THEOR. APPL. DEV. RHEOLOGY (1986)

COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE LA POLIMERIZACION DE POLIURETANO EN PRESENCIA DE FIBRAS ULTIMAS DE HENEQUEN

Carlos A. Cruz Ramos y Manuel de J. Aguilar Vega
Departamento de Polímeros. División de Química
Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
Apartado Postal 87
Cordemex, Yuc., 97310
M E X I C O

ABSTRACT

As a starting point to produce polyurethane-henequen composites, studies have been carried out to determine the influence of moderate concentrations of henequen ultimate fibers on a polymerizing system consisting of a diisocyanate and a polyol mixture.
After preliminary testing of the viscosity of the reacting monomers without fiber at different shear rates anu temperatures, isothermal and constant shear rate runs were performed at selected conditions using several fiber concentrations.
A slight effect on the viscosity of the system was detected, when using distinct shear rates, for the reaction without fiber; also, changing the temperature was seen to affect the behavior of the system in a - complex, although seemingly explainable manner.
On the other hand, at high conversions, raising fiber concentrations was observed to decrease the viscosity and, thus, to lower the reaction rate. It appears that the hollow nature of the fibers might play a significant role in the phenomenon, by preferentially absorbing and effectively decreasing the concentration of one of the monomers in the reacting phase.

RESUMEN

Como punto de partida para la producción de compuestos poliuretano-henequén, se han llevado a cabo estudios para determinar la influencia que puede tener la presencia de concentraciones moderadas de fibras últimas de henequén en un sistema en el que se está formando - el polímero a partir de un diisocianato y una mezcla de polioles.
Después de realizar pruebas preliminares de la viscosidad del sistema de reacción sin fibra, a distintas tasas de corte y temperaturas, se - escogieron condiciones isotérmicas y con tasas de corte constante, para probar el sistema utilizando varias concentraciones de fibra.
Se detectó un ligero efecto de la tasa de corte, sobre la viscosidad - de la mezcla, para la reacción sin fibra; asimismo se observó que, al cambiarse la temperatura, el comportamiento del sistema varia de --

una manera compleja, aunque aparentemente explicable.
Por otro lado, a conversiones altas, se encontró que al elevarse la- concentración de fibras la viscosidad decrece y, por otro tanto, tam - bién la velocidad de reacción.
En apariencia, la oquedad de las fibras puede estar jugando un papel- importante en este fenomeno, al absorber preferencialmente y dismi - nuir la concentración efectiva de uno de los monómeros en la fase -- reaccionante.

INTRODUCCION

La posibilidad de incluir materiales de refuerzo en el proceso de mol- deo por inyección reactiva (RIM) ha motivado un creciente interés en la caracterización, uso y procesamiento de los compuestos obtenidos - (1,2).
Además de la rapidez y bajo consumo de energía características del - proceso, el empleo de fibras reforzantes permite lograr incrementos - en las propiedades mecánicas y en la estabilidad térmica de los ma - teriales producidos (3).
Por lo regular, en el moldeo por inyección reactiva con un refuerzo - (RRIM), se emplea una matriz de poliuretano. Este se forma mediante el mezclado por impacto y reacción de los monómeros correspondien- tes, que contienen la fibra de refuerzo. La fibra generalmente emple- ada para ese fin es la de vidrio, molida o cortada, lo que facilita su- transporte en las corrientes de monómeros (1).
Sin embargo, se ha encontrado que algunos efectos negativos con este proceso: un aumento importante en la viscosidad de las corrientes que se manejan, oclusiones en los conductos por aglomeración de fibra y- abrasión más severa de lo normal (4).
Una alternativa viable para subsanar estas deficiencias y a la vez em- plar un recurso renovable ampliamente distribuido en nuestro pais, es el uso de fibras celulósicas provenientes de fibras duras (5). En par - ticular, se ha estimado que el módulo y resistencia a la tracción de - una fibra última de esta clase alcanza valores suficientemente eleva - dos para reforzar prácticamente cualquier matriz polimérica, aunque - sin lllegar a la resistencia mecánica de la fibra de vidrio.
Por otra parte, el uso de la fibra celulósica en presencia de monóme- ros del tipo de isocianato, ofrece el potencial de obtener una reac -- ción química entre la superficie de la fibra y la matriz poliuretánica (7), con lo que se optimizaria el refuerzo en el material compuesto.
El interés de este trabajo se ha concentrado en la determinación de - los cambios reológicos que ocurren durante la formación de un poli - uretano en presencia de concentraciones moderadas de fibras últimas de henequén.

