017)..

	2005/ 2006	2006/ 2007	2007/ 2008	2008/ 2009	2009/ 2010	2010/ 2011	2011/ 2012	2012/ 2013	2013/ 2014	2014/ 2015	2015/ 2016*
Estados Unidos	87	72,9	80,7	91,4	90,6	84,2	82,2	91,4	108	104,8	106,9
Brasil	52,5	57,9	59,8	57,3	68,8	74,8	65,8	81,7	86,8	97	100
Argentina	40,5	47,5	46,2	31	52,7	48,9	40,1	49,3	53,4	57	58,5
China	15,5	12,7	15,5	15	15,1	14,5	13	12	12,2	11,5	12
India	8,9	11	9,9	10	12,7	12,2	14,7	11,9	10,5	11,5	8
Paraguay	3,8	6	6,3	3,9	7,5	8,3	4,3	9,1	10	8,8	8,8
Canadá	3,5	2,7	3,3	3,5	4,3	4,2	5,1	5,4	6	6,2	6,2
Otros	10,3	9	9,6	11,3	13,2	14,5	16,4	17,3	21,5	20,6	20,1
<b>Total Mundial</b>	<b>222</b>	<b>219,7</b>	<b>231,3</b>	<b>223,4</b>	<b>264,9</b>	<b>261,6</b>	<b>241,6</b>	<b>278,1</b>	<b>308,4</b>	<b>317,4</b>	<b>320,5</b>

Sin embargo, es en los países sudamericanos donde el mercado de la soja es una de las principales fuentes de ingresos fiscales que ocupa grandes porcentajes en las exportaciones del país. No solo Argentina y Brasil sino también Paraguay, Uruguay y Bolivia. (Schmalko, 2015).

Debido a esto, el afianzamiento de la soja y otros aceites naturales como materia prima natural en la producción de poliuretanos, favorecería en gran medida la economía de países emergentes, y la innovación y desarrollo de nuevas tecnologías y procesos de producción en este tipo de productos.

## 2.2. Poliuretanos

### 2.2.1. Aplicaciones y propiedades

Los poliuretanos son materiales muy versátiles que tienen un amplio rango de aplicaciones debido a la combinación de propiedades físicas, químicas, eléctricas y mecánicas (Redondo, 2015).

Algunas características generales de los poliuretanos son las siguientes (Tecnología de los plásticos, 2011):

- Coeficiente de transmisión de calor muy bajo (permite usar espesores mucho menores que con aislantes tradicionales).
- Debidamente protegidos su duración es ilimitada.
- Alto índice de adherencia a materiales de construcción.
- Alta resistencia a hidrólisis.
- Buena estabilidad térmica en el rango de temperaturas de 73K a 373K.
- Refuerza la superficie aislada
- Impide el crecimiento de hongos y bacterias
- Buena resistencia al ataque de ácidos, álcalis, hidrocarburos etc...

El hecho de que los poliuretanos sean materiales resistentes, versátiles, y con gran durabilidad los convierte en uno de los productos con más posibilidades en cuanto a aplicación e innovación en muchos campos del sector industrial. En la Figura 3 se muestra las posibles aplicaciones de este tipo de materiales.



**Figura 3.** Principales aplicaciones de los poliuretanos.

En el presente TFM nos centraremos en una aplicación en concreto, la de poliuretanos usados como revestimiento anti-corrosivo para cascos de barco.

Pese a las buenas propiedades de durabilidad y resistencia de los poliuretanos usados como revestimiento, largas exposiciones a ambientes agresivos pueden suponer su degradación. Un ejemplo de esto es el agua de mar, medio en el que debido a los microorganismos, animales, sal, luz solar, mareas, lluvias etc... se ve favorecida la degradación de estos revestimientos con la consiguiente contaminación de las aguas (Figura 4). (Rutkowska & Krasowska, 2001)



**Figura 4.** *Casco de barco oxidado debido a la degradación experimentada con el paso del tiempo. [por cortesía de Creative Commons]*

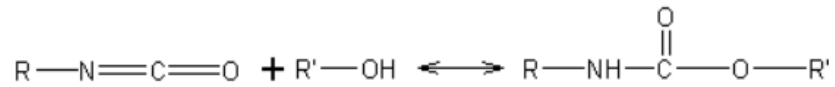
Teniendo en consideración este problema real, , en este TFM se ha realizado un análisis de poliuretanos sintetizados a partir de materias primas naturales, como es el aceite de soja, susceptibles de ser empleados para el recubrimiento de los cascos con la intención de contribuir al estudio de la viabilidad de los mismos buscando combinar dos objetivos, materiales con buenas propiedades y que además ayuden a preservar el medio ambiente por su origen natural.

### **2.2.2. Química del Poliuretano**

Los poliuretanos son resinas sintéticas obtenidas a partir de la polimerización de compuestos que contienen el grupo isocianato ( $N=C=O$ ) con compuestos que contengan el grupo hidroxilo ( $OH-R$ ) (Manfred Kappset, 2004).

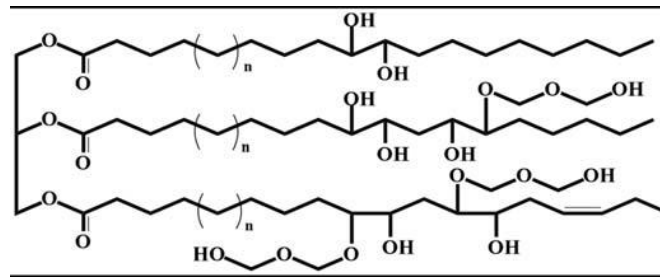
Los poliuretanos abarcan una gran línea de productos en cuanto a dureza se refiere, se extiende desde el caucho blando y elástico, hasta la dureza de la poliamida (Poliuretano(PU), 2014).

Mediante polimerización por condensación, el enlace doble del grupo isocianato adiciona fácilmente compuestos con hidrógenos activos dando lugar a grupos uretano, como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Representación esquemática del proceso de obtención de PU (Poliuretano(PU), 2014)

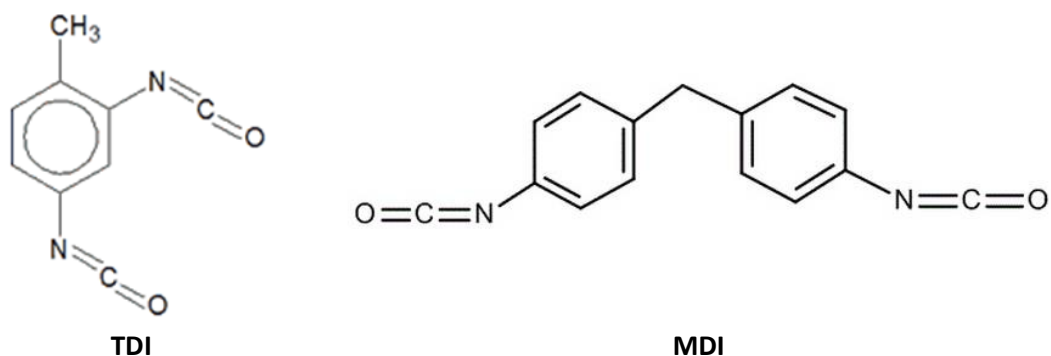
El grupo hidroxilo es aportado por los polioles, líquidos viscosos que se dividen en dos grupos, los poliéterpolioles y los poliésterpolioles. En el caso de este TFM el poliol será aportado por el aceite de soja (Figura 6).



**Figura 6.** Polioli obtenido a partir del aceite de soja

En cuanto a los grupos isocianato, estos se encuentran en los diisocianatos, siendo los más comunes en la obtención de poliuretanos el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de 4,4 difenil-metano (MDI). En la

Figura 7 se muestra la estructura química de ambos diisocianatos.



**Figura 7.** Esquema estructura química del TDI y MDI

### 2.2.3. Clasificación de los poliuretanos

Según su estructura química, los poliuretanos se clasifican en dos grupos, poliuretanos termoestables, si se degradan antes de fundir, y poliuretanos termoplásticos, si funden antes de degradarse.

Los polímeros termoestables se caracterizan por formar cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una red tridimensional que no funde (Santamaria Garzón, 2013). Los más habituales son espumas, utilizadas como aislantes térmicos y espumas resilientes.

Los polímeros termoplásticos (TPU) se podrían situar entre el caucho convencional y los termoplásticos rígidos. Son ampliamente utilizados como adhesivos, suelas de zapato, pinturas etc... Se caracterizan por su elasticidad, alta resistencia a la abrasión, al desgaste, al desgarre, al oxígeno y a la conservación de sus propiedades mecánicas a temperaturas muy bajas.

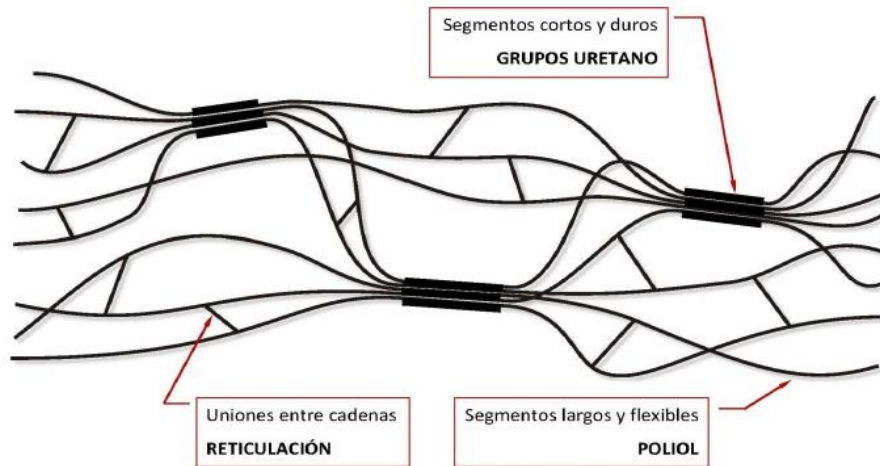
### 2.2.4. Estructura Físico-Química

Como ya se ha mencionado anteriormente, los poliuretanos son materiales sintéticos con una elasticidad similar a la del caucho, pero con unas propiedades mecánicas muy elevadas. Esto se explica a través de su estructura molecular, la cual aúna resistencia y elasticidad en el mismo polímero (FICHA TÉCNICA POLIURETANOS, 2013).

Los poliuretanos elastoméricos son copolímeros lineales segmentados formados por un componente flexible derivado del macrodiol, denominado segmento blando, y un componente duro y rígido formado por el diisocianato y un extensor de cadena, los cuales son dioles de bajo peso molecular. Este último componente es denominado segmento duro (Ratner & Hoffman, 2002). Estos segmentos aparecen señalados de forma esquemática en la Figura 8.

Estos materiales pueden presentar un espectro muy amplio de propiedades debido a las características estructurales peculiares de los mismos, con la existencia de segmentos duros y blandos. Así, la proporción entre segmentos duros y blandos y los reactivos utilizados en la síntesis, dará lugar a diferentes durezas y a las propiedades finales del poliuretano (Bechi, 2013).

Las propiedades mecánicas, físicas, viscosidad y adhesivas pueden ser modificadas mediante el uso de los extensores de cadena para la correcta aplicación del producto final. Esto es debido al bajo peso molecular de estos y su reactividad con el isocianato (Tatai, 2007).



**Figura 8.** Esquema de la estructura de segmentos duros y blandos en los poliuretanos. (FICHA TÉCNICA POLIURETANOS, 2013)

### 2.2.5. Reciclado de los poliuretanos

Uno de los principales inconvenientes de los polímeros en general, incluido los poliuretanos es su reciclado, sin embargo, existen cada vez más nuevas tecnologías que permiten la reutilización de este tipo de materiales de una forma más rentable. Además con el estudio de este TFM sobre la posibilidad de obtener poliuretanos a partir de materias primas naturales podría facilitar el reciclado de los mismos o su eliminación con bajo impacto ambiental.

#### Reciclado mecánico

Los poliuretanos, pueden reutilizarse en la producción de nuevas espumas una vez han sido triturados y convertidos en polvo.

Por ejemplo, los gránulos de las espumas flexibles pueden ser enlazados para dar lugar a productos útiles en la obtención de prendas deportivas. A su vez, se pueden volver a enlazar obteniendo un ciclo de aprovechamiento muy largo (Tecnología de los plásticos, 2011).

Estos gránulos también pueden ser utilizados en la fabricación del suelo del habitáculo de los coches o en función de las condiciones del proceso en recubrimientos del motor.

#### Incineración

El método de incineración consiste básicamente en quemar el material para producir energía eléctrica a partir de la energía desprendida en el proceso.

Recientes experimentos realizados por la PURRC (Polyurethane Recycle and Recovery Council), muestran que es factible añadir alrededor de un 15-20% en peso de poliuretanos en plantas incineradoras sin que ello conlleve un excesivo aumento de las emisiones de cenizas.

### **Reciclado Químico**

Existen tres métodos de reciclado químico de poliuretanos.

- Glicólisis: A 473K los poliuretanos producen polioles mediante reacción con dioles, los cuales pueden ser usados para producir nuevamente poliuretanos.
- Hidrólisis: Mediante este proceso se pueden obtener polioles y aminas intermedias, los cuales pueden usarse también como combustible.
- Pirólisis: En condiciones anaerobias, se puede transformar los poliuretanos en gas y gasoil. Sin embargo, en la actualidad este es un proceso muy poco rentable.



### 3. MATERIALES

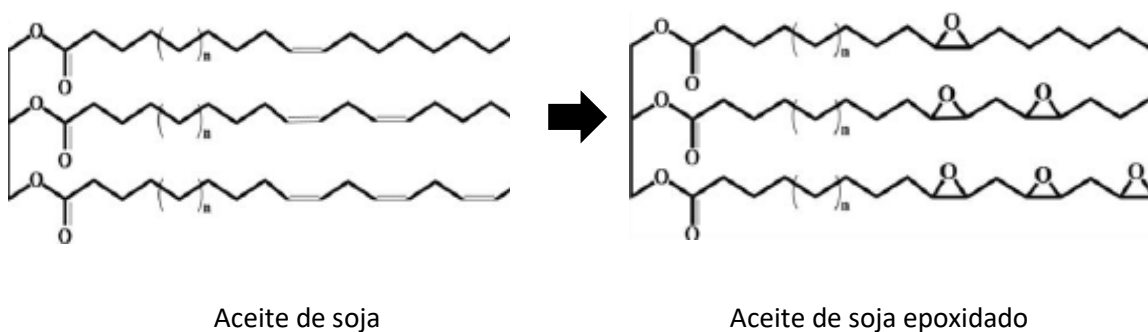
Los materiales caracterizados en este TFM han sido proporcionados por el Profesor Otávio Bianchi de Universidade de Caxias do Sul en Brasil, con el que mis directoras de TFM que pertenecen al departamento de Termodinámica Aplicada de la Universitat Politècnica de València mantienen una colaboración científica.

En este capítulo se explicará brevemente la metodología seguida para la obtención de los poliuretanos en el laboratorio de la Universidad de Brasil, proporcionándose información de la química de los mismos.

#### 3.1. Obtención del poliol a partir del aceite de soja

La obtención del poliol a partir del propio aceite de soja se realizó a través de una reacción de epoxidación seguido de una alcoholisis mediante calentamiento por radio frecuencia sin presencia de catalizador. (Milchert E. & A. Smagowicz, 2009). Con este procedimiento se reduce de forma significativa el tiempo de reacción reduciéndose así mismo la degradación de las cadenas poliméricas. Además de obtener productos más puros y limpios ya que los catalizadores tradicionales consisten en metales pesados.

En la Figura 9. Esquema del proceso de epoxidación del aceite de soja.



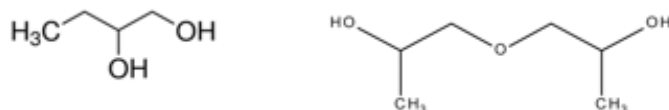
**Figura 9.** Esquema del proceso de epoxidación del aceite de soja

Como puede observarse, los grupos epóxido se han formado en los dobles enlaces del aceite de soja, los cuales reaccionarán en el siguiente paso para formar el poliol final (Figura 6).

### 3.2. Síntesis de poliuretanos con y sin extensores de cadena

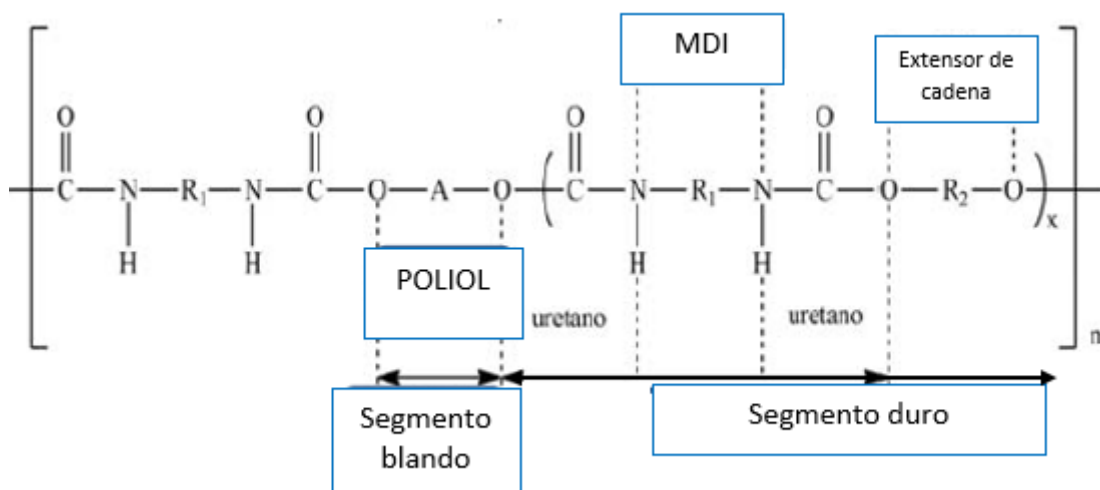
Los poliuretanos fueron sintetizados por el método de una etapa, es decir, todos los reactivos fueron introducidos simultáneamente en el reactor.

Como polirol se utilizó el obtenido del aceite de soja obtenido tal como se ha descrito anteriormente. Como isocianato se empleó el 4,4-difenil metano (MDI) y los diferentes extensores de cadena utilizados, mostrados en la Figura 10 fueron el etano 1,2-diol (MEG), butano 1,2-diol (BDO) y el dipropilenglicol (DPG) (Figura 10). Además, se utilizó dimetilformamida (DMF) como disolvente.



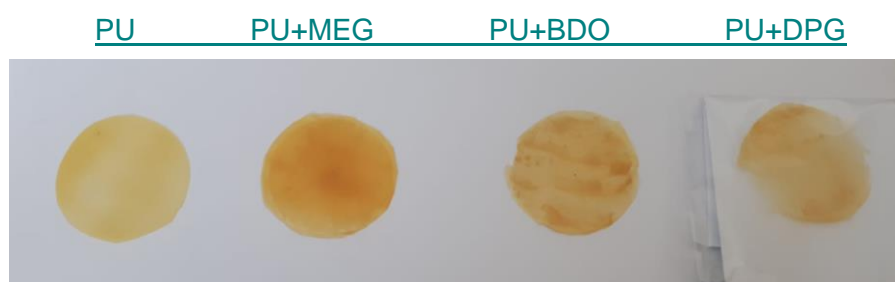
**Figura 10** Extensores de cadena. Respectivamente MEG, BDO y DPG.

A través de la reacción expuesta y los extensores de cadena mostrados anteriormente, el consumo total de MDI se dio después de 96 h de polimerización a 333K, obteniéndose la molécula que se muestra en la Figura 11. Como se puede observar, los extensores de cadena junto con el diisocianato forman los enlaces uretano, que constituyen el segmento duro, y el polirol constituye el segmento blando.



**Figura 11.** Molécula de Poliuretano obtenido tras la reacción.

En la Figura 12 se recoge una imagen de las muestras de los distintos poliuretanos obtenidos ya preparados en forma de films para su análisis DRS.



**Figura 12.** Imagen de los films de los poliuretanos preparados sin y con los tres extensores diferentes empleados

### 3.3. Test de hidrólisis realizado sobre las muestras

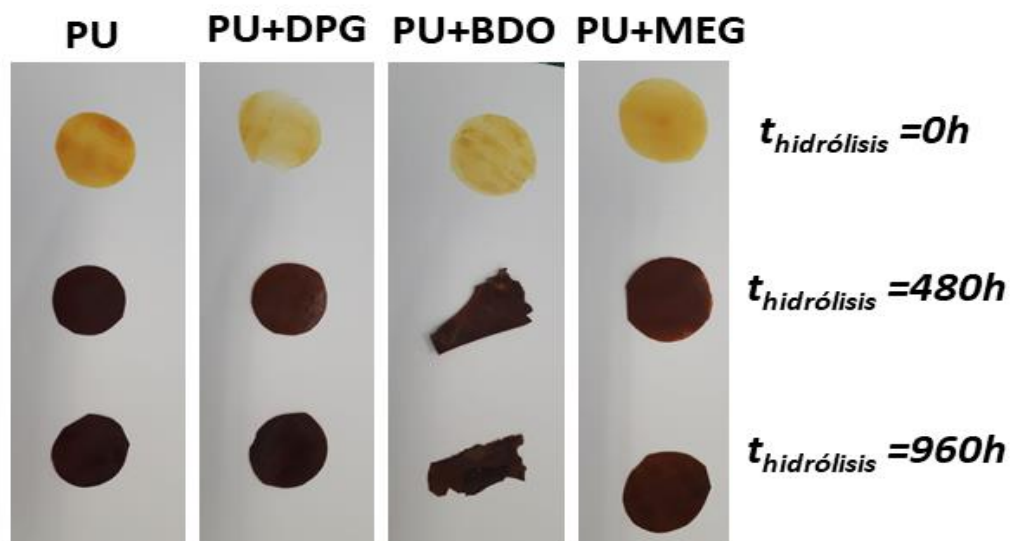
Las muestras obtenidas de poliuretanos (PU+PURO, PU+BDO, PU+DPG y PU+MEG) fueron sometidas a hidrólisis durante dos tiempos de hidrólisis diferentes. El proceso consistió en sumergir las muestras en agua destilada a 343K durante 480 y 960h. Se utilizó cuatro muestras para cada tiempo. Posteriormente, se introdujeron las muestras en una estufa de vacío a 313K, hasta su utilización en los ensayos de DRS y DMA llevados a cabo, con objeto de evitar que absorbieran agua presente en la humedad ambiental y puedan modificarse las propiedades de los films analizados.

En la Tabla 2 se recoge la terminología que emplearemos en lo que sigue para hacer referencia a las muestras analizadas, que en total fueron 12.

**Tabla 2.** Terminología empleada para hacer referencia a cada una de las 12 muestras analizadas

<b>muestra</b>	<b>Sin hidrólisis</b>	<b>hidrólisis durante 480h</b>	<b>hidrólisis durante 960h</b>
PU	PU	PU 480h	PU 960h
PU+MEG	PU+MEG	PU+MEG 480h	PU+MEG 960h
PU+BDO	PU+BDO	PU+BDO 480h	PU+BDO 960h
PU+DPG	PU+DPG	PU+DPG 480h	PU+DPG 960h

Las muestras sometidas a hidrólisis presentan un claro cambio de color tal como se muestra en Figura 13. Este cambio de color nos está indicando claramente la existencia de un cambio químico en las muestras sometidas a hidrólisis.



**Figura 13.** Muestras de PU, PU+PURO, PU+DPG, PU+BDO y PU+MEG sin hidrolizar y sometida a hidrólisis durante 480h y 960h.

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización química de las muestras analizadas en este TFM fue realizada en Brasil, tras su síntesis, por componentes del grupo de investigación dirigido por el Profesor Octavio Bianchi.

En este TFM se presentan los resultados obtenidos de los análisis por espectroscopia de relajación dieléctrica y análisis dinámomecánico para las cuatro muestras de poliuretano antes y después de ser sometidas a hidrolisis durante dos periodos de tiempo diferentes, 480 y 960 h.