TEORIA

Durante la reacción de polimerización la viscosidad aumenta notable- mente conforme los monómeros se convierten en cadenas de alto peso molecular. El incremento de la viscosidad, η , durante la reacción, - depende de la temperatura, T, la tasa de corte, $\dot{\gamma}$, y el avance de la

reacción:

$$\eta = f(T, \dot{\gamma}, \alpha) \qquad (1)$$

donde α es el grado de conversión de monómeros al tiempo t y -- se define como:

$$\alpha = \frac{Ca_o - Ca}{Ca_o} \qquad (2)$$

donde Ca es la concentración del reactivo al tiempo t, y Ca_o es la - concentración inicial del mismo reactivo. En particular, resulta útil - expresar la cinética de reacción en la forma fenomenológica:

$$-dCa/dt = KCa^n \qquad (3)$$

en este caso, n es el orden de reacción y K es la constante de velocidad.
Esta última presenta un dependencia respecto a la temperatura, del - tipo Arrhenius:

$$K = K_o \exp(-E/RT) \qquad (4)$$

En términos de la conversión, la ecuación (3) queda de la forma si - guiente:

$$d\alpha/dt = K^1(1-\alpha)^n \qquad (5)$$

donde

$$K^1 = K\, Ca_o^{n-1}$$

El efecto de la presencia de fibras últimas sobre esta reacción no ha sido estudiado anteriormente, aunque es de esperarse que la suspen - sión de fibras en el fluido incremente la viscosidad aparente, como - ya ha sido señalado (8). Esto introduce un nuevo término en la re - lación funcional establecida en la ecuación (1), que es la fracción en volumen de fibras últimas de henequén, ϕ :

$$\eta = \eta(T, \dot{\gamma}, \alpha, \phi) \qquad (6)$$

Para obtener experimentalmente la dependencia de la viscosidad en - función de estas variables se buscó controlar distintos niveles de T, $\dot{\gamma}$, y ϕ , a la vez que se siguió el comportamiento de η al transcu - rrir el tiempo. La variable α , que es función de tiempo y temperatura se calculó utilizando la relación (5).

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Para la preparación del poliuretano, se usaron como reactivos una --

mezcla de dioles y diisocianato de tolileno (mezcla de isómeros, 2,4/2,6, en proporción de 80/20), TDI. Los dioles de cadena larga, Pluracol 496 y 497, se adquirieron en Polioles S.A., y el diol de cadena corta 1,4 Butanodiol, es un reactivo analítico de Polysciences, Inc. La composición y características de esta mezcla se reportan en otro trabajo (8). El TDI se obtuvo de Aldrich Chemical, Co. con una pureza del 98%.

Las muestras se prepararon agregando 1 ml de TDI a 1.8 ml de la mezcla de dioles, previamente desgasada. Esta mezcla base de la reacción, con una relación molar de 1:1.

La fibra utilizada se aisló de fibra de henequén por digestión alcalina. Sus propiedades se han reportado anteriormente (9). Esta fibra se introdujo en la mezcla de dioles, formando una suspensión homogenea. Esta a su vez, se combinó con cantidades predeterminadas de TDI para formar las mezclas base, que se introdujeron en el reómetro.

Instrumentos y Métodos.

Las mediciones de viscosidad se realizaron usando un Rheotron (C.W. Brabender), con un sistema de cono (diámetro 50 mm), y plato, con un ángulo de 3 grados. El tiempo transcurrido entre la introducción de las mezclas y el comienzo de las mediciones fue siempre entre 1 y 1.5 min.

Inicialmente se empleó una gama de velocidades de corte, desde 62 hasta 497 seg^{-1}, para encontrar la influencia de este parámetro en la medición de la viscosidad de la reacción con monómeros sin fibra.

En seguida se realizaron mediciones de la viscosidad del sistema como función del tiempo a velocidades de corte constantes de 124 y 176 seg^{-1}, a 30, 40 y 60°C, controlando el sistema de modo que la máxima variación de temperatura fuera de 0.1°C.

Por último, siguiendo el mismo procedimiento se realizaron mediciones de viscosidad contra tiempo a 40 y 60°C y una tasa de corte constante de 176 seg^{-1} y concentraciones de fibra última de henequén de 0.2, 0.4 y 0.6 en volumen.