### 4.1. Espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)

El comportamiento dieléctrico es una herramienta muy útil a la hora de estudiar la dinámica de los polímeros. Permite establecer relaciones entre la estructura de los materiales analizados y las propiedades de los mismos. Así, en el caso de los materiales analizados en este TFM las propiedades de los mismos estarán directamente relacionadas con la morfología de los segmentos duros y blandos. El análisis de la respuesta al campo eléctrico de las muestras analizadas nos permitirá conocer la influencia y el efecto de estos segmentos en el poliuretano en un amplio rango de frecuencia y temperatura.

Para realizar este estudio, se utilizará el método de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) la cual se basa en observar la respuesta del material cuando es sometido a un campo eléctrico externo a diferentes frecuencias. Esta técnica permite analizar además la respuesta del material variando la temperatura de la muestra, posibilitando el estudio de procesos de diferente naturaleza: dipolares y conductivos. (Kremer, 2003).

El análisis de la respuesta del material puede realizarse en función de la dependencia de diferentes constantes (impedancia, admitancia, permitividad dieléctrica, módulos dieléctricos, conductividad,...) con la temperatura y la frecuencia. Todas estas constantes están relacionadas entre sí, pudiéndose elegir para el análisis cualquiera de ellas en función del objetivo a analizar.

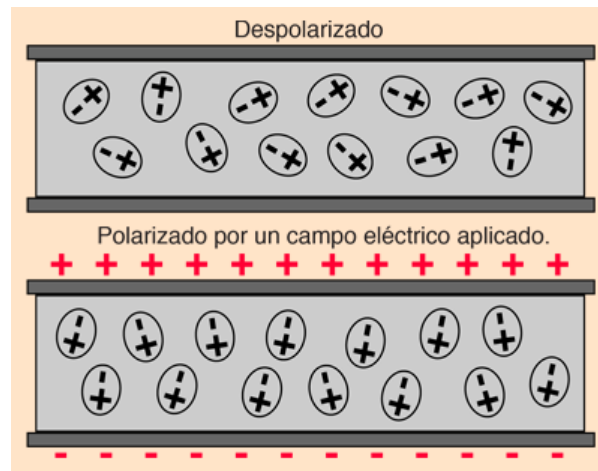
Mayoritariamente, los polímeros son materiales dieléctricos. Los dieléctricos son materiales que permiten un flujo de campo eléctrico, pero no de partículas, lo que hace considerarlos como materiales aislantes o no conductores.

#### 4.1.1. Fundamentos de la espectroscopia de relajación dieléctrica

Los equipos DRS se basan en la medición de la corriente generada ( $I_0$ ) por una muestra al aplicar un voltaje ( $U_0$ ) a una frecuencia fija ( $f = \omega / 2\pi$ ).

Como se ha comentado anteriormente, los polímeros son materiales dieléctricos, por lo que pese a ser aislantes, permiten el flujo de un campo eléctrico interno cuando se someten a un campo eléctrico externo (Figura 14). Esto se conoce como polarización la cual consiste en el ordenamiento de los dipolos en la dirección del campo eléctrico aplicado. El tiempo

característico que tardan los dipolos en alinearse se conoce como tiempo de relajación ( $\tau$ ) (Prieto, 2012).



**Figura 14.** Efecto de la aplicación del campo eléctrico sobre los dipolos de un polímero. (Olmo, s.f.)

Los materiales dependiendo de su naturaleza química poseen diferentes grupos funcionales, diferentes interacciones entre ellos, diferentes enlaces, diferentes distribuciones de carga etc... El conjunto de todas estas características hace que en ausencia de campos eléctricos posean un comportamiento dipolar característico de la distribución de cargas del sistema en equilibrio. Al aplicar el campo eléctrico alterno, las cargas se redistribuyen, se reordenan, es decir, la situación de equilibrio queda desplazada hacia otra nueva. Este fenómeno será distinto según el tipo de material. Si el material es un conductor, este reordenamiento se traduce en una conductividad de cargas, mientras que si el material es un aislante se produce una deformación en la distribución de cargas.

Este fenómeno de polarización, a nivel microscópico, puede proceder a través de mecanismos distintos: (Londoño, 2011):

- **Polarización electrónica u óptica:** Se genera debido a que el campo eléctrico causa un desplazamiento del centro de masa original a la nube electrónica respecto al centro atómico positivo. Es decir, las cargas positivas se colocarán en la dirección del campo y las negativas en la dirección opuesta, generando un momento dipolar inducido. Se genera a frecuencias muy altas, no siendo objeto de estudio en el presente estudio.
- **Polarización atómica o iónica o vibracional:** Ocurre por la distorsión de la vibración normal del arreglo atómico ocasionada por el desplazamiento relativo de los iones o átomos de la red. Dependiendo de la estructura del material, si este tiende a sufrir flexiones y deformaciones de sus enlaces, la polarización atómica contribuirá más que la electrónica en la polarización total. El tiempo requerido para la polarización y despolarización electrónica y atómica es muy corto ( $10^{-15} - 10^{-12}$ s). Este proceso de polarización también se conoce bajo la denominación de resonancia.
- **Polarización orientacional:** Las moléculas que ya poseen momentos de dipolos permanentes tienden a alinearse con el campo eléctrico aplicado dando una polarización neta en la dirección del mismo. Los dipolos interactúan entre sí hasta alcanzar una posición de equilibrio que será diferente en función de la temperatura y del campo eléctrico aplicado. Los dipolos se ven afectados, se desorientan por efecto de la agitación térmica. El campo eléctrico hace que los dipolos se ordenen hacia una posición

determinada. Las frecuencias a las que ocurre este fenómeno son considerablemente más bajas que las de la polarización electrónica y atómica. El tiempo requerido para la polarización y despolarización orientacional es muy grande y varía en un amplio rango dependiendo del sistema eléctrico.

Para ilustrar los diferentes modos de polarización y la frecuencia/tiempos a los que ocurren, en la Figura 15 se muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) con la frecuencia. A simple vista puede observarse que esta disminuye a medida que se aumenta la frecuencia del campo eléctrico. (Callister, 2007)

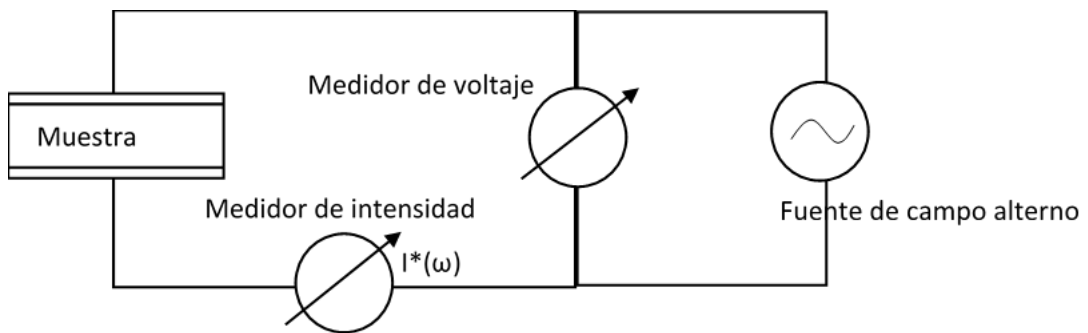
Como puede observarse también en la Figura 15 a las frecuencias características de la espectroscopia dieléctrica, la polarización debida a los mecanismos iónicos y electrónicos no contribuye significativamente a la permitividad en todo el espectro de frecuencias. La variación de la permitividad con la frecuencia será debida prácticamente en su totalidad a la polarización orientacional.

**Figura 15.** Polarización en función de la frecuencia de aplicación el campo eléctrico (Blythe, 1979).

A partir del voltaje aplicado para cada frecuencia ( $\omega=2\pi f$ ),  $V(\omega)$ , y la corriente generada,  $I(\omega)$ , es posible obtener la impedancia del material:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (1)$$

En la Figura 16 se muestra un esquema del circuito eléctrico que simula las medidas experimentales llevadas a cabo.



**Figura 16.** Esquema del circuito eléctrico de nuestras medidas de espectroscopia dieléctrica.

La impedancia está relacionada con la permitividad mediante la siguiente relación

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{d}{e_0 * A} * \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (2)$$

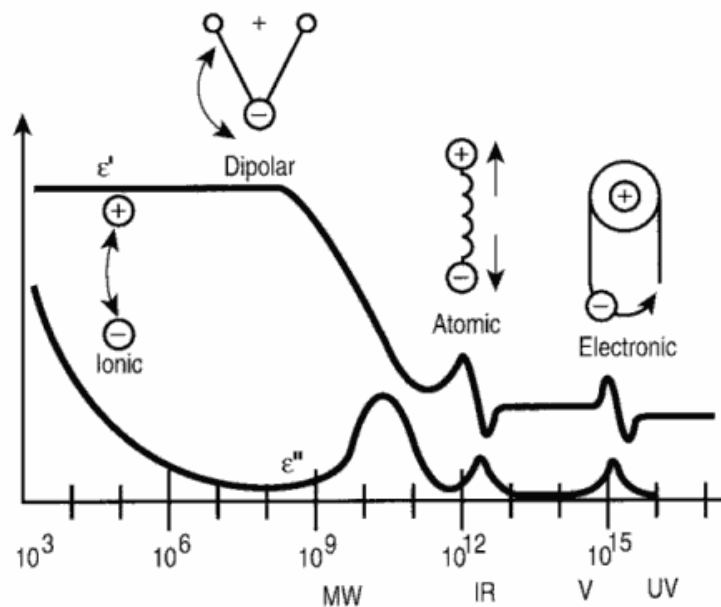
donde  $d$  y  $A$  son parámetros geométricos característicos de la muestra (respectivamente, espesor y área de la muestra) y  $e_0$  es la permitividad en el vacío.

La permitividad,  $\epsilon^*(\omega)$  es una constante compleja, ya que el desplazamiento puede estar desfasado respecto al campo eléctrico, expresándose de la siguiente forma:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad (3)$$

La parte real de la permitividad compleja,  $\epsilon'$ , mide la capacidad de almacenamiento, asociada con la presencia de grupos funcionales capaces de cargarse y orientarse en la cadena principal o cadenas laterales del material, de este modo, al aplicar el campo alterno, estos grupos funcionales reaccionan y se cargan orientándose en posiciones lo más estables posibles, alcanzando posiciones más estables que las originales en las que el campo alterno no estaba presente, el sistema ahorra energía, o lo que es lo mismo, el sistema almacena energía en forma de alineamiento de dipolos. La energía que se absorbe y se libera cuando cambia el campo eléctrico alterno será mayor cuanto mayor sea la permitividad, cuanto más alto sea el valor de la permitividad mejor aislante es el material.

La parte imaginaria de la permitividad compleja,  $\epsilon''$ , está relacionada con la energía disipada (Dieléctrico lineal, 2009), y su dependencia con la frecuencia aparece representada en la Figura 17. La parte imaginaria de la permitividad compleja presenta un valor máximo a la misma frecuencia a la que la parte real presenta un punto de inflexión, estando relacionado como más tarde se indicará dicha frecuencia característica con el tiempo de relajación del proceso de relajación asociado a los cambios observados.



**Figura 17.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja

Una vez se aplica el campo eléctrico, la respuesta dieléctrica consistirá en la suma de la contribución debida a los procesos de relajación de los dipolos del material y a la debida a la conducción asociada a las cargas móviles.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{dip}^*(\omega) + \epsilon_{cond}^*(\omega) \quad (4)$$

Para el análisis de datos dieléctricos se emplean diferentes modelos empíricos basados en el modelo de Debye (Kremer, 2003), siendo el modelo empírico de Havriliak-Negami (HN) el más empleado ya que recoge a otros modelos empíricos para valores específicos de algunos de los parámetros del mismo (Havriliak & Negami, 1966) (Havriliak & Negami, 1997)

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\left[1 + (j\omega\tau_0)^a\right]^b} \quad (5)$$



donde  $\varepsilon_\infty$  es la permitividad dieléctrica no relajada,  $\varepsilon_0$  es la permitividad dieléctrica relajada,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  es la intensidad dieléctrica,  $a$  y  $b$  son parámetros de forma relacionados con la distribución y simetría del proceso de relajación ( $0 < a, b < 1$ ) y  $\tau_0$  es el tiempo de relajación, relacionado con la frecuencia del máximo a través de la siguiente relación (Kremer, 2003):

$$\tau_{max} = \tau_0 \left[ \frac{\sin \frac{\pi ab}{2(1+b)}}{\sin \frac{\pi a}{2(1+b)}} \right]^{1/a}; f_{max} = \frac{1}{2\pi\tau_{max}} \quad (6)$$

donde  $f_{max}$  es la frecuencia a la cual  $\varepsilon''$  alcanza el máximo.

Para la obtención de la dependencia del tiempo de relajación con la frecuencia habitualmente se analizan los resultados experimentales empleando el modelo de HN. La parte real e imaginaria de la permitividad compleja de acuerdo con la ecuación de HN puede expresarse en función de los parámetros del modelo de HN como sigue:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + r^{-b/2} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \cos b\theta \quad (7)$$

$$\varepsilon''(\omega) = r^{-b/2} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \sin b\theta \quad (8)$$

donde;

$$r = \left[ 1 + (\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \cos(a \cdot \pi/2) \right]^2 + \left[ (\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \sin(a \cdot \pi/2) \right]^2$$

$$\theta = \arctg \left[ \frac{(\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \sin(a \cdot \pi/2)}{1 + (\omega \cdot \tau_0)^a \cdot \cos(a \cdot \pi/2)} \right] \quad (9,10)$$

La dependencia con la temperatura del tiempo de relajación característico para procesos no cooperativos, obedece el comportamiento de Arrhenius, (Potter & Zanotto, 2000):

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (11)$$

donde  $\tau_0$  es factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación aparente y  $R$  la constante universal de los gases.

Por otra parte, para procesos cooperativos la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación característico es de tipo Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) (Vogel, 1921)

$$\tau_{max} = \tau_0 \cdot \exp \left[ \frac{M}{T - T_v} \right] \quad (12)$$

donde  $\tau_0$  es el prefactor del orden de pico segundos,  $M$  es un parámetro que define la energía de activación de relajación y  $T_v$  es la temperatura de Vogel.

Con el propósito de eliminar el efecto del error asociado con la determinación de los parámetros geométricos de la muestra (sección y espesor) puede resultar de interés el análisis de los espectros en términos de la  $\tan \delta$ .

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (13)$$

## 4.2. Análisis Dinamomecánico (DMA)

Las propiedades mecánicas de un plástico pueden determinarse empleando análisis dinamomecánico (DMA). Dichas propiedades son dependientes de la temperatura y frecuencia (tiempo). Así, a mayor temperatura menor rigidez del material y menor viscosidad. Esto se conoce como un comportamiento viscoelástico.

El DMA es una técnica que se utiliza para medir las propiedades mecánicas y viscoelásticas de materiales de diferente naturaleza química, como los termoplásticos, termoestables, elastómeros, cerámicos y metales los cuales son sometidos a esfuerzos dinámicos periódicos.

Es una de las herramientas más potentes para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros, ya que tiene una gran sensibilidad para detectar cambios de movilidad interna de las moléculas. (Carrascal & Casado, 2008) El análisis consiste en aplicar una carga de tipo sinusoidal a la muestra, la cual se deforma también obteniendo una función sinusoidal. Para cualquier punto de la curva obtenida, el esfuerzo aplicado sigue la siguiente relación:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (14)$$

donde  $\sigma$  corresponde al esfuerzo en un tiempo  $t$ ,  $\sigma_0$  es el esfuerzo máximo y  $\omega$  es la frecuencia de oscilación.

Puesto que los plásticos presentan un comportamiento intermedio entre un sólido elástico ideal (no hay desfase entre tensión y deformación) y un líquido ideal (desfase de  $90^\circ$  entre tensión y deformación) es necesario determinar el ángulo de desfase entre tensiones y deformaciones para conocer el comportamiento del material. (Valle Lazaro, 2013)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t - \delta) \quad (15)$$

donde  $\delta$  es el ángulo de desfase entre las tensiones y las deformaciones.

El módulo resultante de la división entre ambas, llamado módulo complejo es:

$$E^* = \frac{\sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)}{\varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)} \quad (16)$$

Si se descompone la expresión de la tensión:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin(\delta) \quad (17)$$

Se deduce que la tensión tiene dos componentes:

- En fase con la deformación  $\sigma \cdot \cos(\delta)$

- Desfase de 90° con la deformación  $\sigma_0 \cdot \sin(\delta)$

Por otro lado, el módulo complejo se puede descomponer en su componente elástica ( $E'$ ) en fase con la deformación, y en su componente viscosa  $E''$  desfasada 90° con la deformación.

$$E' = \frac{\sigma_0 \cdot \cos(\delta)}{\varepsilon_0} \quad (18)$$

El valor de este parámetro está directamente relacionado con la rigidez del material

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cdot \sin(\delta)}{\varepsilon_0} \quad (19)$$

Se trata de la energía absorbida durante la tensión que no devuelve al dejar de ser aplicada.



## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.1. Acondicionamiento de las muestras

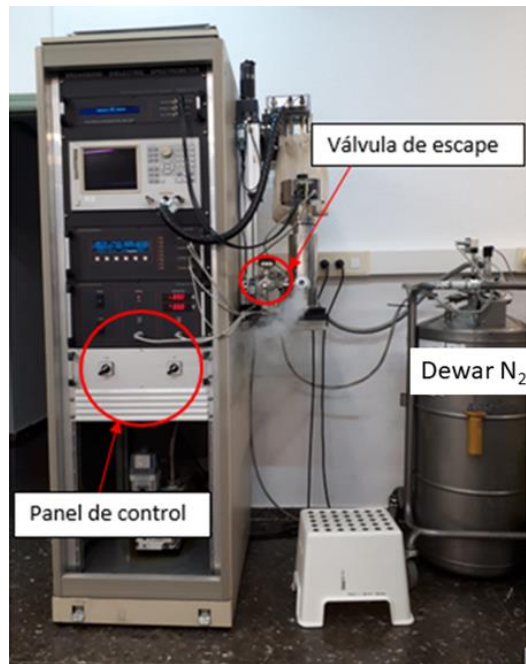
Las muestras en forma de films, tal como se muestra en Figura 12 se almacenaron en una estufa a 323K con el fin de evitar que absorban humedad y se degraden o proporcionen valores de conductividad, en las medidas dieléctricas, que enmascaren los procesos de relajación dieléctricos (Figura 18).



**Figura 18.** *Imagen mostrando el acondicionamiento al que fueron sometidas las muestras caracterización de las mismas por DMA y DRS.*

### 5.2. Descripción de medidas DRS

Para las medidas de DRS se empleó el espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer (Hundsagen, Alemania) que se muestra en la Figura 19. Las condiciones de operación se fijaron mediante un software, el WinDeta. El control de la temperatura de operación se realiza con un equipo auxiliar, el Novocontrol Quatro cryosystem, que es capaz de alcanzar la temperatura especificada con un error máximo de 0.1 K.



**Figura 19.** Imagen del Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer empleado en las medidas DRS

La caracterización de las muestras de este TFM se realizó en el intervalo de frecuencias y temperaturas de  $10^{-2}$  –  $10^8$  Hz y 138-433K, respectivamente. El campo aplicado fue de 1V. Para las muestras sin hidrolizar se hizo el barrido de frecuencias para cada temperatura, siendo el paso de temperaturas empleado de 5K, mientras que para las muestras hidrolizadas se empleó un paso de 10K. La temperatura de medida fue controlada mediante un flujo de  $N_2$  con un error de 0.1 K durante cada proceso de medición. La celda empleada para realizar las medidas se muestra en la Figura 20.

Se utilizaron electrodos de geometría cilíndrica de cobre recubiertos por una fina capa de oro (Figura 20). En orden a minimizar los errores experimentales es preferible utilizar electrodos de alto diámetro y muestras de bajo espesor. El tamaño de los electrodos se escoge en función del tamaño de las muestras, ya que estas tienen que cubrir toda la superficie del electrodo para evitar los posibles cortocircuitos debidos al contacto entre ambos electrodos. Para la mayoría de las muestras a excepción de dos de ellas se emplearon electrodos de 40 mm de diámetro.

Con el objeto de minimizar errores experimentales asociados con la presencia de impurezas, se limpiaron los electrodos con un limpiador especial para metales ayudándose de bastoncillos de algodón. Después se lavaron con agua y finalmente con acetona, eliminándose cualquier vestigio de humedad con papel secante.



**Figura 20.** Imagen de la celda de medida con la muestra colocada entre los electrodos de cobre recubiertos con oro de 40 mm.

Para medir el espesor de las muestras en primer lugar se midió el espesor de los dos electrodos con ayuda de un tornillo micrométrico. A continuación, se coloca la muestra entre ambos electrodos y se vuelve a medir el espesor. La diferencia de las dos medidas nos proporcionó el valor del espesor de las muestras. Se procedió de esta manera para evitar que se quebraran los films. En la Tabla 3 se recoge el espesor y diámetro de las doce muestras ensayadas.

**Tabla 3.** Espesor y diámetro de las muestras ensayadas por DRS.

	PU	PU 480h	PU 960h
<b>espesor, mm</b>	0.18	0.46	0.18
<b>diámetro, mm</b>	40	40	40
	PU+MEG	PU+MEG 480h	PU+MEG 960h
<b>espesor, mm</b>	0.19	0.98	0.15
<b>diámetro, mm</b>	40	40	40
	PU+BDO	PU+BDO 480h	PU+BDO 960h
<b>espesor, mm</b>	0.14	0.65	0.1
<b>diámetro, mm</b>	40	20	20
	PU+DPG	PU+DPG 480h	PU+DPG 960h
<b>espesor, mm</b>	0.16	0.93	1.25
<b>diámetro, mm</b>	40	40	40

Para la puesta en marcha del equipo, en primer lugar se abre la válvula de escape en sentido contrario a las agujas del reloj (Figura 19). A continuación, se enciende el equipo desde el panel de control (Botón "MAINS"), después se cierra la válvula de escape y se enciende la

bomba (botón "VACUUM"). Es interesante encender el equipo unos 20 minutos antes del inicio de las medidas.

Antes del inicio de las muestras se procedió a calibrar la celda de medida (Figura 20). Una vez realizada la calibración del equipo se realiza un test de la misma mediante la medición de una muestra patrón.

Una vez calibrado el equipo se procedió a programar el ensayo haciendo uso del software del equipo (winDETA v5):

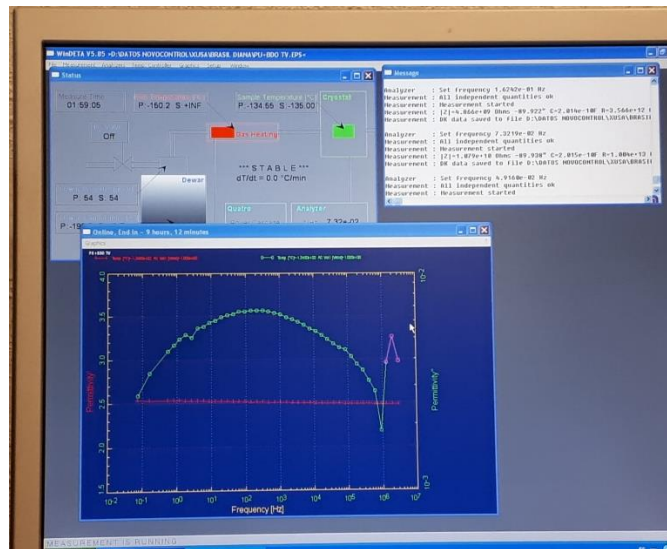
- i. Se introducen los parámetros geométricos de las muestras, los valores de diámetro y espesor de las mismas recogidos en la Tabla 3
- ii. Se introducen las condiciones experimentales de medida:
  1. TEMPERATURAS de ensayo, temperatura inicial (138K ó 143K) y final (433K) y el paso (5K ó 10K). Se pueden programar las isoterms desde temperaturas bajas a altas o a la inversa, en nuestro caso se eligió la primera opción.
  2. FRECUENCIAS de ensayo:  $3.00 \cdot 10^6$ ,  $2.01 \cdot 10^6$ ,  $1.35 \cdot 10^6$ ,  $9.08 \cdot 10^5$ ,  $6.10 \cdot 10^5$ ,  $4.09 \cdot 10^5$ ,  $2.75 \cdot 10^5$ ,  $1.85 \cdot 10^5$ ,  $1.24 \cdot 10^5$ ,  $8.32 \cdot 10^4$ ,  $5.58 \cdot 10^4$ ,  $3.75 \cdot 10^4$ ,  $2.52 \cdot 10^4$ ,  $1.69 \cdot 10^4$ ,  $1.13 \cdot 10^4$ ,  $7.62 \cdot 10^3$ ,  $5.12 \cdot 10^3$ ,  $3.44 \cdot 10^3$ ,  $2.31 \cdot 10^3$ ,  $1.55 \cdot 10^3$ ,  $1.04 \cdot 10^3$ ,  $6.98 \cdot 10^2$ ,  $4.69 \cdot 10^2$ ,  $3.15 \cdot 10^2$ ,  $2.11 \cdot 10^2$ ,  $1.42 \cdot 10^2$ ,  $9.52 \cdot 10^1$ ,  $6.39 \cdot 10^1$ ,  $4.29 \cdot 10^1$ ,  $2.88 \cdot 10^1$ ,  $1.94 \cdot 10^1$ ,  $1.30 \cdot 10^1$ ,  $8.72 \cdot 10^0$ ,  $5.86 \cdot 10^0$ ,  $3.93 \cdot 10^0$ ,  $2.64 \cdot 10^0$ ,  $1.77 \cdot 10^0$ ,  $1.19 \cdot 10^0$ ,  $7.99 \cdot 10^{-1}$ ,  $5.37 \cdot 10^{-1}$ ,  $1.62 \cdot 10^{-1}$ ,  $7.32 \cdot 10^{-2}$ ,  $4.92 \cdot 10^{-2}$  Hz.