Los parámetros cinéticos n, K_o y E se determinaron previamente por calorimetria diferencial de barrido (10). Los valores obtenidos son, respectivamente, 1.69, 5.1 X 10^5 $(cm^3\ mol^{-1})^{n-1}\ seg^{n-2}$ y 7.6 Kcal/mol.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 1 se muestran los resultados obtenidos para la viscosidad del sistema reaccionante a distintas velocidades de corte, empleando monómeros sin fibra. Como puede observarse en la figura 1, la variación de $\dot{\gamma}$ afecta ligeramente los resultados de viscosidad obtenidos, en contraste con otros reportes en la literatura (11). Esta discrepancia debe revisarse en el futuro con mayor cuidado. En principio, parece más razonable que exista una dependencia formal entre η y $\dot{\gamma}$, por la presencia del material macromolecular.

puesto que previamente se habia encontrado una elevada variación de la viscosidad con la tasa de corte en suspensiones de fibra y polioles (8), que disminuye al acercarse $\dot{\gamma}$ a 500 seg^{-1}, se eligió una velocidad de corte constante para eliminar toda dependencia de η en este fac -

tor.
Partiendo de los datos de cinética de reacción es posible calcular la conversión de poliuretano respecto al tiempo, a una temperatura dada. En particular, a 60°C se puede calcular que la conversión alcanza el 95% en los primeros 15 minutos y después se incrementa lentamente.
En la Fig. 2 se ilustra el cambio de viscosidad respecto al tiempo -- para la reacción de polimerización a 60°C. Aquí puede observarse que la viscosidad de la reacción se incrementa notablemente al agregar - la fibra última de henequén; sin embargo, este aumento es mayor para concentraciones bajas de fibras últimas, lo que parece indicar quelas fibras de alguna manera inhiben la formación de cadenas poliméri

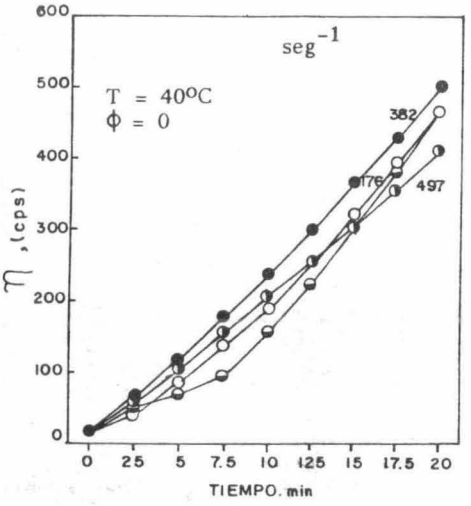


Fig. 1: Variación de la viscosidad en el sistema reaccionante, sin-fibra, a distintas tasas de -- corte.

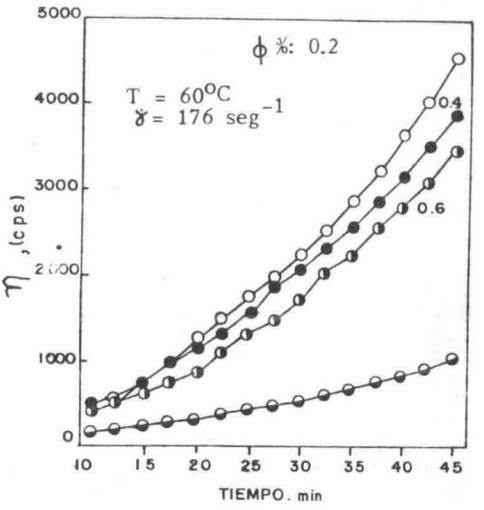


Fig. 2: Cambio de la viscosidad del sistema reaccionante comofunción del tiempo, con diferentes contenidos de fibra.

cas de alto peso molecular.
Para evaluar como cambia la viscosidad del sistema conforme procedela reacción, se realizó una superposición de los valores de η y α tiempos iguales. La Fig. 3 muestra el resultado de la superposición.
De estos resultados se desprende que la inclusión de las fibras eleva - la viscosidad de la mezcla de reacción a conversiones bajas, que desde el punto de vista de la concentración de las fibras puede describirse - como:

$$\eta\,(\phi=0.6) > \eta\,(\phi=0.4) > \eta\,(\phi=0.2) > \eta\,(\phi=0) \qquad (7)$$

Sin embargo como se aprecia en el recuadro, al llegar a una conver-- sión de aproximadamente 0.93 hay un cambio en el comportamiento -

de las viscosidades antes mencionadas, que pueden resumirse de la siguiente manera, para un mismo nivel de conversión:

$$\eta\ (\phi=0.2)>\eta\ (\phi=0.4)>\eta\ (\phi=0.6)>\eta\ (\phi=0) \qquad (8)$$

Este cambio puede ocurrir debido a la combinación de diversos factores.

En primer lugar, debe tomarse en cuenta que el nivel de conversión elegido para la comparación es, en realidad, un valor aparente y selecionado a partir de los experimentos calorimétricos sin fibra y, por lo tanto, no es necesariamente igual para todos los casos puesto que la presencia de la fibra afecta el proceso de polimerización.

En la técnica empleada, la fibra se pone en contacto con la mezcla de polioles, de la que absorbe, según se ha comprobado experimentalmente, un 40% en base al peso de la fibra. Esto implica que, si la concentración original es del 2%, el 0.8% del poliol no está disponible para reaccionar con el TDI. Otra porción de la mezcla puede, además, interaccionar con las moléculas de celulosa formando puentes de hidrógeno y disminuyendo adicionalmente la concentración efectiva de grupos hidroxilos disponibles.

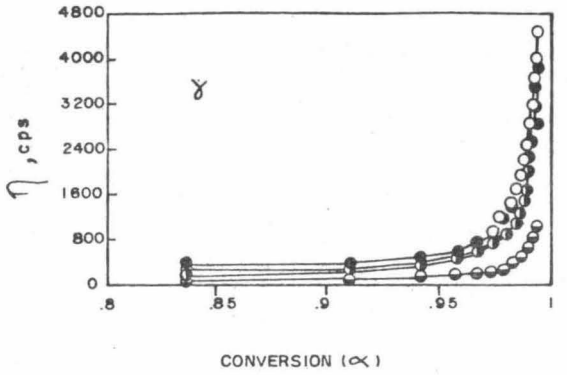
Aunque estos argumentos son razonables, su comprobación experimental, sobre todo del último, no es simple. Sin embargo, una posibilidad de comparación de estos resultados es emplear sistemas en que se substituya la fibra celulósica por fibra de vidrio, que no absorbe líquidos al grado que ésta lo hace. Tales experimentos están en marcha.

Por otra parte es factible que, aun en un grado mínimo, la fibra provoque un efecto de "jaula", impidiendo que las moléculas poliméricas aumenten su longitud libremente. Cabe también citar que, en sistemas no isotérmicos, la fibra se constituye en un medio de absorción de calor y, por tanto, disminuye la velocidad de reacción (12).

Sobre este mismo punto, es importante mencionar que se observó un efecto análogo en un plastográfo (14). En estas pruebas, la viscosidad de la masa reaccionante medida a tiempos iguales para todas las reacciones, es máxima para una concentración de fibra del 1% en peso y disminuye ostensiblemente para niveles de concentración hasta del 5%. La viscosidad para la mezcla que contiene 5% en peso de fibra, es claramente menor que para la mezcla sin fibra, por lo que es evidente que ésta retrasa la reacción en forma marcada.

Por último el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del sistema con 0.2% en volumen de fibra, puede apreciarse en la Fig. 4.

En apariencia existen dos regiones de comportamiento distinto: a conversiones menores a 0.9, η a 40 y 60°C es similar, mientras que, pa-



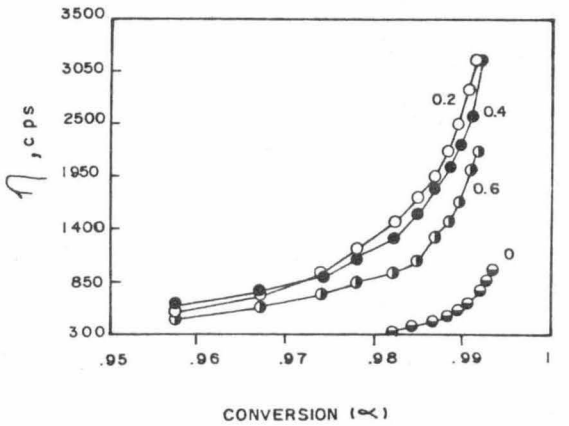


Fig. 3: Dependencia de la viscosidad del grado de conversión aparente del sistema, a distintas concentraciones de fibra.
(a) conversiones moderadas (b) conversiones altas.