Una vez programa la medida, se saca la muestra de la estufa (Figura 18), y se introduce entre los electrodos para comenzar el análisis (Figura 20). Para asegurarse que la muestra está bien colocada en los electrodos y que los datos obtenidos son fiables (sin ruidos) se realiza un ensayo previo a temperatura ambiente, con la celda ya en el interior del equipo con objeto de evitar la absorción de humedad por parte de la misma. Una vez realizado este test se inicia la toma de datos. Antes de realizar el barrido de temperatura, se realizó una medida a 323K y otra a 373K, con objeto de eliminar la posible humedad adsorbida durante la manipulación de las muestras antes de ser insertadas en la celda de medida.

Durante el análisis, mediante el software propio del equipo (winDETA v5) se puede conocer el punto exacto del ensayo en el que nos encontramos mostrándose en la pantalla del ordenador un esquema del proceso de medida, una tabla con los valores de impedancia obtenidos y una gráfica a tiempo real de los resultados experimentales obtenidos en la medida de cada isoterma (Figura 21). A parte de los ítems citados es posible registrar los parámetros del depósito de nitrógeno, la duración actual del ensayo y el tiempo estimado para que finalice.

Con respecto al graficado de los resultados experimentales es posible elegir la representación de diferentes variables. En la Figura 21 se representa la isoterma de 138K en términos de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja. Así, en la parte imaginaria se observa un proceso muy distribuido, que prácticamente abarca todo el intervalo de frecuencias barrido.



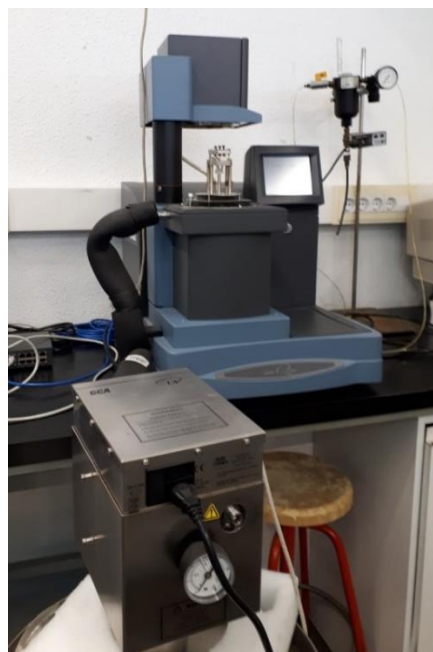


**Figura 21.** Imagen del control de las medidas llevadas a cabo mediante el software winDETA.

### 5.3. Descripción de medidas DMA

Para las medidas de DMA se empleó el analizador mecánico DMA-Q800 de TA-Instruments que se muestra en la Figura 22. Las condiciones de operación se fijaron mediante el software del equipo.

Las medidas se realizaron a una frecuencia constante de 10 Hz y una amplitud de  $5\mu\text{m}$  con el modo single cantiléver. Se realizaron las medidas entre 193K y 373K siendo el paso empleado de 5K utilizando nitrógeno líquido para refrigerar.



**Figura 22.** Imagen del analizador dinamomecánico Q-800 empleado para las medidas de DMA.



## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

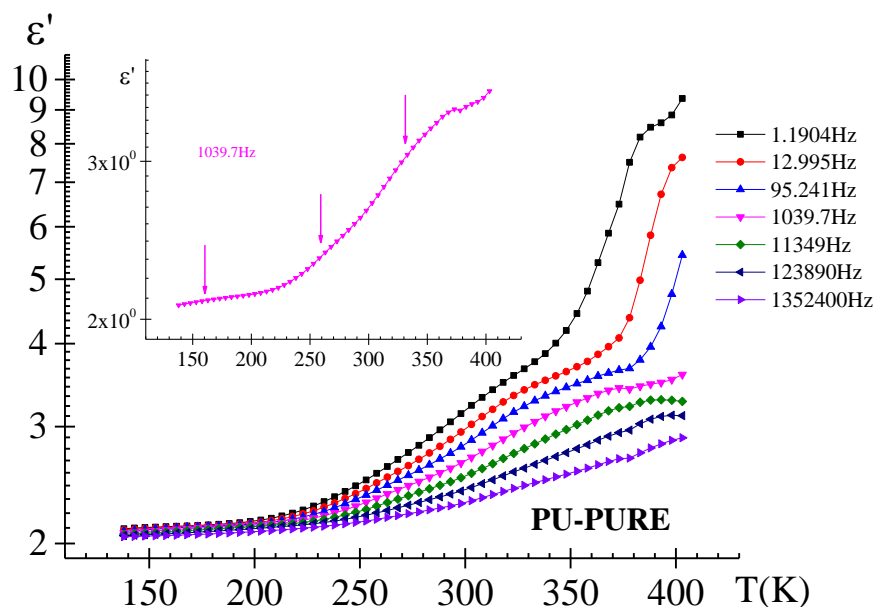
En este apartado se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos en los diferentes análisis realizados sobre las muestras de poliuretanos.

### 6.1. Análisis de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)

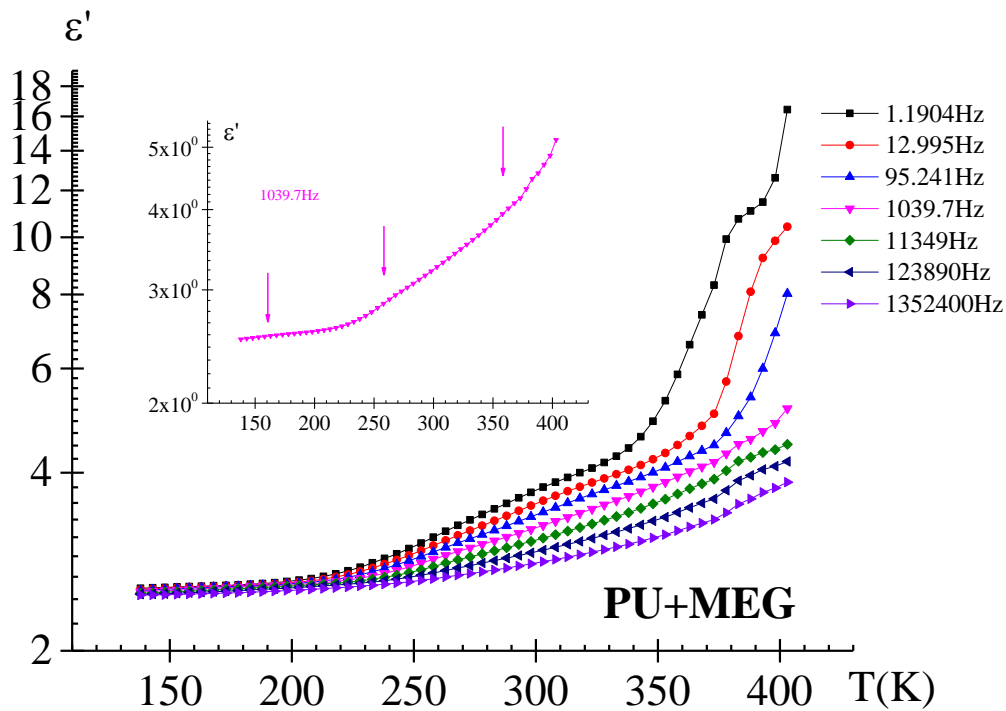
#### 6.1.1. Análisis del efecto de la naturaleza química del extensor empleado

Para iniciar el análisis del efecto de la naturaleza del extensor hemos graficado los resultados experimentales de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura y la frecuencia, tanto para el poliuretano puro como para el poliuretano con los tres diferentes extensores de cadena empleados.

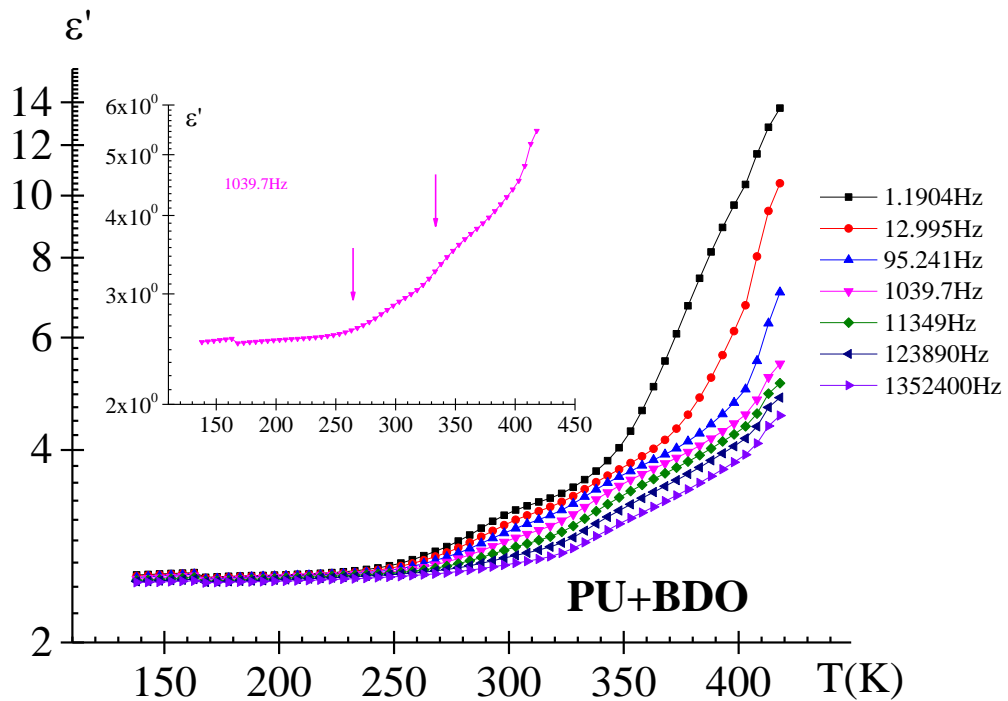
Para ello, en primer lugar, vamos a analizar la dependencia de la parte real de la permitividad ( $\epsilon'$ ) con la temperatura. Para ello hemos representado dicha dependencia para cada una de las muestras en las figuras 23, 24, 25 y 26. En aras a simplificar la representación se ha dibujado únicamente una frecuencia por cada década en el intervalo de frecuencias experimental ensayado. Las isócronas de las cuatro muestras presentan similares tendencias. La permitividad aumenta ligeramente con la temperatura a temperaturas bajas, observándose a temperaturas altas dos fuertes incrementos asociados, probablemente, con las temperaturas de transición vítrea correspondientes a los segmentos duros y blandos del poliuretano.



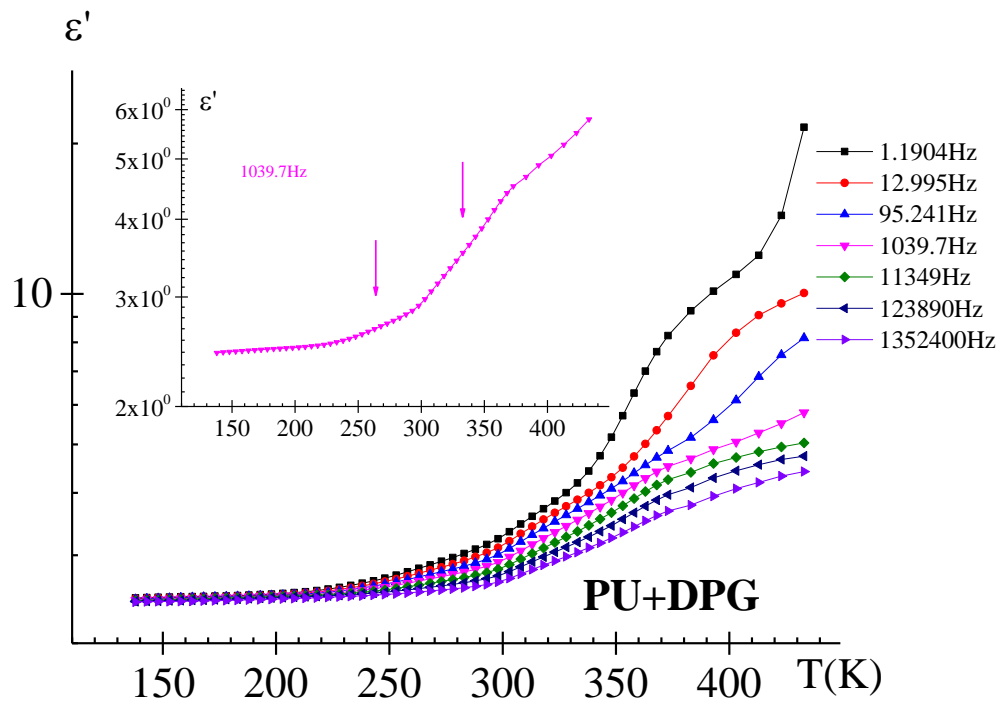
**Figura 23.** Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz.



**Figura 24.** Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+MEG. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz.

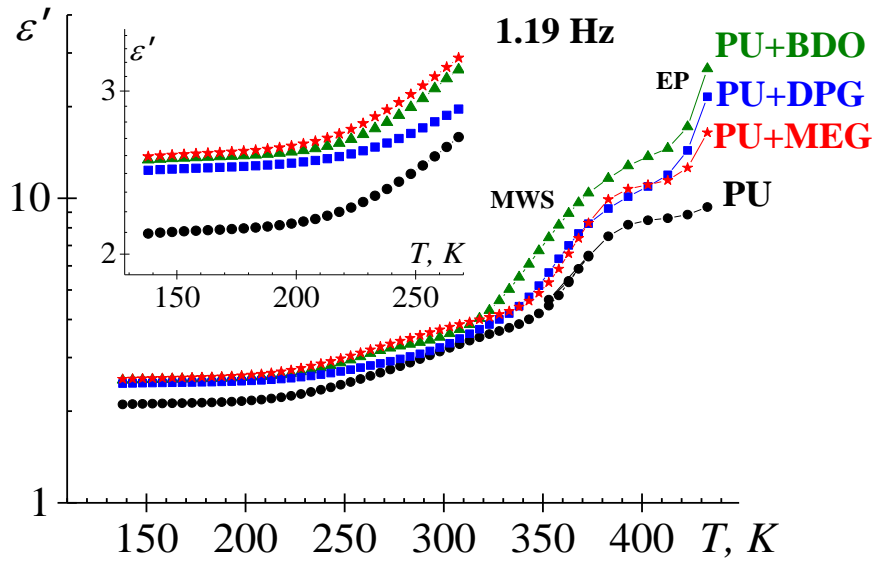


**Figura 25.** Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+BDO. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz.



**Figura 26.** Dependencia con la temperatura de la parte real de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+DPG. En inset se muestra únicamente la dependencia para la isócrona de 1039.7 Hz.

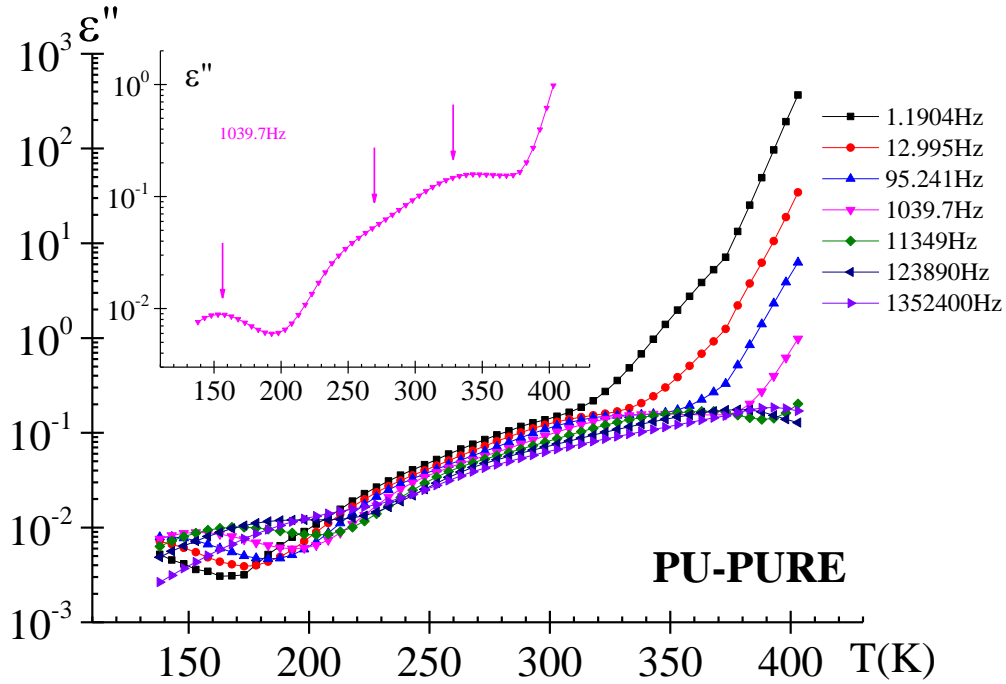
En orden a establecer comparaciones entre las isócronas obtenidas para las diferentes muestras, en la Figura 27 se ha representado la dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica a la frecuencia de 1.1904 Hz. Como se puede apreciar, claramente la adición de un extensor al PU se traduce en un aumento de la permitividad dieléctrica, con independencia de la naturaleza del mismo, siendo a temperaturas altas donde la diferencia entre las curvas es mayor para los diferentes extensores empleados. Para todas las muestras el aumento observado a las más altas temperaturas está probablemente asociado con la presencia de procesos conductivos entre las interfaces de segmentos duros y blandos. (procesos Maxwell-Wagner-Sillars, MWS) y entre la interface electrodo-muestra (procesos de polarización de electrodos, EP). (Maxwell, 1893)



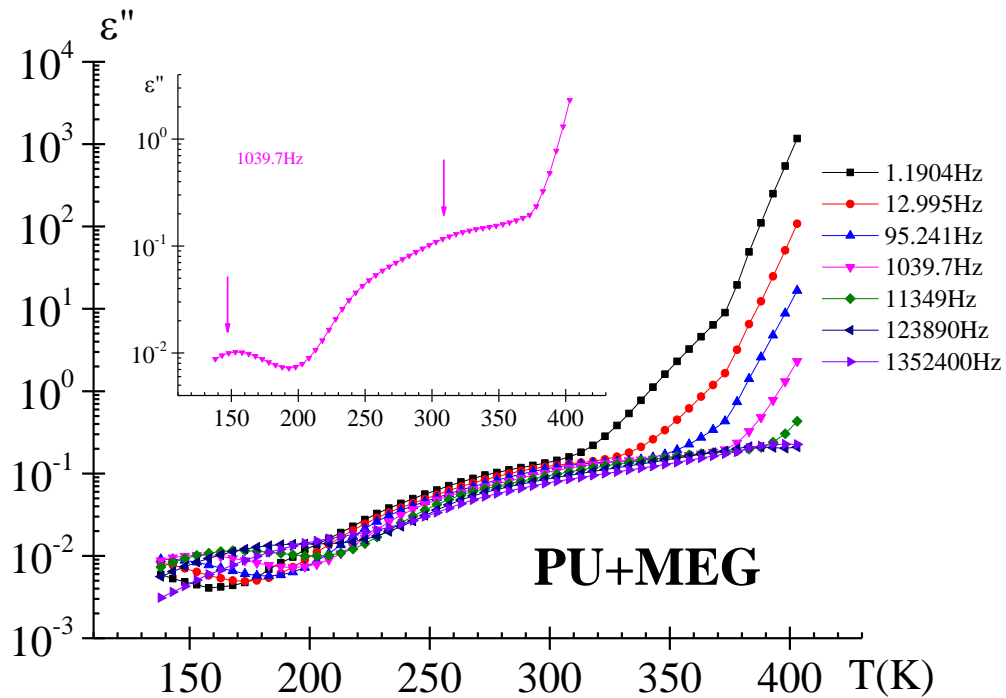
**Figura 27.** Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica a la frecuencia de 1.19 Hz para PU (círculos negros), PU+MEG (estrellas rojas), PU+DPG (cuadrados azules) y PU+BDO (triángulos verdes). En inset se muestra la dependencia para bajas temperaturas.

En la Figura 28, Figura 29, Figura 30 y Figura 31 se ha graficado la dependencia de la parte imaginaria de la permitividad ( $\epsilon''$ ) con la temperatura a una frecuencia por década. Se han elegido las mismas frecuencias que las que se eligieron en la Figura 23, Figura 24, Figura 25 y Figura 26. De la misma manera que para la constante dieléctrica, las isócronas de pérdidas dieléctricas de las cuatro presentan similares tendencias. Al igual que ocurría con la parte real de la permitividad, en este caso la parte imaginaria también aumenta con la temperatura. Se aprecian tres procesos de relajación, un proceso de relajación dipolar por debajo de 173K bien definido y dos procesos, no tan definidos apareciendo solapados, por encima de 223K asociados con los procesos de relajación probablemente relacionados con las transiciones de transición vítrea de los segmentos blandos y duros, en orden creciente de temperaturas.

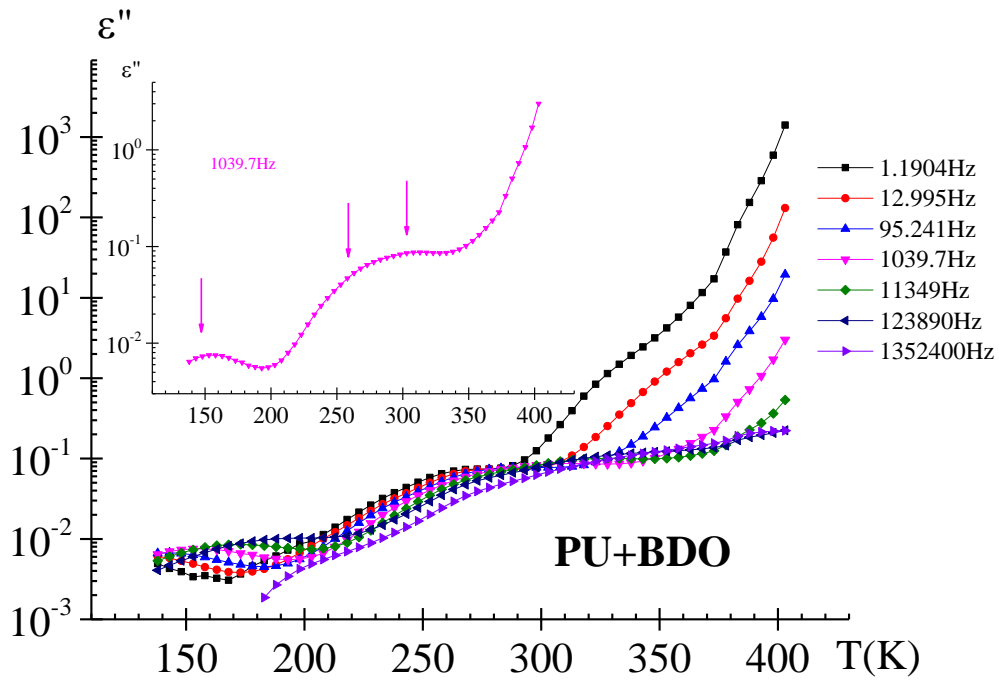
En orden a comparar los tres procesos de relajación dipolar presentes y poder analizar el efecto de la naturaleza del extensor hemos representados en la Figura 32, la dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz para la muestra sin/con extensor. Respecto a la relajación dipolar que aparece a bajas temperaturas, la posición de la misma no se ve apreciablemente afectada con la adición de extensor, ni con la diferente naturaleza del mismo. Sin embargo, la intensidad de este proceso si se ve afectada por la presencia y diferente naturaleza del extensor. Puesto que la intensidad del proceso depende del número de entidades que participan del proceso y del momento dipolar de la entidad molecular involucrada en el movimiento, todo nos parece indicar que de alguna manera la diferente naturaleza del extensor afecta a la facilidad/dificultad del movimiento asociado con este proceso de relajación.



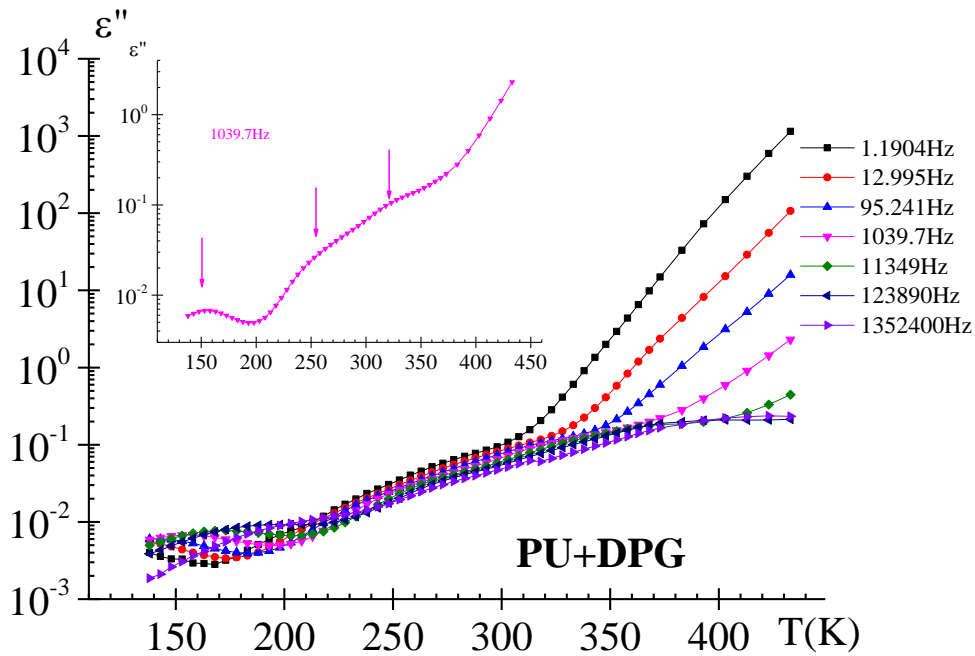
**Figura 28.** Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz.



**Figura 29.** Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+MEG. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz.

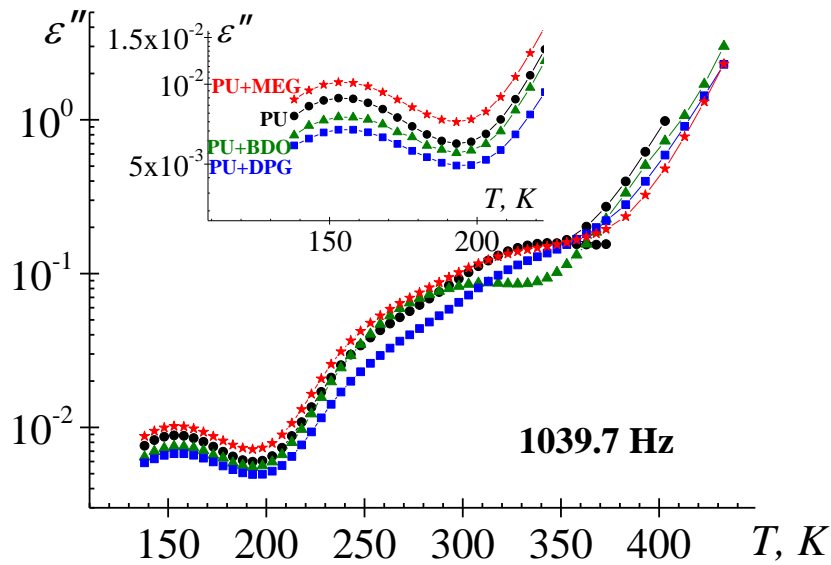


**Figura 30.** Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+BDO. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz.



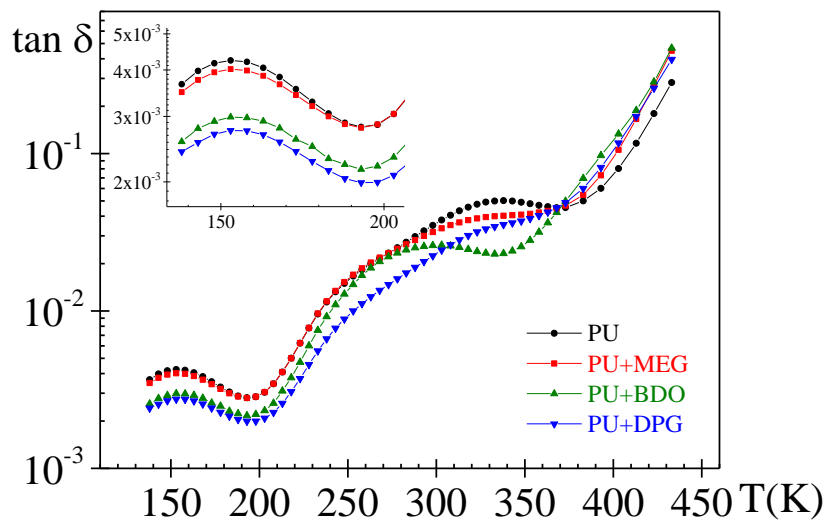
**Figura 31.** Dependencia con la temperatura de la parte imaginaria de la permitividad compleja a distintas frecuencias para el PU+DPG. Inset: se muestra dependencia con la temperatura de la isócrona de 1039.7 Hz.





**Figura 32.** Dependencia con la temperatura de las pérdidas dieléctricas a la frecuencia de 1039.7 Hz para PU (círculos negros), PU+MEG (estrellas rojas), PU+DPG (cuadrados azules) y PU+BDO (triángulos verdes). Inset: se muestra zoom de las isócronas para bajas temperaturas.

Con el fin de reducir el error en las medidas asociados al tamaño y espesor de las muestras, a continuación se muestra la representación de  $\tan \delta$  ( $=\varepsilon''/\varepsilon'$ ) en función de la temperatura ya que esta variable es independiente de la geometría de las muestras.



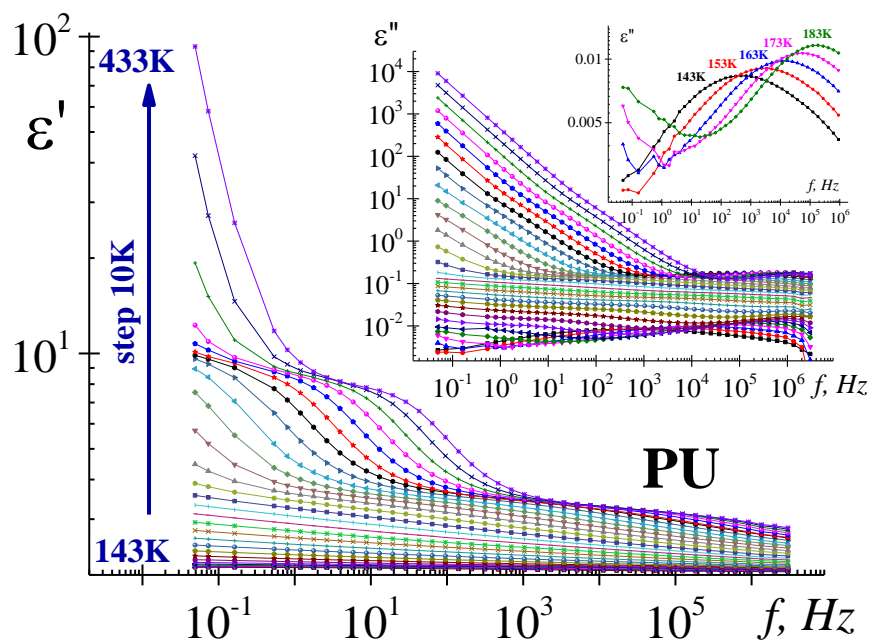
**Figura 33.** Dependencia con la temperatura de la  $\tan \delta$  a la frecuencia de 1039.7 Hz para PU (círculos negros), PU+MEG (estrellas rojas), PU+DPG (cuadrados azules) y PU+BDO (triángulos verdes). Inset: se muestra zoom de las isócronas para bajas temperaturas.

Como se puede observar, al eliminar el error asociado a la geometría, la curva asociada a todas las muestras con extensor de cadena a bajas temperaturas queda por debajo del PU+PURO. Esto supone que la adición de extensor al poliuretano limita el movimiento de las cadenas de la red polimérica.

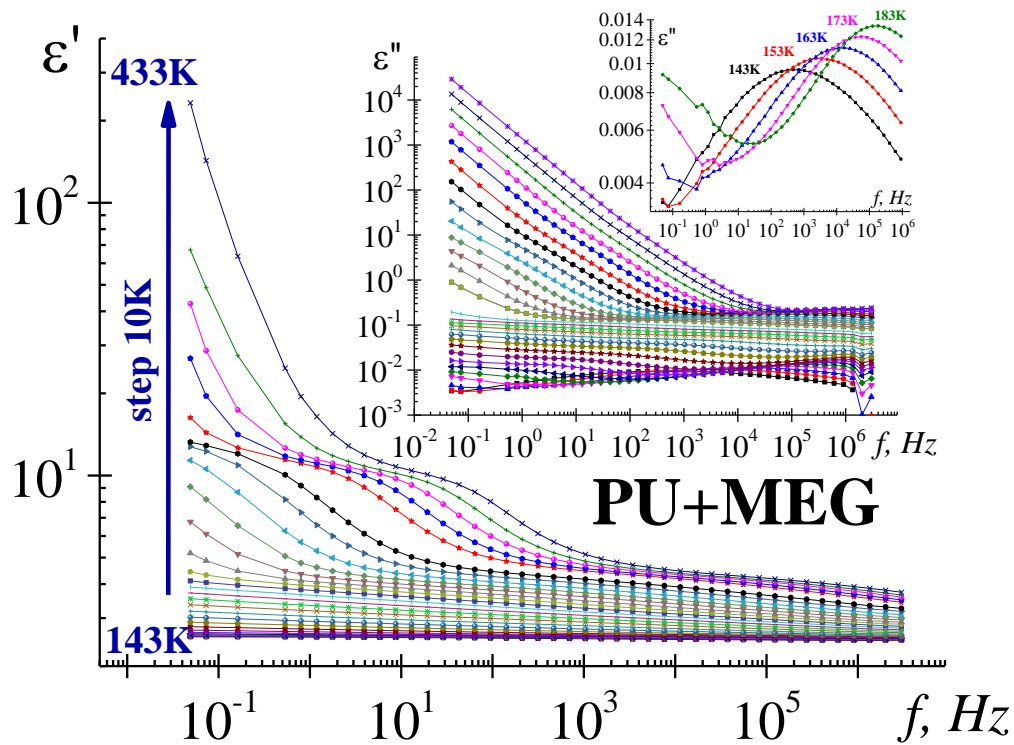
Para temperaturas intermedias entre 223K y 323K, las curvas correspondientes a las muestras PU+MEG y PU+DBO son similares, mientras que, a temperaturas elevadas entre 323K y 393K, las curvas correspondientes a las muestras PU+MEG y PU+DPG son las que son similares. Este hecho nos indica que para las muestras PU+MEG y PU+BDO el comportamiento de las muestras para temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea de los segmentos blandos es similar, y para las muestras PU+MEG y PU+DPG el comportamiento de las muestras para temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea de los segmentos duros es similar.

Para tener una mayor información de todos estos procesos es necesario realizar la caracterización de los mismos por ajuste de los mismos a modelos empíricos. Habitualmente el proceso de caracterización a modelos empíricos se realiza por ajuste de isoterma de diferentes constantes dieléctricas a diferentes modelos empíricos, siendo comúnmente utilizado, tal como se adelantó en el capítulo anterior, el modelo de Havriliak-Negami (HN) por incluir al resto. Por esta razón, en las Figuras (34,35,36 y 37) se ha representado la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad compleja (en la inserción de cada una de las figuras con zona de bajas temperaturas en zoom).

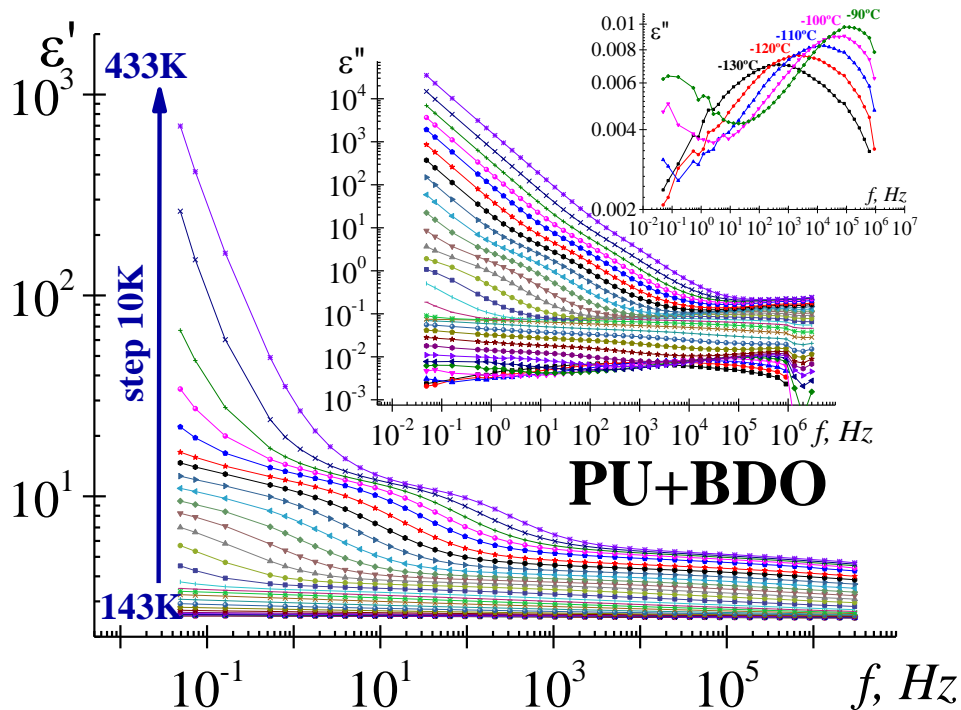
Con objeto de visualizar mejor los procesos existentes en las Figuras (38, 39,40 y 41), se ha representado tres isoterma (143, 223, 323K) para cada uno de los cuatro PUs analizados. Por otra parte, en orden a establecer comparaciones del efecto de la naturaleza del extensor empleado en la Figura 42 se han representado la dependencia con la frecuencia de las isoterma de pérdidas correspondiente a para los cuatro PUs analizados.



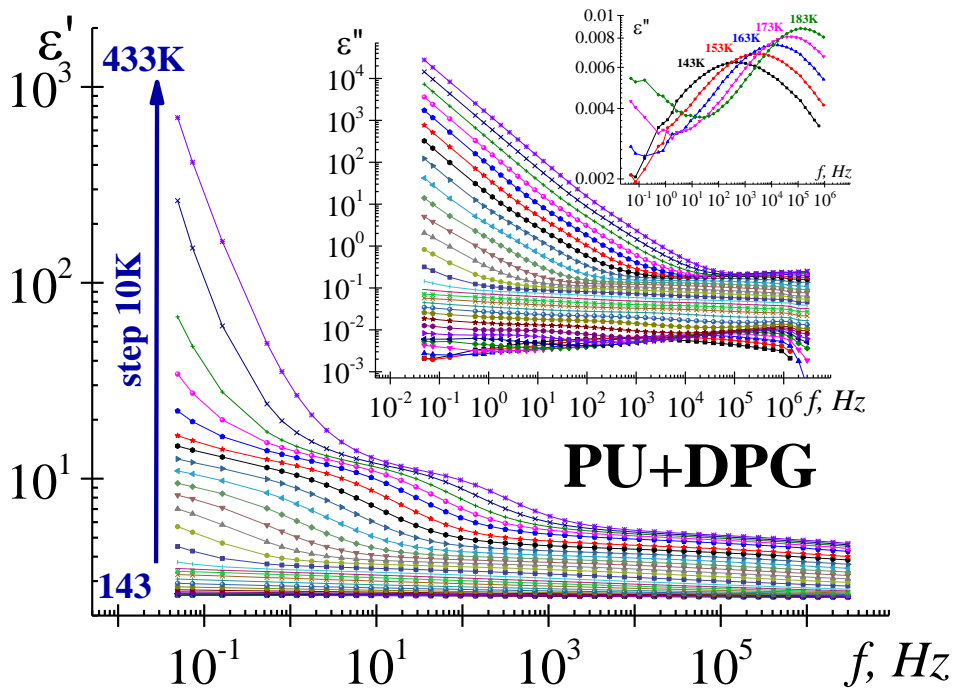
**Figura 34.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K.



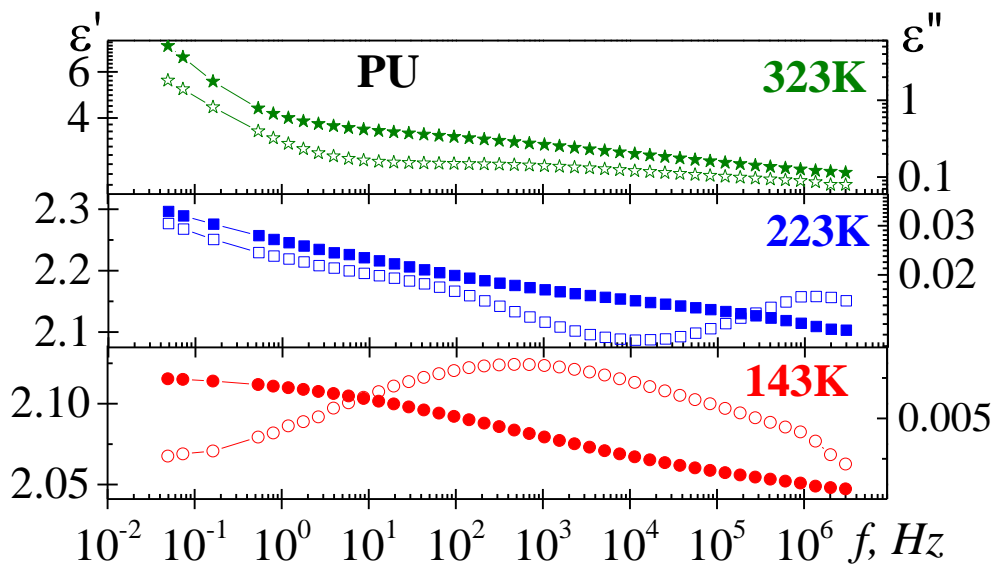
**Figura 35.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU+MEG a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K.



**Figura 36.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU+BDO a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K.



**Figura 37.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria (inset) de la permitividad compleja para el PU+DPG a distintas temperaturas desde 143K a 433K con un paso de 10K.



**Figura 38.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU.

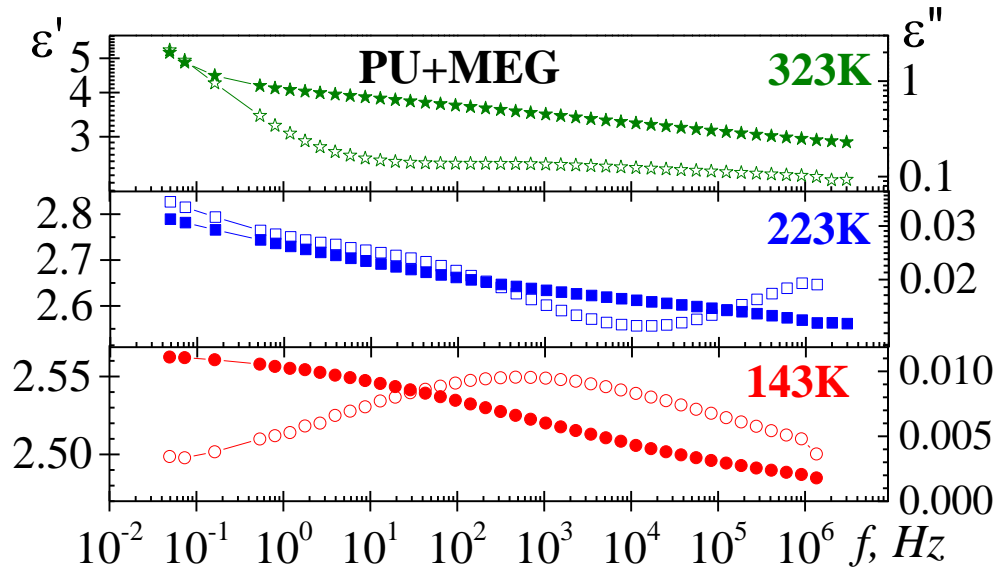


Figura 39. Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU+MEG.

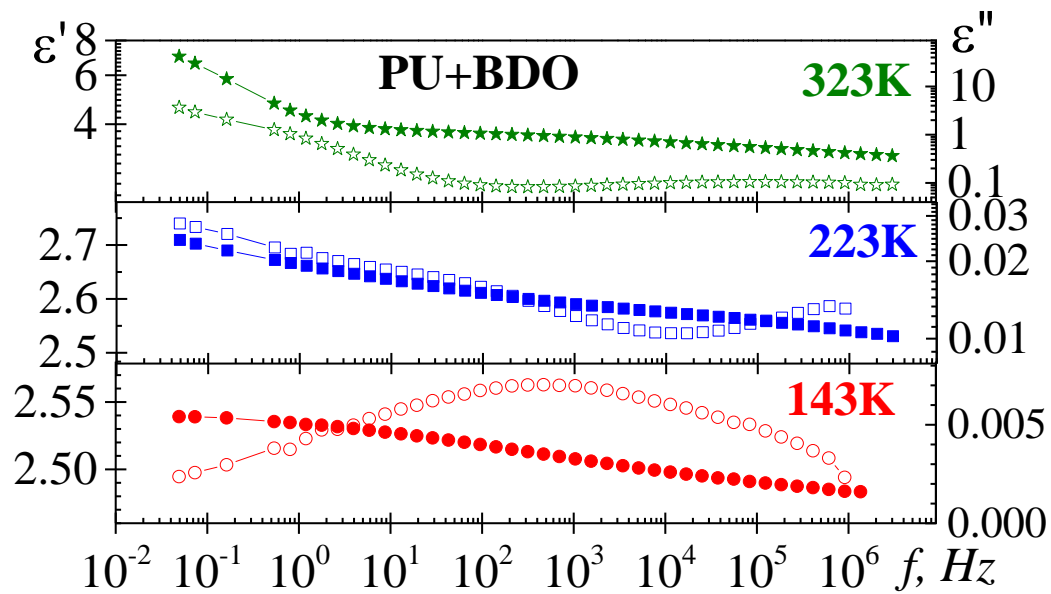
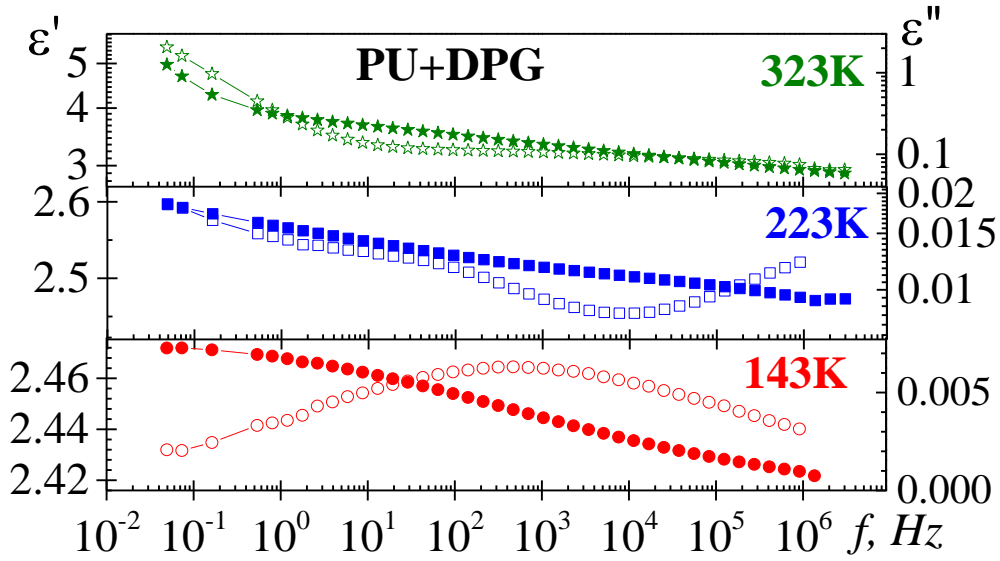
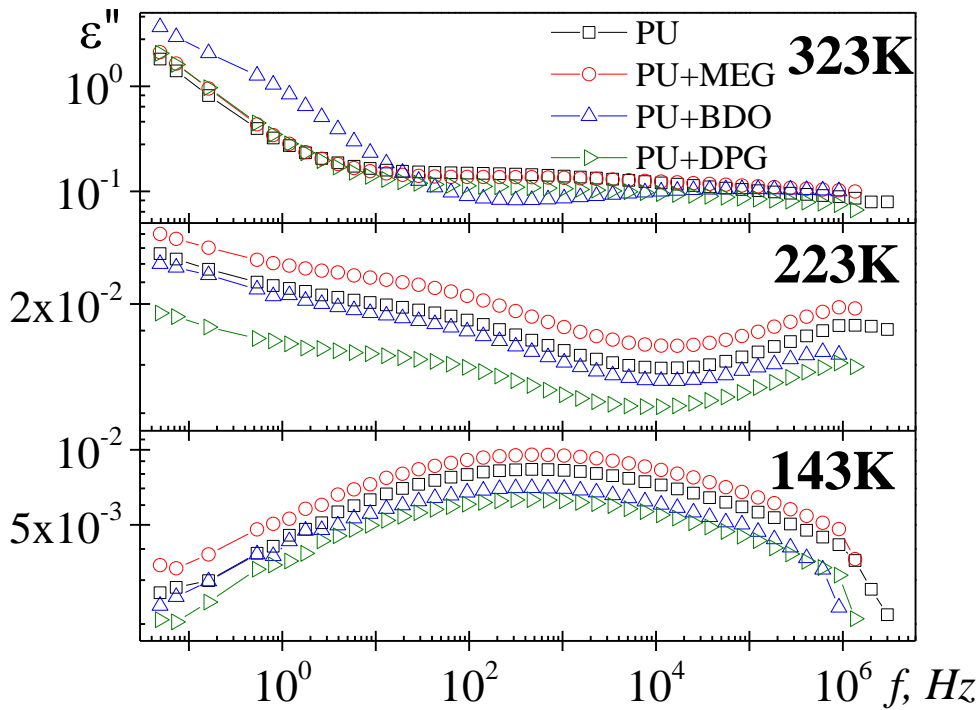


Figura 40. Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU+BDO.



**Figura 41.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 143K a 223K y a 323K para PU+DPG.

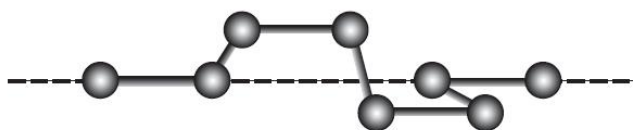


**Figura 42.** Comparación de la dependencia con la frecuencia de las isotermas de pérdidas dieléctricas de 143K a 223K y a 323K para PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG.

De acuerdo con Figura 42 con la adición de extensor, salvo en el caso del MEG, se produce una reducción en el valor de las pérdidas dieléctricas para las tres isotermas analizadas. A primera vista, para la isoterma de 143K se observa un pequeño desplazamiento de la frecuencia del máximo. Las cuatro muestras presentan un proceso de relajación a 223K centrado alrededor de 50Hz, aproximadamente. Las isotermas de 323K son similares para las cuatro muestras a

excepción de la PU+BDO, que aparece desplazada a frecuencias mayores. Dicho proceso no aparece definido completamente ya que los procesos conductivos son dominantes en la zona de bajas frecuencias.

Resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) llevados a cabo por el grupo que sintetizó la muestra evidencian la presencia del mecanismo Schatzki, centrada aproximadamente a 160K, en las cuatro muestras analizadas. El proceso de bajas temperaturas ha sido observado en sistemas similares y se conoce como mecanismo de Schatzki (T.F. Schatzki, 1962). Este tipo de mecanismo está relacionado con movimientos locales de la cadena principal del polímero y lo presentan habitualmente sistemas en los que no existen cadenas laterales. Así, para los movimientos de la cadena principal en polímeros a base de hidrocarburos como el polietileno, se cree que el mecanismo del cigüeñal Schatzki (R.H. Boyd, 1974), Figura 43, desempeña un papel importante. Schatzki demostró que se podrían alinear ocho unidades  $-\text{CH}_2-$  para que los enlaces 1-2 y los enlaces 7-8 formen un eje colineal. Luego, dado el volumen libre suficiente, las cuatro unidades  $-\text{CH}_2-$  intermedias giran más o menos independientemente en la forma de un cigüeñal de un automóvil antiguo. Se cree que para este movimiento se requieren al menos cuatro unidades  $-\text{CH}_2-$  en sucesión. Se cree que la transición del polietileno que ocurre cerca de 150K involucra el mecanismo de Schatzki. Además, este movimiento influye en la degradación con la hidrólisis en productos que tengan dioles, afectando a la rancidez, sabor y color. Este mecanismo se ve restringido cuando existe ruptura de las cadenas del material. Por tanto, la caracterización de este proceso puede proporcionar información de la existencia de degradación del material al ser sometido a hidrólisis. (Brydson, 2017 edition)



**Figura 43.** Esquema del movimiento del cigüeñal de Schatzki que requiere al menos cuatro grupos  $-\text{CH}_2-$  en sucesión. Como se ilustra, para ocho grupos  $-\text{CH}_2-$ , las uniones 1 y 7 son colineales y las unidades  $-\text{CH}_2-$  pueden girar a la manera de un cigüeñal.

Con objeto de analizar el efecto de la naturaleza del extensor en los PUs analizados, el análisis del espectro dieléctrico se realizó en la zona correspondiente al proceso dipolar Schatzki. Para ello se ajustaron los datos experimentales de las pérdidas dieléctricas al modelo de HN mediante un análisis de regresión no lineal múltiple.

A partir de los datos experimentales obtenidos se llevó a cabo la caracterización de los procesos dipolares a través del ajuste de los mismos al modelo empírico de HN en términos del módulo dieléctrico. Se obtuvo información de la distribución de los tiempos de relajación partir de los parámetros característicos  $a_{HN}$ ,  $b_{HN}$ ,  $f_{HN}$ ,  $\Delta M$  y  $M_{\infty}$  obtenidos. Los parámetros de forma,  $a_{HN}$ ,  $b_{HN}$  aportan información sobre la distribución y la simetría de los procesos de relajación. De esta forma,  $b_{HN}$  será igual a la unidad para procesos de relajación secundarios o no cooperativos (relajaciones  $\beta$ ,  $\gamma$ ,...). El valor de  $b_{HN}$  será inferior a la unidad ( $0 < b_{HN} < 1$ ) para procesos de relajación cooperativos que impliquen movimientos de toda la unidad macromolecular (relajaciones  $\alpha$ ).

En la Tabla 4 se recogen los parámetros de Havriliak-Negami (HN) obtenidos del análisis de cada una de las isothermas analizadas (entre 138K y 183K) para los PUs analizados (PU, PU+MEG, PU+BDO Y PU+DPG) antes de ser sometidos a hidrólisis.

Con el propósito de analizar el efecto de la naturaleza del extensor en la dependencia con la temperatura del factor de forma de HN,  $\alpha$ , hemos representado tal dependencia en la Figura 44. Este parámetro está relacionado con la distribución de tiempos asociado al proceso de relajación implicado. Cuanto mayor sea este parámetro, más próximo a la unidad, más estrecho (menos distribuido) será el proceso de relajación. Como puede observarse, los valores del parámetro de forma  $\alpha$  aumentan al aumentar la temperatura dentro del rango de 0.23-0.3 en el intervalo de temperaturas correspondiente al proceso Schatzki (130-148K). Es decir, al disminuir la temperatura aumenta el número de entidades con barreras energéticas similares, aumentando la anchura (la distribución) del proceso de relajación. Para todas las isothermas los valores obtenidos son bajos indicando que se trata de un proceso muy distribuido. El valor de este parámetro disminuye con la presencia de extensor, siendo su valor en el intervalo de bajas temperaturas menor para la muestra PU+DPG.

**Tabla 4.** Parámetros de HN para los PUs analizados antes de ser sometidos a hidrólisis

	T (K)	$\Delta\epsilon$	$\alpha$	$f_{max}$ Hz
<b>PU</b>	138	0.0829±0.0008	0.241±0.003	233.609±8.855
	143	0.0828±0.0006	0.254±0.002	628.563±18.796
	148	0.0856±0.0004	0.255±0.001	1424.95789±23.021
	153	0.0862±0.0003	0.263±0.001	3211.69616±36.944
	158	0.0867±0.0002	0.273±0.0008	7036.509±62.063
	163	0.0873±0.0004	0.281±0.001	14210.220±247.361
	168	0.0894±0.0006	0.286±0.002	29015.045±822.397
	173	0.0902±0.0006	0.294±0.002	53762.834±1441.401
	178	0.0910±0.0006	0.304±0.002	99588.088±2541.111
	183	0.0934±0.0009	0.309±0.003	173842.778±6649.796
<b>PU+MEG</b>	138	0.0973±0.0007	0.236±0.002	250.861±8.590
	143	0.0987±0.0005	0.243±0.001	618.352±12.157
	148	0.1009±0.0003	0.248±0.001	1474.625±16.646
	153	0.1011±0.0003	0.258±0.001	3321.301±32.857
	158	0.1017±0.0003	0.267±0.001	7033.433±79.136
	163	0.1024±0.0004	0.276±0.001	14328.597±216.885
	168	0.1052±0.0008	0.279±0.003	28176.284±912.367
	173	0.1048±0.0007	0.292±0.002	52470.951±1154.784
	178	0.1087±0.0012	0.293±0.003	99428.271±4330.851
	183	0.1100±0.0013	0.302±0.003	173402.098±7344.104
<b>PU+BDO</b>	138	0.0739±0.0005	0.228±0.002	183.020±5.201
	143	0.0729±0.0003	0.242±0.001	489.808±6.269
	148	0.0736±0.0004	0.250±0.001	1169.364±21.194
	153	0.0753±0.0003	0.254±0.001	2671.975±40.634
	158	0.0767±0.0003	0.259±0.001	5892.965±88.283
	163	0.0773±0.0006	0.267±0.002	12129.421±337.056
	168	0.0791±0.0010	0.271±0.004	23495.254±1202.485
	173	0.0812±0.0016	0.274±0.006	46645.405±3788.103



	178	0.0816±0.0019	0.284±0.006	85987.169±7752.533
	183	0.0801±0.0018	0.299±0.007	133198.384±11228.995
PU+DPG	138	0.0656±0.0005	0.234±0.002	271.578±8.952
	143	0.0672±0.0003	0.236±0.002	546.068±11.892
	148	0.0677±0.0002	0.244±0.001	1321.218±12.246
	153	0.0691±0.0004	0.248±0.002	2804.350±66.106
	158	0.0698±0.0004	0.256±0.002	6055.807±157.733
	163	0.0705±0.0006	0.264±0.002	12683.554±416.007
	168	0.0736±0.0010	0.262±0.004	26180.673±1639.852
	173	0.0697±0.0004	0.291±0.002	46999.820±790.929
	178	0.0709±0.0006	0.297±0.003	86001.828±2196.618
	183	0.0726±0.0006	0.301±0.003	150089.614±3760.608

**Figura 44.** Dependencia con la temperatura del parámetro de forma  $a$  para los cuatro poliuretanos analizados: PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG.

Tal como ya se indicó anteriormente, el parámetro  $b$ , relacionado con la simetría, resultó ser igual a la unidad para todas las isoterms analizadas. Así pues, de acuerdo con el análisis de los dos parámetros de forma del modelo de HN obtenidos, se trata de un proceso de relajación simétrico muy distribuido.

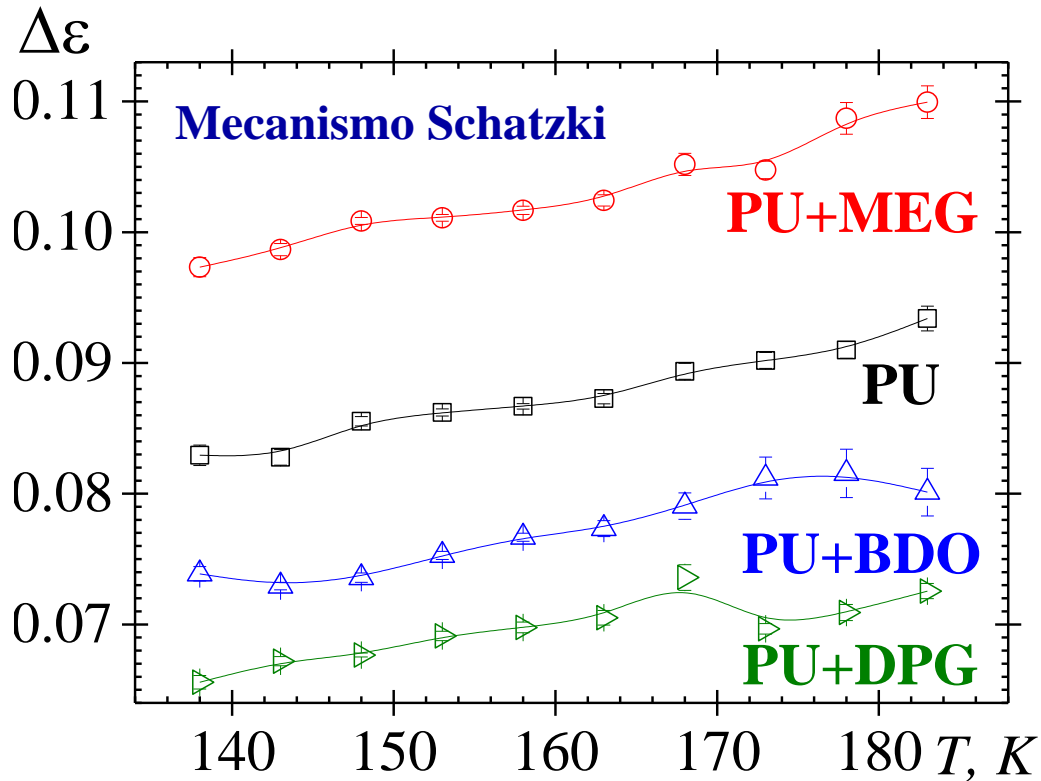
Otro de los parámetros de ajuste obtenidos,  $\Delta\varepsilon$ , nos permite analizar la dependencia de la intensidad dieléctrica del proceso de relajación de Schatzki con la temperatura para cada una de las muestras analizadas. Los resultados obtenidos del análisis se muestran en la Figura 45. La evolución de la intensidad del proceso dieléctrico con la temperatura sigue la tendencia esperada para procesos no cooperativos, procesos de relajación secundarios. Así, la intensidad de los procesos de relajación secundarios aumenta al aumentar la temperatura.

Como puede observarse en la Figura 45, las muestras de PU con los extensores de cadena BDO y DPG presentan valores de  $\Delta\varepsilon$  inferiores que los del PU sin extensor. Contrariamente, para la muestra de PU con el extensor MEG presenta valores de  $\Delta\varepsilon$  superiores que los del PU sin extensor. Este parámetro está directamente relacionado con el momento dipolar de las entidades participantes y con el número de entidades que participan en el proceso de relajación de acuerdo con la ecuación de Onsager–Fröhlich–Kirkwood (OFK), (Fröhlich, 1959).

$$\Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)} \frac{4\pi N_p \mu_0^2}{9k_B T} g \quad (20)$$

donde  $\mu_0^2$  es el momento dipolar medio-no correlacionado y  $g$  es un factor que explica las correlaciones intramoleculares e intermoleculares. De acuerdo con esta ecuación, la intensidad de la relajación ( $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ ) es directamente proporcional a la orientación de  $N_p$  dipolos por unidad de volumen en todas las orientaciones espaciales y al momento dipolar del sistema bajo estudio. De acuerdo con ello la configuración de las cadenas es tal que la utilización de MEG favorece el movimiento de cigüeñal relacionado con el mecanismo de Schatzki analizado. Por otra parte, al emplear los otros dos extensores, BDO y DPG, el movimiento de cigüeñal

relacionado con el mecanismo de Schatzki analizado se ve desfavorecido, reduciéndose el número de las entidades que participan de dicho mecanismo.

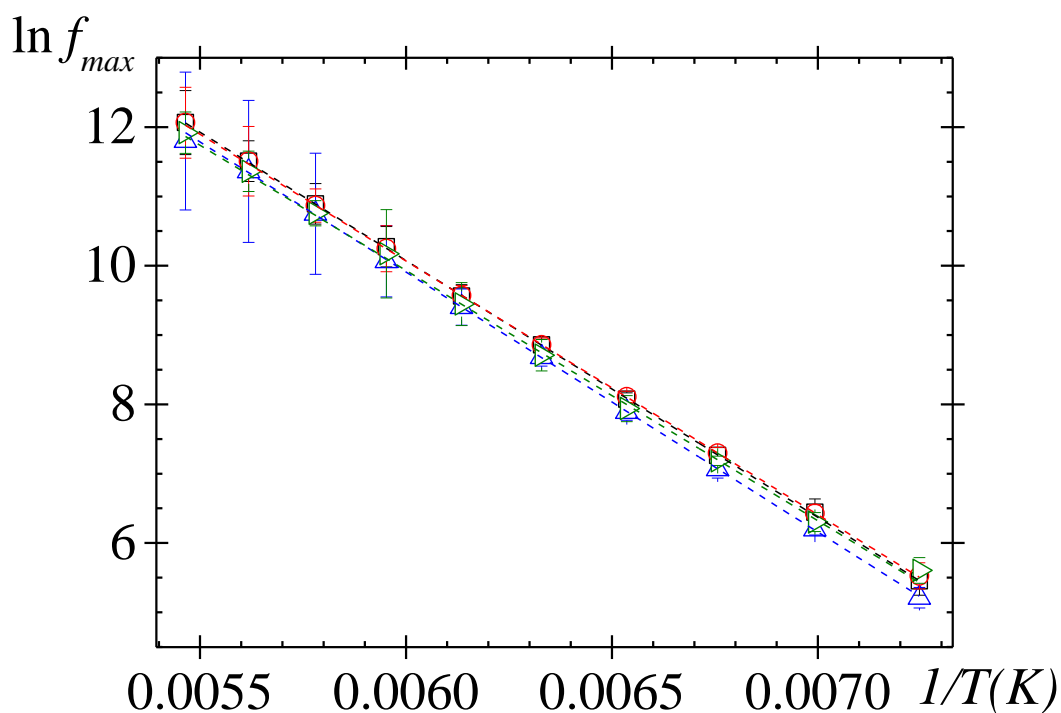


**Figura 45.** Dependencia con la temperatura de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ) para las muestras de PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG.

Por último, en la Figura 46 aparece representado el mapa de tiempos de relajación, plot de Arrhenius, para el PU sin/con extensor. De acuerdo con la dependencia con la temperatura de la frecuencia del máximo obtenida del análisis de las isothermas del factor de pérdidas analizadas, cuyos valores aparecen en la Tabla 4, el proceso de relajación asociado al mecanismo de Schatzki, es un proceso activado térmicamente, y sigue un comportamiento descrito por Arrhenius (ARRH),

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (21)$$

donde  $\tau_0$  ( $=1/2\pi f$ ) es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación aparente relacionada con el proceso analizado y  $R$  es la constante universal de los gases. Los valores del tiempo de relajación para todas las muestras colapsan, no apreciándose diferencias significativas con los cambios de composición de las muestras analizadas.



**Figura 46.** Representación de  $\ln f_{max}$  con la inversa de la temperatura para las muestras de PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG.

Las líneas de trazo discontinuo de la Figura 46 representa el ajuste a ARRH obtenido. En la Tabla 5 se recogen los parámetros de ajuste a ARRH obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados de la dependencia de  $\ln f_{max}$  con la inversa de la temperatura (dependencia recogida en la Tabla 4).

**Tabla 5.** Parámetros de la ecuación de ARRH obtenidos por ajuste de los parámetros de ajuste al modelo de HN sumariados en Tabla 4.

	PU	PU+MEG	PU+BDO	PU+DPG
$E_a/R$	$-3705.17 \pm 15.60$	$-3659.40 \pm 7.29$	$-3752.11 \pm 13.61$	$-3611.19 \pm 44.91$
$\ln f_0$	$32.30 \pm 0.10$	$32.02 \pm 0.05$	$32.42 \pm 0.09$	$31.60 \pm 0.30$
$E_a$ , kJ/mol	$30.80 \pm 0.13$	$30.42 \pm 0.06$	$31.20 \pm 0.11$	$30.02 \pm 0.37$
$E_a$ , kcal/mol	$7.34 \pm 0.03$	$7.25 \pm 0.01$	$7.43 \pm 0.03$	$7.15 \pm 0.09$
$\tau_0$ , s	$10^{-14.83} \pm 10^{-0.84}$	$10^{-14.71} \pm 10^{-0.82}$	$10^{-14.88} \pm 10^{-0.84}$	$10^{-14.52} \pm 10^{-0.93}$

Los valores obtenidos de energía de activación son prácticamente idénticos para las cuatro muestras analizadas y se encuentran próximas a  $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que es el valor predicho en la literatura para el mecanismo Schatzki, anteriormente descrito (Perepechko, 2013). Por otra parte, el factor pre-exponencial es próximo a  $10^{-14} \text{ s}$  de acuerdo con lo esperado.

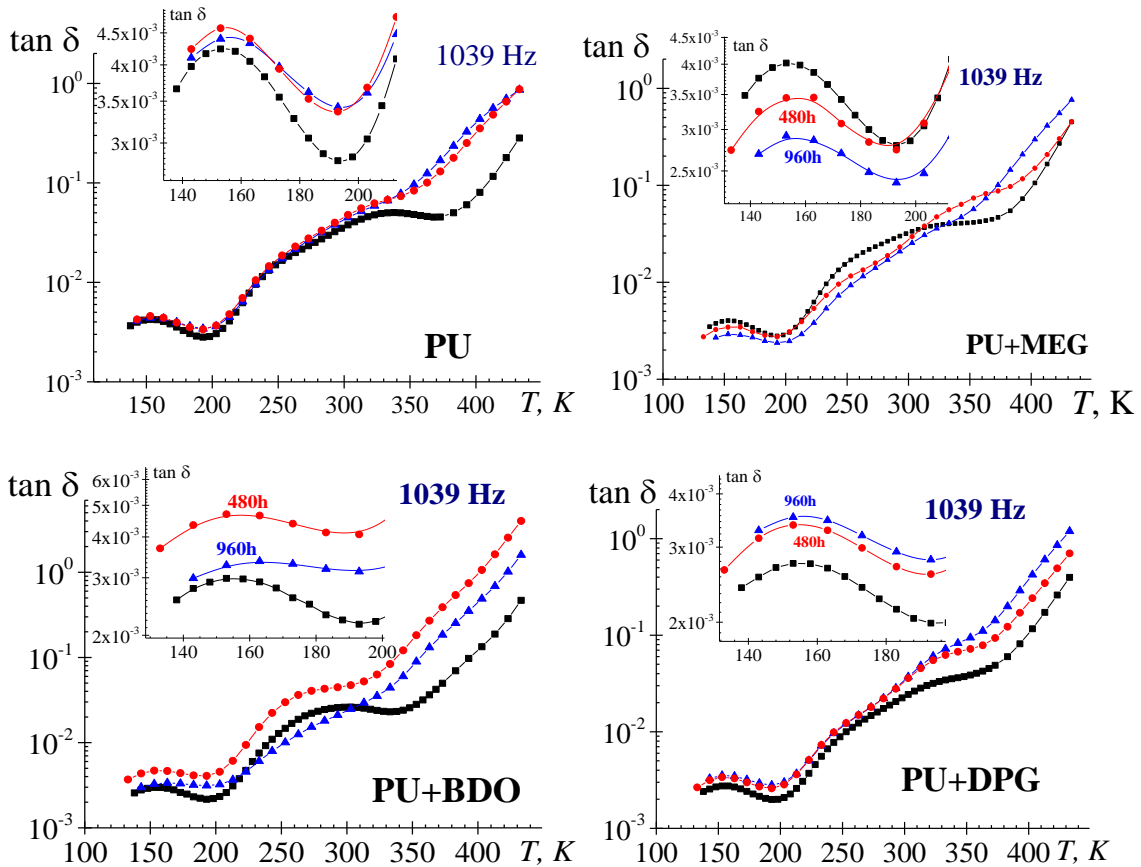
Los resultados del análisis llevado a cabo, nos permite concluir que el proceso de relajación centrado a 150K está relacionado con el movimiento de cigüeñal asociado al mecanismo de Schatzki, viéndose desfavorecido dicho proceso con la presencia de extensores, especialmente cuando el extensor es BDO y DPG.

En este TFM no se entra en la caracterización de los procesos dipolares de alta temperatura (relacionados con las temperaturas de transición vítrea de los segmentos blandos y rígidos del PU) ni en los procesos conductivos, ya que ambos procesos dipolares y conductivos están íntimamente solapados entre sí. La complejidad de los espectros hace que el análisis de los mismos utilizando los modelos empíricos anteriormente descritos tenga asociado un error de cálculo de los parámetros característicos elevado. Puesto que en este TFM se pretende analizar el efecto de la hidrólisis en los materiales, por ende, en su dinámica molecular, en lo que sigue nos vamos a centrar únicamente en el análisis del efecto de la hidrólisis en el mecanismo Schatzki.

### **6.1.2. Análisis del efecto de la hidrólisis sobre las muestras de PUs analizadas**

Puesto que el diseño de los poliuretanos analizados tiene por objeto su potencial empleo como revestimiento anticorrosivo de aceros de los cascos de barcos, en lo que sigue se recoge el análisis del efecto sobre los mismos a un proceso de hidrólisis y como el mismo se ve afectado en función del tiempo de hidrólisis al que se someten las muestras.

Para analizar la influencia de los tiempos de hidrólisis en las distintas muestras de poliuretano se ha representado en la Figura 47 la dependencia de la  $\tan \delta$  ( $=\epsilon''/\epsilon'$ ) con la temperatura a 1039 Hz. Para realizar un primer análisis cualitativo, de la misma manera a como se procedió anteriormente para la muestra sin hidrolizar, se ha optado por la representación de  $\tan \delta$  con el objetivo de reducir el error asociado con la determinación del grosor de las muestras, ya que, esta constante dieléctrica es independiente de la geometría de la muestra.



**Figura 47.** Representación de  $\tan \delta$  ( $=\varepsilon''/\varepsilon'$ ) en función de la temperatura a una frecuencia de 1039 Hz para las muestras de PU, PU+MEG, PU+BDO y PU+DPG. Muestras no hidrolizadas (cuadrado negro), muestras hidrolizadas 480h (círculo rojo), muestras hidrolizadas 960h (triángulo azul). Inset: zoom de la zona de bajas temperaturas.

De acuerdo con los resultados recogidos en la Figura 47, el efecto de la hidrólisis es menos acusado en la muestra sin extensor, no observándose cambios significativos en el proceso asociado con el mecanismo Schatzki después de 480 y 960 h de hidrólisis.

Cuando el extensor empleado es MEG, con la hidrólisis no se observan cambios significativos en la posición del proceso, pero se observa una reducción de la intensidad del mismo, siendo dicha reducción mayor cuanto mayor es el tiempo de hidrólisis. Esto podría indicar la existencia de la rotura o modificaciones de las entidades implicadas en dicho mecanismo como consecuencia de la hidrólisis a la que es sometida la muestra.

Cuando el extensor empleado es BDO, con la hidrólisis se observa un desplazamiento del máximo del proceso de relajación a temperaturas mayores, siendo mayor el desplazamiento cuanto mayor es el tiempo de hidrólisis. En cuanto a la intensidad del mismo, se produce un aumento de la misma con la hidrólisis, disminuyendo la misma con el aumento del tiempo de hidrólisis. De nuevo, es claro que se producen modificaciones con la hidrólisis que afectan al mecanismo Schatzki, siendo en este caso las modificaciones mayores que las apreciadas cuando se empleó el extensor MEG.

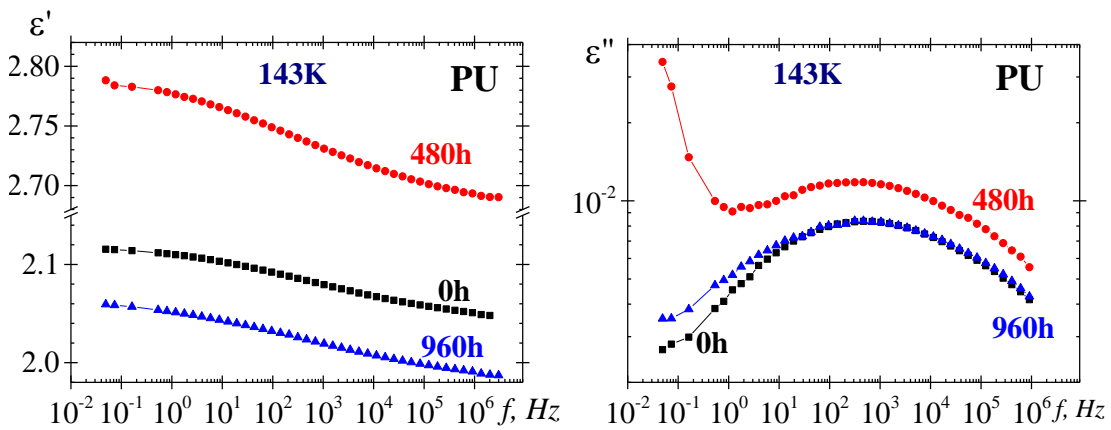
Por último, cuando el extensor empleado es DPG, con la hidrólisis no se observan cambios significativos en la posición del proceso, como en el caso del PU+MEG, pero se observa un

aumento de la intensidad del mismo, siendo la misma mayor cuanto mayor es el tiempo de hidrólisis.

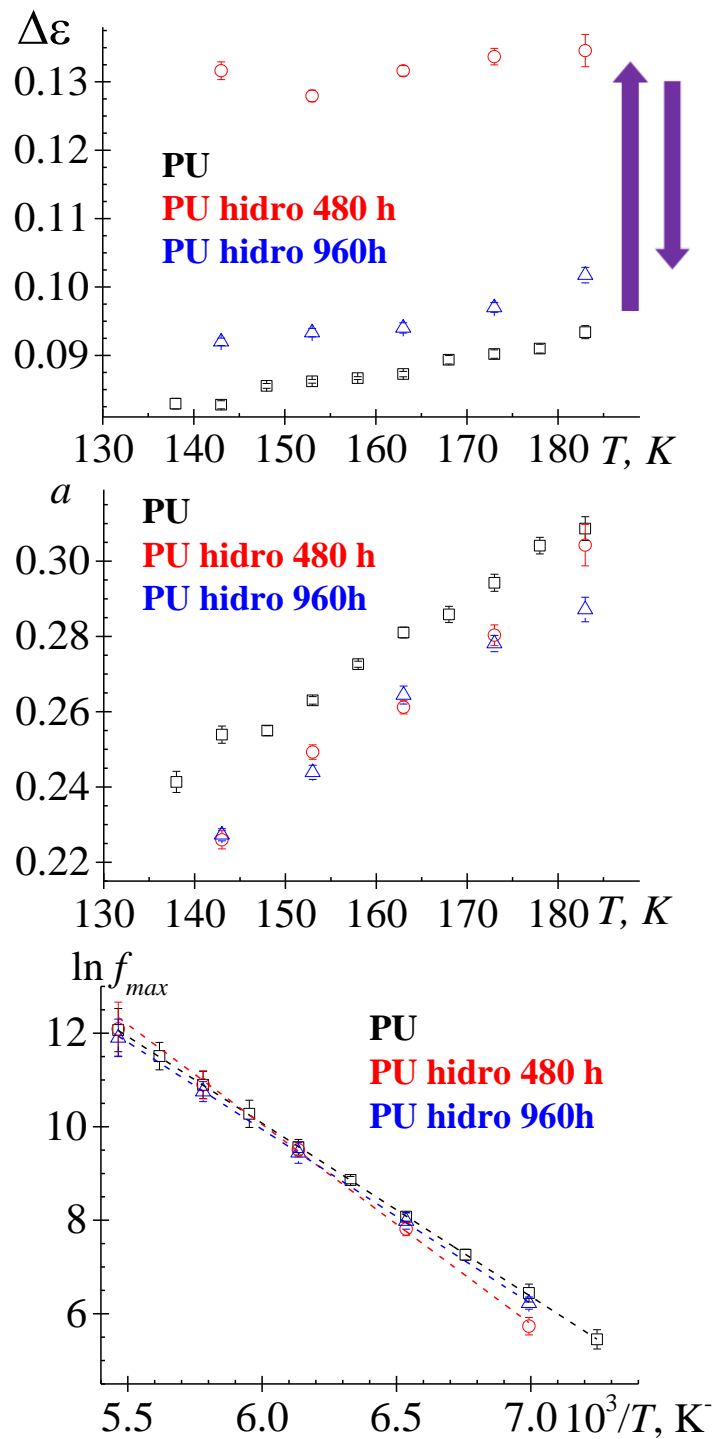
Así pues, con el tiempo de hidrólisis los mayores cambios se observan en la muestra de PU con extensor BDO, siendo el efecto del tiempo de hidrólisis en las muestras con extensores MEG y DPG inverso. Todos estos cambios deben de estar ligados a modificaciones en la estructura de las muestras analizadas

Con objeto de llevar a cabo un análisis más extenso del efecto de la hidrólisis en cada una de las muestras de PUs analizadas a continuación se recoge el análisis de los parámetros característicos de este proceso para las muestras después del proceso de la hidrólisis al que es sometido cada una de las muestras.

En primer lugar, en la Figura 48 se muestran los resultados obtenidos para la muestra de PU sin extensor de cadena con distintos tiempos de hidrólisis, expresados como la dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas a la temperatura de 143K (zona de temperatura relacionada con mecanismo Schatzki).



**Figura 48.** Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ).



**Figura 49.** Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ).

El análisis del mecanismo Schatzki se llevó a cabo por caracterización del mismo al modelo empírico de HN, utilizándose el mismo procedimiento descrito anteriormente para las muestras sin hidrólisis. En la Figura 49 se recoge la dependencia con la temperatura de los parámetros de ajuste de HN para la muestra de PU sin hidrolizar (resultados descritos anteriormente) y para la muestra hidrolizada durante 480h y 960h. A continuación, se describen las tendencias observadas:

- $\Delta\epsilon$ : La dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica con la temperatura cumple con los resultados previstos, incrementan al aumentar la temperatura. Como se puede observar, cuando la muestra es sometida a 480h de hidrólisis los valores obtenidos de  $\Delta\epsilon$  aumentan considerablemente. Sin embargo, cuando es sometida a tiempos de hidrólisis mayores, en este caso 960h, estos valores solo aumentan ligeramente con respecto a la muestra de PU no hidrolizada. Estos cambios están relacionados con los cambios estructurales experimentados por la muestra como consecuencia de la hidrólisis. Estos cambios estructurales pueden afectar tanto al número de entidades que experimentan el mecanismo Schatzki como al momento dipolar resultante de las entidades participantes.
- $a, b$ : El parámetro de forma  $a$  aumenta con la temperatura, en un rango de [0.24-0.31] para el rango de temperaturas correspondiente al mecanismo Schatzki. La reducción de este parámetro en las muestras hidrolizadas nos indica que con la hidrólisis el proceso de relajación es más distribuido, es decir, más ancho. Esto está relacionado con la existencia de una mayor diversidad de movimientos con barreras energéticas similares relacionadas con el mecanismo analizado. Por otro lado, el parámetro de forma  $b$  resultó ser igual a la unidad en el rango de temperaturas estudiado, lo esperado para procesos simétricos característicos de las relajaciones secundarias.
- $f_{max}$ : La dependencia  $\ln f_{max}$  con la inversa de la temperatura para las muestras de PU sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ) es de tipo ARRH, siendo los parámetros característicos del proceso recogidos en la Tabla 6.

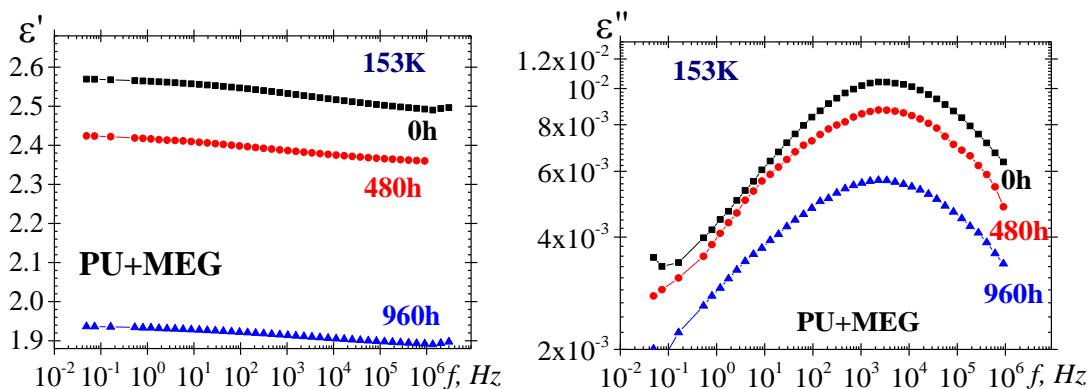
**Tabla 6.** Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU sin/con hidrólisis

	PU	PU hidrólisis 480h	PU hidrólisis 960h
$E_a/R$	$-3705.17 \pm 15.60$	$-4268.56 \pm 98.7$	$-3726.32 \pm 26.30$
$\ln f_0$	$32.30 \pm 0.10$	$32.30 \pm 0.17$	$32.02 \pm 0.05$
$E_a, \text{kJ/mol}$	$30.80 \pm 0.13$	$35.49 \pm 0.82$	$30.98 \pm 0.22$
$E_a, \text{kcal/mol}$	$7.34 \pm 0.03$	$8.45 \pm 0.20$	$7.38 \pm 0.05$
$\tau_0, \text{s}$	$10^{-14.83} \pm 10^{-0.84}$	$10^{-16.29} \pm 10^{-1.07}$	$10^{-14.83} \pm 10^{-0.87}$

Los valores de energía de activación ( $E_a$ ) son similares para las muestras originales y las dos muestras sometidas a hidrólisis, siendo ligeramente superior para la muestra sometida a 480h de hidrólisis. Esto nos indica que el mecanismo responsable del proceso de relajación observado tiene un origen común. Respecto a los tiempos de relajación ( $\tau_0$ ) disminuyen para la muestra sometida a 480h de hidrólisis, siendo los valores en todos los casos próximos al valor típico de  $10^{-14}\text{s}$ .

El mismo procedimiento de análisis se empleó para la caracterización de las muestras de PU+MEG sin y con tratamiento de hidrólisis de 480 y 960h. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 50. En este caso, la tendencia observada en el factor de pérdidas es similar al observado para  $\tan \delta$ .





**Figura 50.** Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU+MEG sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ).

En la Figura 51 se recoge la dependencia con la temperatura de los parámetros de ajuste al modelo de HN. De la misma manera que para el caso anterior a continuación, se describen las tendencias observadas:

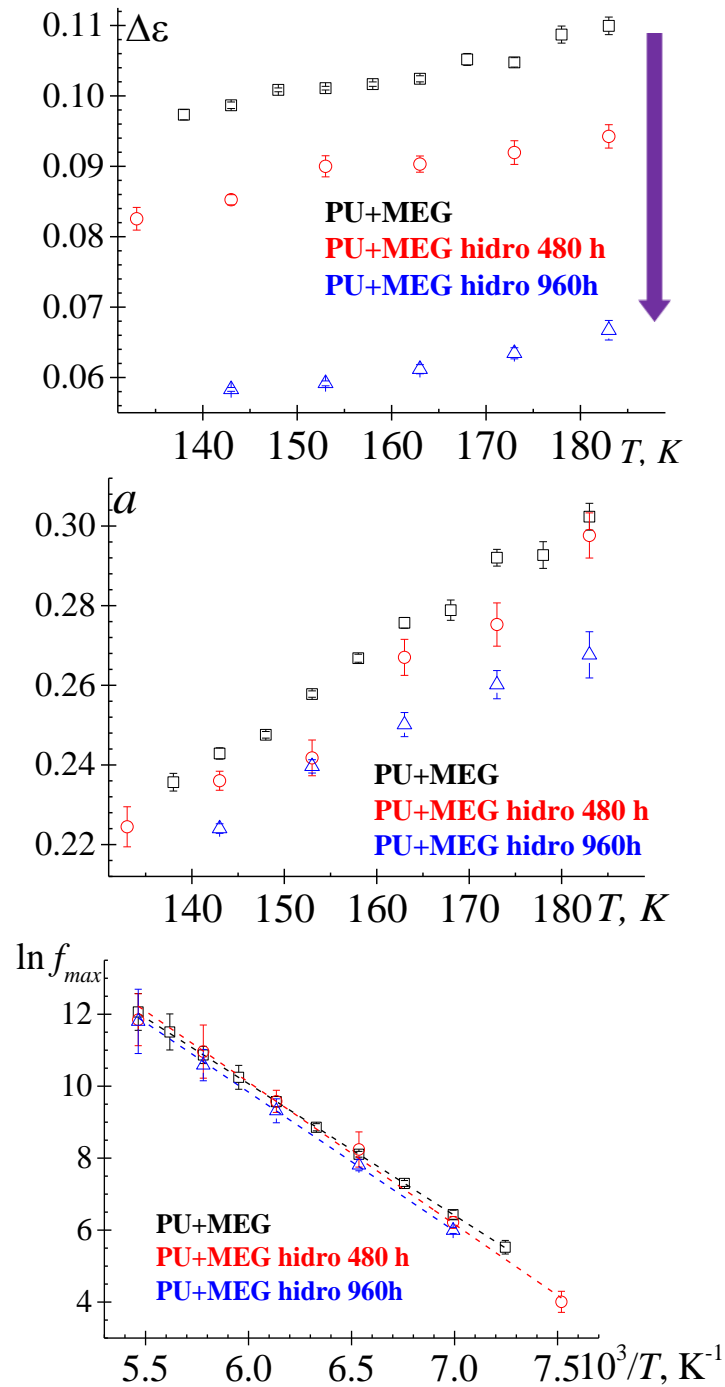
- $\Delta\epsilon$ : aumenta con la temperatura, reduciéndose sus valores al aumentar el tiempo de hidrólisis. Es claro que estos cambios están relacionados con los cambios estructurales experimentados con la hidrólisis que afectan tanto al número de entidades que experimentan el mecanismo Schatzki como al momento dipolar resultante de las entidades participantes.
- $a, b$ : El parámetro  $a$  aumenta con la temperatura, observándose como en el caso anterior una reducción del mismo en las muestras hidrolizadas. Con la hidrólisis el proceso de relajación es más distribuido, de mayor amplitud, indicándonos una mayor diversidad de movimientos con barreras energéticas similares relacionadas con el mecanismo analizado. De la misma manera que para el PU sin extensor, el parámetro de forma  $b$  resultó ser igual a la unidad.
- $f_{max}$ : la dependencia  $\ln f_{max}$  con la inversa de la temperatura para las muestras de PU sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ) es de tipo ARRH. La Tabla 7 recoge los parámetros característicos del proceso.

**Tabla 7.** Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU+MEG sin/con hidrólisis

	PU+MEG	PU+MEG hidro 480h	PU+MEG hidro 960h
$E_a/R$	$-3659.40 \pm 7.29$	$-3948.25 \pm 98.7$	$-3861.26 \pm 49.81$
$\ln f_0$	$32.02 \pm 0.05$	$33.80 \pm 0.68$	$33.00 \pm 0.34$
$E_a, \text{kJ/mol}$	$30.42 \pm 0.06$	$32.83 \pm 0.82$	$32.10 \pm 0.41$
$E_a, \text{kcal/mol}$	$7.25 \pm 0.01$	$7.82 \pm 0.20$	$7.65 \pm 0.10$
$\tau_0, \text{s}$	$10^{-14.71 \pm 10^{-0.82}}$	$10^{-15.48 \pm 10^{-1.09}}$	$10^{-15.13 \pm 10^{-0.95}}$

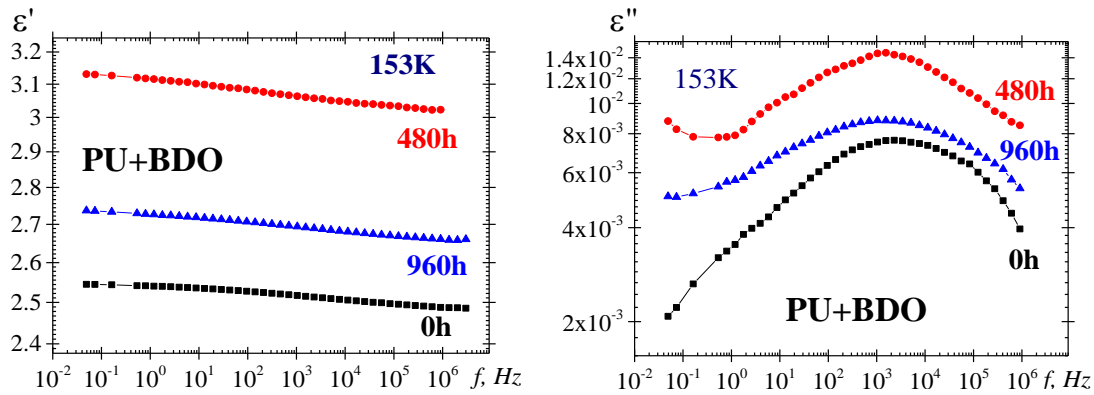
El valor de la energía de activación,  $E_a$ , aumenta ligeramente para ambas muestras sometidas a hidrólisis ( $t= 480, 960h$ ). Es decir, los cambios estructurales producidos como consecuencia de la hidrólisis se traducen en un aumento de los requerimientos energéticos para que tenga el lugar el mecanismo Schatzki responsable del proceso de relajación analizado. Por

otro lado,  $\tau_0$  disminuyen ligeramente para las muestras sometidas a hidrólisis, aunque estos cambios no son significativos.



**Figura 51.** Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU+MEG sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ).

En la Figura 52 se ha representado la dependencia con la frecuencia de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  para la isoterma de 143K para las muestras de PU+BDO con  $t= 0, 480$  y  $960$ h. Y en la Figura 53 la dependencia con la temperatura de los parámetros de HN obtenidos del análisis de las muestras caracterizadas.

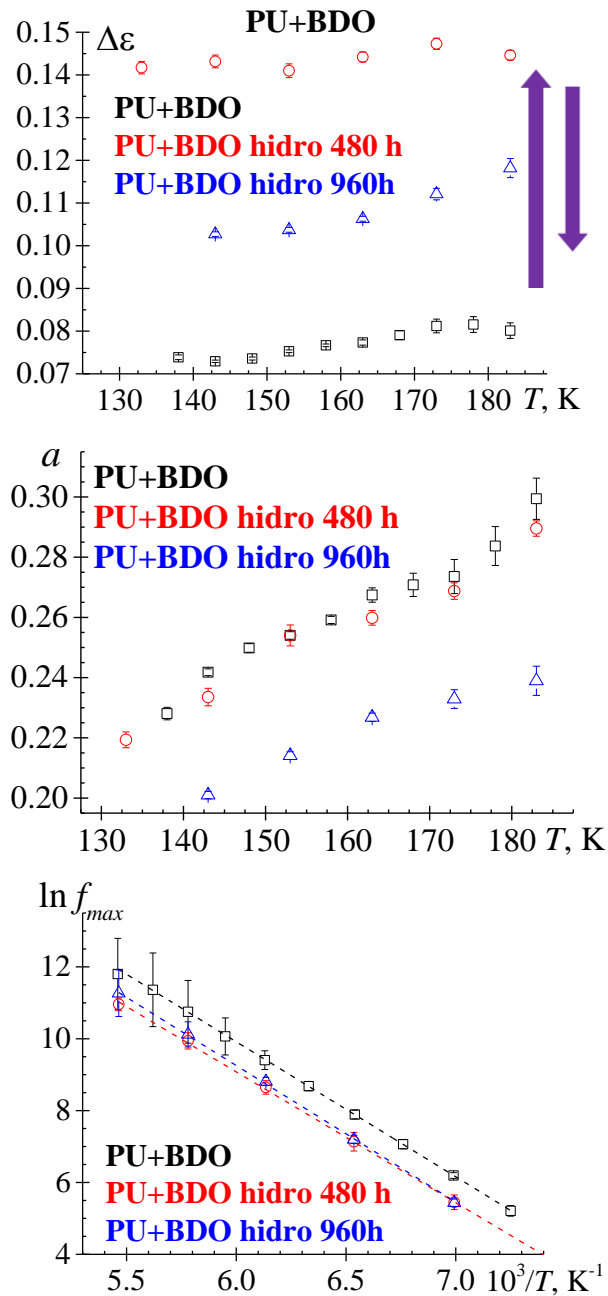


**Figura 52.** Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU+BDO sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960$ h).

- $\Delta\epsilon$ : La intensidad de relajación dieléctrica sigue la misma tendencia que la intensidad de la relajación observada en  $\tan \delta$ , aumenta con la hidrólisis disminuyendo al aumentar el tiempo de hidrólisis.
- $a, b$ : La amplitud del proceso no se ve significativamente afectada para  $t=480$ h, experimentando un aumento (reducción de  $a$ ) para  $t=960$ h. Se trata de una relajación simétrica con  $b=1$
- $f_{max}$ : Respecto al mapa de relajaciones, las tendencias lineales de las dos muestras sometidas a hidrólisis se encuentran por debajo de los correspondientes a la muestra con  $t=0$ h. En la Tabla 8 se recogen los parámetros de ajuste de ARR. Como se observa, la barrera energética asociada al proceso analizado no se ve afectada significativamente por la hidrólisis, indicándonos que no se ha modificado la naturaleza del movimiento asociado al proceso analizado. Los valores de  $\tau_0$  no experimentan cambios significativos con la hidrólisis a  $t=480$ h y  $t=960$ h.

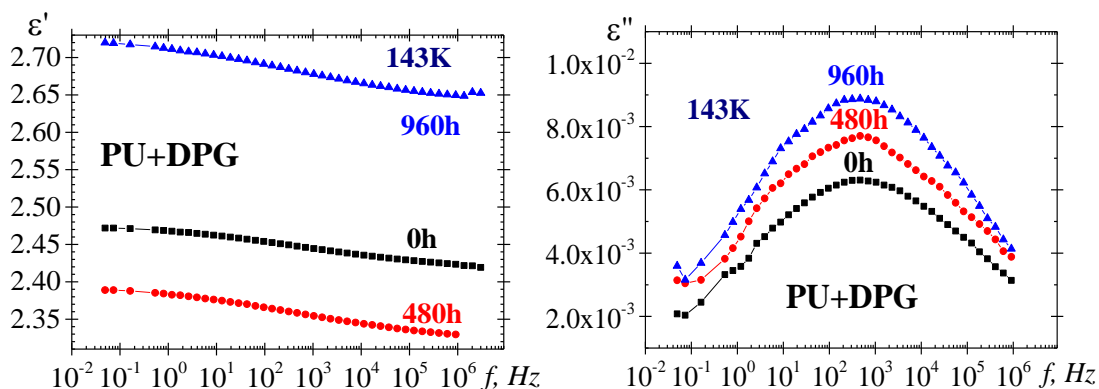
**Tabla 8.** Parámetros del ajuste de ARR para la muestra PU+BDO sin/con hidrólisis

	PU+BDO	PU+BDO 480h hidro	PU+BDO 960h hidro
$E_a/R$	$-3752.11 \pm 13.61$	$-3639.32 \pm 29.21$	$-3798.93 \pm 40.97$
$\ln f_0$	$32.42 \pm 0.09$	$30.91 \pm 0.19$	$32.04 \pm 0.04$
$E_a, \text{kJ/mol}$	$31.20 \pm 0.11$	$30.26 \pm 0.24$	$31.58 \pm 0.34$
$E_a, \text{kcal/mol}$	$7.43 \pm 0.03$	$7.21 \pm 0.06$	$7.52 \pm 0.08$
$\tau_0, \text{s}$	$10^{-14.88} \pm 10^{-0.84}$	$10^{-14.22} \pm 10^{-0.88}$	$10^{-14.72} \pm 10^{-0.90}$



**Figura 53.** Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU+BDO sometidas a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ).

A continuación, se discutirán los resultados obtenidos, a distintos tiempos de hidrólisis, de las muestras de PU+DPG. De la misma manera que para las otras tres muestras, en la Figura 54 se ha representado una isoterma de la dependencia con la frecuencia de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ . Se realizó el análisis de las isotermas de pérdidas por ajuste de las mismas al modelo empírico de HN. En la Figura 55 se ha graficado la dependencia con la temperatura de los parámetros de HN obtenidos del análisis de las muestras caracterizadas.



**Figura 54.** Dependencia de la permitividad almacenada ( $\epsilon'$ ) y disipada ( $\epsilon''$ ) con la frecuencia a temperatura constante (143K) para la muestra de PU+DPG sometida a distintos tiempos de hidrólisis ( $t=0, 480$  y  $960h$ ).

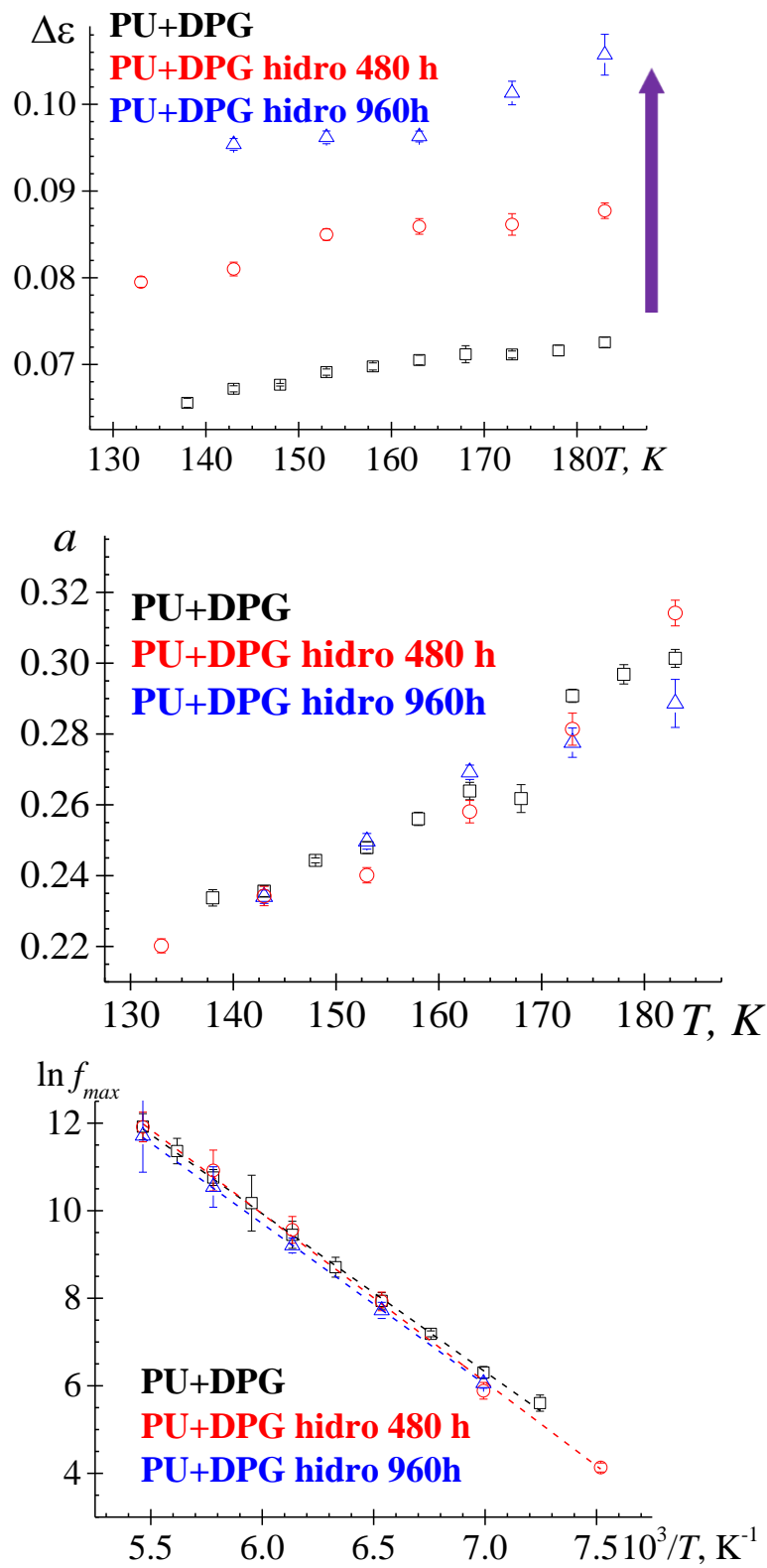
A partir de la Figura 55 se observan los siguientes cambios en los parámetros de HN con el tiempo de hidrólisis:

- $\Delta\epsilon$ : La dependencia de la rigidez dieléctrica con la temperatura cumple con los resultados previstos, incrementan al aumentar la temperatura. En este caso, la rigidez dieléctrica del poliuretano aumente progresivamente conforme la muestra es sometida a más tiempo de hidrólisis.
- $a, b$ : El parámetro de forma  $a$  también incrementa con la temperatura, en un rango de [0.23-0.30] para el intervalo de temperaturas correspondiente al mecanismo Schatzki. En este caso, no se aprecia cambios en este parámetro cuando la muestra es sometida a hidrólisis, es decir, la amplitud del proceso de relajación observado no se ve afectado por la hidrólisis. El parámetro de forma  $b$  es igual a la unidad, tratándose, por tanto, de un proceso simétrico.
- $f_{max}$ : De la misma manera que para las otras tres muestras, la dependencia con la temperatura de la frecuencia del máximo sigue el comportamiento de ARRH, no mostrándose cambios significativos en la dependencia con a variación del tiempo de hidrólisis.

En la Tabla 9 se recogen los parámetros de ajuste de ARRH obtenidos por ajuste de la dependencia del logaritmo neperiano de la frecuencia del máximo con la inversa de la temperatura. Como se observa, la barrera energética asociada al proceso analizado no se ve afectada significativamente por la hidrólisis, indicándonos que no se ha modificado la naturaleza del movimiento asociado al proceso analizado. Los valores de  $\tau_0$  no experimentan cambios significativos con la hidrólisis a  $t=480h$  y  $t=960h$ .

**Tabla 9.** Parámetros del ajuste de ARRH para la muestra PU+DPG sin/con hidrólisis

	PU+DPG	PU+DPG hidro 480h	PU+DPG hidro 960h
$E_a/R$	$-3611.19 \pm 44.91$	$-3839.64 \pm 88.8$	$-3675.23 \pm 12.84$
$\ln f_0$	$31.60 \pm 0.30$	$32.97 \pm 0.63$	$31.76 \pm 0.08$
$E_a, \text{kJ/mol}$	$30.02 \pm 0.37$	$31.92 \pm 0.74$	$30.56 \pm 0.11$
$E_a, \text{kcal/mol}$	$7.15 \pm 0.09$	$7.60 \pm 0.18$	$7.65 \pm 0.10$
$\tau_0, \text{s}$	$10^{-14.52} \pm 10^{-0.93}$	$10^{-15.12} \pm 10^{-1.07}$	$10^{-14.59} \pm 10^{-0.84}$



**Figura 55.** Dependencia de la intensidad de la relajación dieléctrica ( $\Delta\epsilon$ ), del parámetro de forma ( $a$ ) y de la frecuencia del máximo con la temperatura para las muestras de PU+DPG a distintos tiempos de hidrólisis ( $t= 0, 480$  y  $960h$ ).

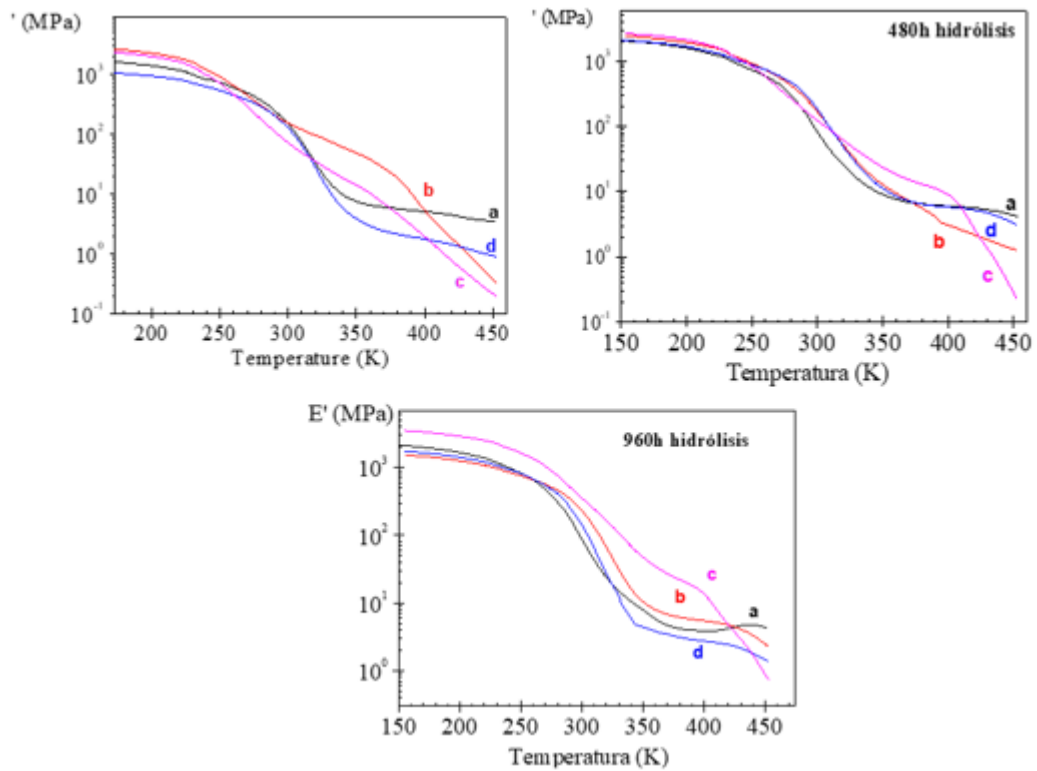
## 6.2. Análisis Dinamo Mecánico (DMA)

Tal como se ha comentado previamente la caracterización en la zona de transición vítrea no ha podido realizarse debido a que estos procesos aparecen enmascarados por los procesos conductivos. Por ello, con objeto de discernir los cambios experimentados por las muestras tras el tratamiento de hidrólisis en la zona de alta temperatura, hemos realizado estudios de DMA, en los que la no existencia de los procesos conductivos simplifica el análisis.

En esta sección se mostrará y estudiará los resultados obtenidos en las medidas del análisis DMA. Para las medidas se empleó el analizador mecánico DMA- Q800 de TA-Instruments.

Las medidas se realizaron a una frecuencia constante de 10 Hz y una amplitud de 5 $\mu$ m con el modo single cantiléver. Se realizaron las medidas entre 193K y 373K siendo la velocidad de calentamiento empleada de 5 K/min.

En primer lugar, en la Figura 56 se representa la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ), el cual está directamente relacionado con la rigidez del material, con la temperatura para las muestras sin experimentar degradación hidrolítica y después de 480h o 960h de tratamiento de degradación térmica. Como se puede observar, en la región vítrea el PU+MEG y PU+DPG tienen un módulo de almacenamiento superior al PU sin extensores, por lo que la rigidez de estos será mayor. Sin embargo la pérdida de rigidez se produce a temperaturas inferiores. Además, el PU+MEG mantiene una meseta a mucho mayor  $E'$  que el resto de muestras, lo que indica un mayor grado de entrecruzamiento. Por otro lado, el PU-DPG muestra valores de  $E'$  mucho más bajos en comparación con el PU puro.

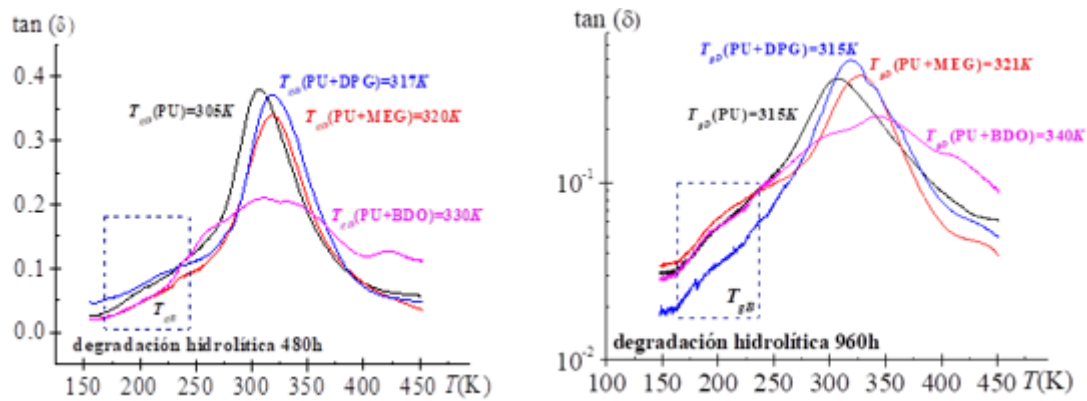


**Figura 56.** Dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento de (a) PU-PURO, (b) PU-MEG, (c) PU-BDO y (d) PU-DPG, a 1 Hz antes y después de someter a degradación hidrolítica.

En la Figura 57 se ha representado la dependencia con la temperatura de  $\tan \delta$  de las muestras con los dos tratamientos de hidrólisis al que hemos sometido las muestras.

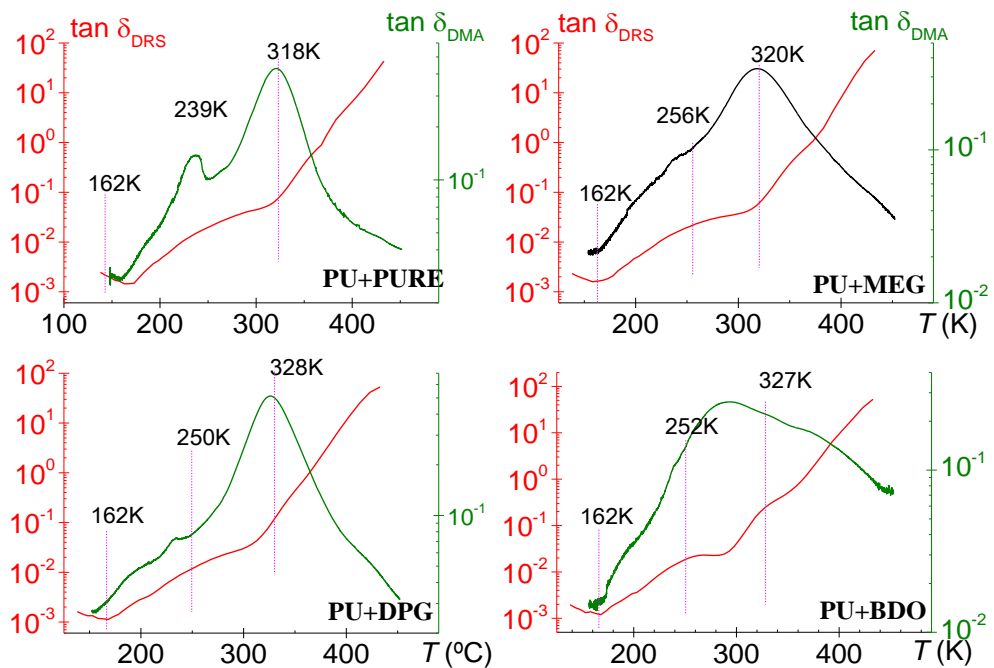
Como se puede apreciar, apenas se puede distinguir los picos en la curva correspondientes a los segmentos blandos (Recuadro de líneas negras) pero si los correspondientes a los segmentos duros. Esto es debido a que tras someter las muestras a hidrólisis, la zona correspondiente a los segmentos blandos ha sufrido mayor degradación que la zona de segmentos duros. Además se observa como el PU+BDO sufre una fuerte degradación en todo el rango de temperaturas ya que se obtiene menos respuesta dieléctrica.



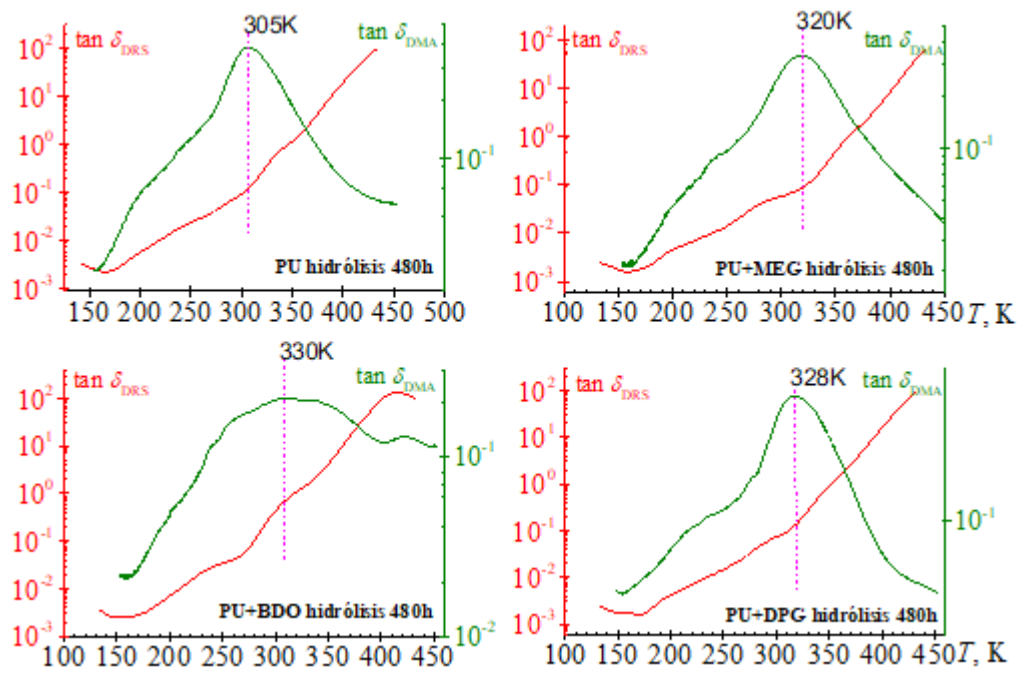


**Figura 57.** Dependencia con la temperatura de la  $\tan(\delta)$  de (a) PU-PURO, (b) PU-MEG, (c) PU-BDO y (d) PU-DPG después de someterlos a hidrólisis.

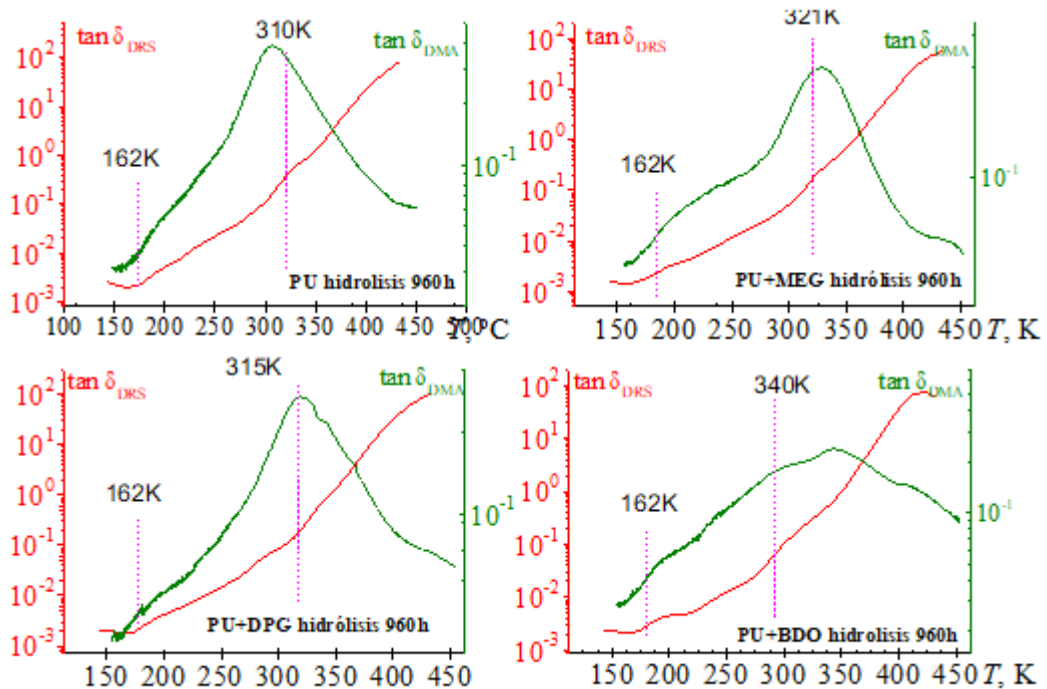
En la Figura 58,59 y 60 se presenta una comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas obtenidas mediante los ensayos de DMA y DRS, con el fin de conocer las temperaturas de transición vítrea de los segmentos duros ( $T_{gD}$ ) y blandos ( $T_{gB}$ ). Las temperaturas de transición corresponden a los máximos en la gráfica de DMA.



**Figura 58.** Comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas de las muestras de PU, PU+MEG, PU+DPG y PU+BDO sin hidrolizar en función de la temperatura.



**Figura 59.** Comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas de las muestras de PU, PU+MEG, PU+DPG y PU+BDO tras ser sometidas a 480h de hidrólisis en función de la temperatura.



**Figura 60.** Comparativa de las propiedades mecánicas y dieléctricas de las muestras de PU, PU+MEG, PU+DPG y PU+BDO tras ser sometidas a 960h de hidrólisis en función de la temperatura.

En la Tabla 10 se muestra un resumen de todas las temperaturas de transición obtenidas para todas las muestras. Cabe mencionar que, para las muestras hidrolizadas, no es posible apreciar con claridad los picos en la zona de segmentos blandos.

**Tabla 10.** *Temperaturas de transición para las muestras de PU hidrolizadas y sin hidrolizar*

	<b>T(Schatzki)(K)</b>			<b>T<sub>gB</sub>(K)</b>			<b>T<sub>gD</sub>(K)</b>		
	No hidrolizadas	480h	960h	No hidrolizadas	480h	960h	No hidrolizadas	480h	960h
<b>PU</b>	162	162	162	239	–	–	318	305	310
<b>PU+MEG</b>	162	162	162	256	–	–	320	320	321
<b>PU+DPG</b>	162	162	162	250	–	–	328	330	315
<b>PU+BDO</b>	162	162	162	252	–	–	327	328	340

Que no sea posible la estimación de las temperaturas de transición vítrea correspondiente a los segmentos blandos supone que esta zona ha sido parcialmente más degradada que la zona de segmentos duros. Como se puede apreciar, el PU+MEG apenas ve modificadas sus temperaturas vítreas correspondientes a los segmentos duros lo que supone una mayor estabilidad estructural y una buena resistencia a la hidrólisis.



## 7. CONCLUSIONES

La necesidad de fomentar el transporte marítimo frente a otros medios de transporte con la finalidad de mejorar la seguridad viaria y reducir la contaminación atmosférica, acústica y el consumo de energía obtenida a partir de productos derivados del petróleo por alternativas más respetuosas con el medio ambiente, justifica el gran esfuerzo realizado por la comunidad científica para la ejecución de trabajos de investigación como el que se recoge en este TFM. Como se ha comentado a lo largo del proyecto, el objetivo del mismo consiste en estudiar la dinámica molecular de cuatro poliuretanos sintetizados con distintos extensores de cadena a partir de aceite de soja para su uso como recubrimiento en cascos de barco. Al PU se añade los extensores de cadenas con objeto de reducir la difusión de agua a través del material y por ende aumentar la resistencia a la hidrólisis del mismo. En este trabajo se pretende encontrar cual es el mejor extensor de cadena en términos de resistencia a la hidrólisis. A partir de estos estudios es posible extraer información de la aplicabilidad, en tiempo y forma, de los materiales para una determinada aplicación. Así, a partir de los resultados obtenidos mediante las técnicas de espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS) y de análisis dinámico mecánico (DMA), hemos obtenido información que, contrastada con otras técnicas de caracterización química, nos permiten determinar cuáles de los poliuretanos analizados son mejores en términos de resistencia a la hidrólisis.

A partir de los resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) llevados a cabo por el grupo que sintetizó la muestra se intuye que el proceso dipolar observado en la zona de bajas temperaturas (150K) consiste en el mecanismo Schatzki. Dicho mecanismo está relacionado con movimientos locales de la cadena principal del polímero y lo presentan habitualmente sistemas en los que no existen cadenas laterales. Este tipo de movimientos influye en la degradación por hidrólisis en productos que tengan dioles. Puesto que este mecanismo se ve restringido cuando existe ruptura de las cadenas del material el análisis de su dinámica molecular debe proporcionar una valiosa información de la existencia de degradación del material cuando el mismo es sometido a hidrólisis.

La DRS es una técnica especialmente atractiva para este tipo de análisis por el amplio intervalo de temperaturas y de frecuencias que es capaz de abarcar, muy superior a la de otras técnicas como el DMA. En el desarrollo del TFM ha quedado patente esta característica, así como uno de los inconvenientes de esta técnica, que es la dificultad del análisis de procesos dipolares cuando la conductividad es elevada, ya que estos quedan enmascarados por la respuesta conductiva del material.

Tras representar las variables  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan\delta$  se observan similares tendencias en todos los casos, la permitividad aumenta con la temperatura y disminuye con la frecuencia. Además, se aprecia tres procesos de relajación dipolar, uno muy bien definido alrededor de 170K y dos no tan definidos y solapados a 220K y 320K correspondientes a la transición vítrea de los segmentos blandos y duros que conforman el poliuretano. Con respecto a la influencia de los extensores de cadena se observa que todos influyen en la movilidad molecular, siendo el PU+DPG el que más restringe esta movilidad en la zona de bajas temperaturas y el PU+BDO en la zona de altas temperaturas. En el caso del PU+MEG se obtienen respuestas similares a las del PU+PURO.

En nuestro espectro dieléctrico se observa un proceso de relajación a bajas temperaturas, que podría tener su origen en el mecanismo de Schatzki. Este proceso de relajación dipolar está muy

bien definido en todas las muestras analizadas. Así el análisis del espectro dieléctrico en términos de las pérdidas dieléctricas haciendo uso del modelo empírico de HN nos ha permitido establecer las siguientes conclusiones:

- Los valores obtenidos de  $E_a$  y factor pre-exponencial obtenidos a partir de la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura para todas las muestras se encuentran próximos a los valores de  $32 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $10^{-14} \text{ s}$  respectivamente, descritos en la bibliografía para el mecanismo Schatzki. Por ello podemos concluir que el origen molecular del proceso dipolar presente en nuestros espectros en la zona de bajas temperaturas está relacionado con el mecanismo Schatzki.
- El parámetro de forma  $\alpha$ , asociado con la distribución de la relajación, tiene valores muy bajos, lo que indica que se trata de un proceso muy distribuido. Además, este valor disminuye al adicionar extensores, siendo el PU-DPG el que proporciona valores más bajos en el rango de temperaturas del mecanismo Schatzki.
- La intensidad del proceso de relajación ( $\Delta\epsilon$ ) que está directamente relacionada con el número de entidades participantes y con el momento dipolar de la molécula, aumenta para el PU+MEG y disminuye con PU+BDO y PU+DPG lo que indica que PU+MEG presenta una mejor estabilidad de cadenas y movilidad en la zona del mecanismo Schatzki, mientras que BDO y DPG lo dificultan. Puesto que una restricción de este movimiento está asociado con una mayor degradación de material, en principio el PU-MEG sería el extensor más favorecedor y el PU-DPG el más desfavorable.

Este mecanismo es visible también por DMA pero el rango de frecuencias experimental es menor por lo que su análisis es complicado. Puesto que la aplicación de estos poliuretanos consiste en recubrimientos de cascos de barco, es importante estudiar como varía la dinámica molecular de estos PUs cuando son sometidos a hidrólisis. A continuación, se expondrán las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos por DRS en las muestras sometidas a distintos tiempos de hidrólisis (480h y 960h). Al igual que en el caso anterior, la zona del espectro estudiada corresponde al rango de temperaturas del mecanismo Schatzki.

- $E_a$ : La barrera energética asociada al proceso analizado no se ve afectada significativamente por la hidrólisis, indicándonos que no se ha modificado la naturaleza del movimiento asociado al proceso analizado.
- Con el tiempo de hidrólisis los mayores cambios se observan en la muestra de PU con extensor BDO, siendo el efecto del tiempo de hidrólisis en las muestras con extensores MEG y DPG inverso.
- $\Delta\epsilon$ : Para todas las muestras la intensidad de la relajación aumenta al aumentar la temperatura. En el caso de PU puro este valor aumenta mucho para tiempos de hidrólisis bajos, pero poco para tiempos de hidrólisis más altos. Para el PU+MEG, este parámetro disminuye progresivamente con el tiempo de hidrólisis. Con respecto al PU+BDO este parámetro aumenta con la hidrólisis disminuyendo al aumentar el tiempo de hidrólisis.

Finalmente, para el PU+DPG la rigidez dieléctrica aumenta progresivamente con el tiempo de hidrólisis. Es claro que estos cambios están relacionados con los cambios estructurales experimentados con la hidrólisis que afectan tanto al número de entidades que experimentan el mecanismo Schatzki como al momento dipolar resultante de las entidades participantes.

- $a$ ,  $b$ : El parámetro de forma  $a$  aumenta con la temperatura para el rango de temperaturas correspondiente al mecanismo Schatzki. Para las muestras de PU, PU+MEG Y PU+BDO se obtienen valores de  $a$  decrecientes con el tiempo de hidrólisis. La reducción de este parámetro en las muestras hidrolizadas nos indica que con la hidrólisis el proceso de relajación es más distribuido, es decir, más ancho. Esto está relacionado con la existencia de una mayor diversidad de entornos diferentes en los movimientos implicados en el mecanismo Schatzki, con barreras energéticas similares. En el caso del PU+DPG este parámetro no se ve afectado por la hidrólisis. Por otro lado, el parámetro de forma  $b$  resultó ser igual a la unidad en el rango de temperaturas estudiado, lo esperado para procesos simétricos característicos de las relajaciones secundarias.

De acuerdo con nuestros resultados de DRS, el mecanismo de Schatzki, experimenta un cambio más significativo en el PU+MEG, indicándonos que si se ha producido hidrólisis, esta afecta especialmente al movimiento de las entidades moleculares relacionadas con este mecanismo. Para poder discernir que muestra es la menos resistente a la hidrólisis sería necesario realizar un análisis completo de todos los procesos dipolares presentes en los espectros, concretamente sería necesario analizar los procesos dipolares relacionados con las transiciones vítreas de los segmentos rígidos y blandos de los Pus. Desafortunadamente este análisis no ha podido llevarse a cabo, ya que estos procesos aparecen muy íntimamente solapados entre sí, y enmascarados por los intensos procesos conductivos dominantes en el espectro dieléctrico, especialmente en la zona de altas temperaturas y bajas frecuencias.

Es en este sentido el análisis de DMA especialmente atractivo, ya que aunque no es posible analizar con tanto detalle como por DRS, la dinámica molecular del mecanismo de Schatzki, si nos permite analizar el efecto de la hidrólisis sobre las relajaciones relacionadas con las transiciones vítreas de los segmentos blandos y rígidos de los Pus analizados.

Los resultados obtenidos de este análisis muestran una fuerte degradación hidrolítica en el caso del PU+BDO puesto que las temperaturas de transición vítrea de ambos segmentos se ven modificadas hacia valores mayores. Además estos resultados van acordes con los valores de módulo de almacenamiento obtenidos, los cuales indican un fuerte aumento de la rigidez del poliuretano con la hidrólisis, lo que podría suponer el cuarteo del material o incluso el desprendimiento del mismo. Por otro lado se observa como el PU+DPG sufre ligeros cambios con la hidrólisis en la zona de segmentos blandos pero se puede apreciar un incremento considerable en la temperatura de transición vítrea de los segmentos duros. Finalmente, el PU+MEG muestra una fuerte estabilidad estructural ya que apenas se ven modificadas las temperaturas de transición vítrea y su módulo de almacenamiento ( $E'$ ) apenas se ve afectado por el tiempo de hidrólisis.

Tras analizar todos los resultados obtenidos durante el TFM, se puede concluir que el extensor de cadena más favorable para el uso final del poliuretano es el PU+MEG. Pese a que los resultados obtenidos del análisis DRS en la zona de bajas temperaturas (162K) mostraban una mayor afectación de la degradación hidrolítica en el mecanismo de Schatzki del PU+MEG

con respecto a los otros poliuretanos, tras el análisis DMA, el PU+MEG es el que muestra una mayor estabilidad estructural en todo el rango de temperaturas de aplicación y uso del material.

Por parte de los investigadores sintéticos se están realizando actualmente análisis por FTIR de las muestras hidrolizadas con el objeto de tener información real de los cambios estructurales de los materiales analizados después de la hidrólisis. Los resultados preliminares muestran una menor degradación por hidrólisis en las muestras de PU+MEG, confirmándose nuestras conclusiones en base a las medidas de DRS y DMA realizadas.

Estos resultados deben ser constatados bajo condiciones de hidrólisis más cercanas a la realidad, por ello en un futuro se van a realizar estudios sometiendo las muestras a hidrólisis con agua salada.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Angell, C. (1995). *Formation of Glasses from liquids and biopolymers*.
- Bechi, D. M. (2013). *Progress in organic coatings*.
- Blythe, A. (1979). *Electrical properties of polymers*. Cambridge University.
- Brydson, J. (2017 edition). *Plastic materials*. BH.
- Callister, W. (2007). *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES*. REVERTÉ.
- Carrascal, I., & Casado, J. (2008). *Análisis dinamo-mecánico sobre componentes estructurales de poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio corta*. Santander.
- Dieléctrico lineal*. (25 de Junio de 2009). Obtenido de DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA: [http://laplace.us.es/wiki/index.php/Diel%C3%A9ctrico\\_lineal#Permitividad](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Diel%C3%A9ctrico_lineal#Permitividad)
- Diisocianato de Tolueno (TDI)*. (2013). Obtenido de Textos científicos: <https://www.textoscientificos.com/quimica/tdi>
- Doolittle, A. (1951). Studies in Newtonian Flow II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free Space. *Journal of Applied Physics*, 22.
- ESPUMA DE POLIURETANO*. (2015). Obtenido de CONSTRUMÁTICA.
- FICHA TÉCNICA POLIURETANOS*. (2013). Obtenido de MACLA.
- Fröhlich, H. (1959). *Theory of Dielectrics*.
- Havriliak, S., & Negami, S. (1966). *A complex plane analysis of alpha dispersions in some polymer systems*.
- Havriliak, S., & Negami, S. (1997). *Dielectric and Mechanical Relaxation un Materials*. Munich.
- Kremer, F. (2003). *Broadband Dielectric Spectroscopy*.
- La espuma de poliuretano como asilante*. (2012). Obtenido de <http://www.clubunimaq.com.pe/la-espuma-de-poliuretano-como-aislante/>
- Lacelli, G., & Ybran, R. (2017). *Informe Estadístico Mercado de la Soja*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
- Londoño, M. (2011). *PRINCIPIO FENOMENOLÓGICO DEL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINÍLICO*. Medellín.
- MACROPLAST*. (2014). Obtenido de Adhesivos de poliuretano de uno y dos componentes para aplicación industrial: [http://www.henkel-adhesives.es/ess/content\\_data/100017\\_Macroplast.pdf](http://www.henkel-adhesives.es/ess/content_data/100017_Macroplast.pdf)
- Maxwell, J. (1893). *Electricity and Magnetism*. Oxford.
- Milchert E., & A. Smagowicz. (2009). La influencia de los parámetros de reacción en la epoxidación del aceite de colza con ácido peracético. *American Oil Chemists 'Society*, 1227-1233.

- Olmo, M. (s.f.). *Polarización de dieléctrico*. Obtenido de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbaseees/electric/dielec.html>
- Perepechko, I. (2013). *Low-Temperature properties of polymers*.
- Poliuretano(PU)*. (2014). Obtenido de ELAPLAS: <http://www.elaplas.es/materiales/cauchos-y-elastomeros/poliuretano-pur/>
- Potter, B., & Zanotto, E. (2000). Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the  $\alpha$ – $\beta$  bifurcation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 177-217.
- Prieto, E. (2012). *Espectroscopia Dieléctrica*. Buenos Aires.
- QUIMINET. (2015). Obtenido de Las 4 principales aplicaciones de los poliuretanos termoplásticos lineales: <https://www.quiminet.com/articulos/las-4-principales-aplicaciones-de-los-poliuretanos-termoplasticos-lineales-54371.htm>
- R.H. Boyd, S. B. (1974). *The conformational analysis of Crankshaft Motions in polyethylene*.
- Ratner, B., & Hoffman, A. (2002). *Biomaterials Science*. California: Academic Press.
- Redondo, B. (2015). Electrical conductivity properties of expanded graphite-polycarbonatediol polyurethane composites. En *Polymer internacional* (págs. 284-292).
- Rutkowska, M., & Krasowska, K. (2001). *Degradation of Polyurethanes in Sea Water*. Gdansk: Technical University of Gdansk.
- Salabert, E. (17 de Octubre de 2017). *Webconsultas*. Obtenido de Soja: El regalo de los dioses: <https://www.webconsultas.com/dieta-y-nutricion/dieta-equilibrada/alimentos-funcionales/la-soja/que-es-3331>
- San Andrés, M., & Chércoles, R. (s.f.). *Materiales sintéticas utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de obras de arte y bienes culturales*.
- Santamaria Garzón, D. (2013). *FABRICACIÓN DE LÁMINAS IMPERMEABLES A PARTIR DE CAUCHO*. Quito.
- Schmalko, M. (7 de Octubre de 2015). El protagonismo dela soja en nuestra economía. *Misiones Online*.
- T.F. Schatzki, J. M. (1962). *Effect of crosslinking on the low-temperature relaxation behavior of polyethylene*.
- Tatai, L. (2007). Thermoplastic biodegradable polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation. En *Biomaterials*.
- Tecnología de los plásticos*. (23 de Junio de 2011). Obtenido de Poliuretanos: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/poliuretano.html>
- Valle Lazaro, A. (2013). *Caracterización de las propiedades mecánicas de polipropilenos para aplicaciones en electrodomésticos*. UPV.
- Vogel, H. (1921). *The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature*. Physikalische Zeitschrift.

## II. PRESUPUESTO

A continuación se expone el presupuesto correspondiente a la realización de este Trabajo Final de Máster.

Para la elaboración del presente presupuesto se ha tenido en cuenta la revisión de 2019 del documento "Recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades de i+D+i" proporcionado por el Servicio de Gestión de la i+D+i (SGI) de la UPV.

**TABLA.1.** Presupuesto derivado de la mano de obra.

<b>1. MANO DE OBRA</b>					
CONCEPTO	RENDIMIENTO (h)	COSTE UNITARIO (€/h)	UNIDADES	SUBTOTAL (€)	TOTAL (€)
1.1. Estudiante	300	15	1	4500	
1.2. Tutoras	40	40	2	3200	
					<b>7700</b>

El personal que ha participado en el presente Trabajo de Final de Máster lo componen el estudiante, el cual ha dedicado un total de 300 horas con un salario estimado de 15 €/h y las dos tutoras, con 40 horas dedicadas con un salario de 40 €/h.

A continuación se expondrá el presupuesto correspondiente al material fungible.

**TABLA 2.** Costes derivados del material fungible

<b>2. MATERIAL FUNGIBLE</b>					
CONCEPTO	RENDIMIENTO (h)	COSTE UNITARIO (€/h)	UNIDADES	SUBTOTAL (€)	TOTAL (€)
2.1. Pinzas	-	20	1	20,00	
2.2. N <sub>2</sub> líquido	35	15	2	1050,00	
2.3. Limpiador de metales	-	5	1	5,00	
2.4. Gafas de seguridad	-	20	1	20,00	
2.5. Guantes de seguridad	-	30	1	30,00	
2.6. Calzado de seguridad	-	70	1	70,00	
2.7. Vidrios de reloj	-	70	1	70,00	
					<b>1265,00</b>

En la tabla 3 se expondrá el coste derivado del material inventariarle, el cual hace referencia a la amortización de los equipos y software utilizado durante el proyecto.

**TABLA 3.** Costes derivados del material inventariable

<b>3. MATERIAL INVENTARIABLE</b>					
<b>CONCEPTO</b>	<b>RENDIMIENTO (meses)</b>	<b>COSTE UNITARIO (€)</b>	<b>UNIDADES</b>	<b>SUBTOTAL (€)</b>	<b>TOTAL (€)</b>
<b>3.1.</b> Espectrómetro Dieléctrico de Banda ancha Novocontrol	0,5	121.000	1	<b>504,16</b>	
<b>3.2.</b> DMA- Q800 de TA-Instruments	0,5	180.000	1	<b>749,75</b>	
<b>3.3.</b> Software universal analysis	0.5	2000	1	<b>13,88</b>	
<b>3.4.</b> PC'	6	780	1	<b>65,00</b>	
<b>3.5.</b> Dewar N <sub>2</sub> líquido	0,5	4000	1	<b>16,66</b>	
<b>3.6.</b> Software Origin	0,5	800	1	<b>5,55</b>	
<b>3.7.</b> Estufa de vacío	2	4000	1	<b>66,70</b>	
<b>3.8.</b> Micrómetro	0,5	250	1	<b>1,06</b>	
					<b>1422,76</b>

Para estimar la amortización de los equipos se ha recurrido a la siguiente fórmula:

$$Amortización = \frac{A \cdot C}{B}$$

Dónde;

- A: Meses usado
- B: Periodo de amortización (10 años para equipo científico y 6 años para ordenadores o software)
- C: Coste del equipo

A continuación, se muestra un resumen de los costes de los distintos apartados y el coste total del proyecto aplicando el IVA.

**TABLA 4.** Costes totales derivados de la realización del proyecto.

<b>4. COSTES TOTALES</b>		
<b>CONCEPTO</b>	<b>COSTE (€)</b>	<b>TOTAL (€)</b>
<b>1.MANO DE OBRA</b>	7700,00	
<b>2.MATERIAL FUNGIBLE</b>	1265,00	
<b>3.MATERIAL INVENTARIABLE</b>	1422,76	
		10.387,76
IVA (21%)		2181,42
<b>TOTAL</b>		<b>12569,18</b>

El coste total del presente Trabajo de final de Máster asciende a una cantidad de **DOCE MIL QUINIENTOS SESENTA Y NUEVE EUROS Y DIECIOCHO CÉNTIMOS DE EURO.**