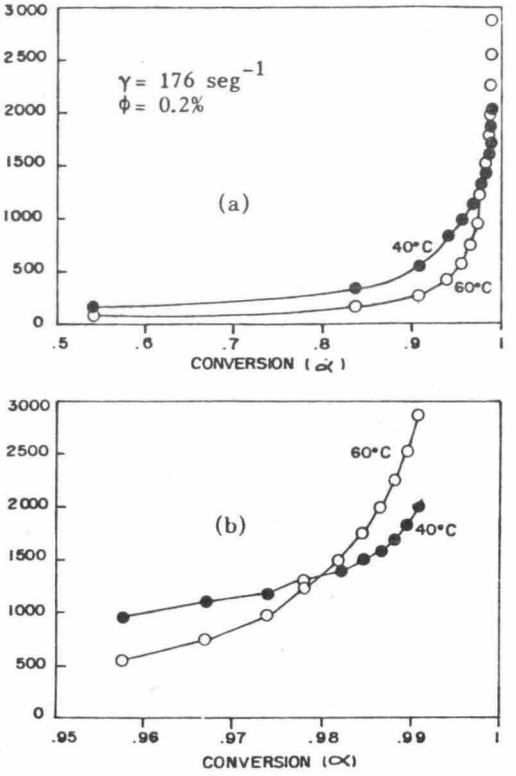


Fig. 4: Comportamiento de la viscosidad del sistema con fibra a distintas temperaturas, como función de la conversión.
(a) conversiones moderadas (b) conversiones altas

sado ese punto, se observa que la curva a 60°C tiene valores de η menores que la de 40°C.
Esta diferencia se observa mejor en el recuadro.
La temperatura actua sobre un sistema de este tipo en dos sentidos: - aumentando la velocidad de reacción y al mismo tiempo disminuyendo- la viscosidad. El primer efecto es opuesto al segundo, pues implica la- formación más rápida de cadenas macromoleculares y, por tanto, de un incremento en la viscosidad. esto puede explicar, en principio, el comportamiento observado. A bajas conversiones parece razonable que am - bos efectos se compensen, mientras que, una vez formada una cantidad considerable de material de alto peso molecular, predomina la influencia de disminución de η con la temperatura.

CONCLUSIONES

Esta serie de resultados, aunque preliminares, permiten obtener algunas

conclusiones interesantes:

a) El aumento de la viscosidad por la reacción, cuando no hay fibra en el sistema, depende de la velocidad de corte. Si existe fibra en el sistema, la dependencia se acentúa.
b) El comportamiento de las viscosidades de la reacción en presencia de fibras últimas de henequén presenta dos aspectos: primero, a conversiones bajas, entre 0 y 0.8, la viscosidad del sistema reaccionante es mayor para la concentración mas alta de fibras últimas de henequén; sin embargo, al llegar a conversiones altas, mayores de 0.9, la viscosidad es menor para concentraciones mayores de fibra. Este último punto podria ampliarse empleando suspensiones con más alto contenido de fibras.
c) Al aumentar la temperatura la viscosidad del sistema disminuye si está en un punto de conversión elevado. A conversiones menores a 0.9, la viscosidad aparenta no depender de la temperatura.

Es evidente que debe ampliarse el intervalo de temperatura y concentraciones para verificar la consistencia de estos argumentos.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio se realizó bajo los auspicios del Proyecto de Desarrollo Tecnológico IVT/QU/NAL/81/1655 del Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología, al que ambos autores manifiestan su agradecimiento.

REFERENCIAS

(1) P.D. Coates y A.F. Johnson, Plast. Rubb. Process. Appl. 1, 223 (1981).

(2) J.F. Chapman, Plast. Rubb. Appl. 1, 239 (1983).

(3) V.M. González y C.W. Macosko, Polym. Comp. 4, 190 (1983).

(4) F.W. Schneider, Plast. Engineering, March, 1981, p. 89.

(5) R.M. Marchand, Tesis Profesional; Facultad de Ingenieria Quimica, Universidad Autónoma de Yucatán, Julio 1985.

(6) C.A. Cruz-Ramos "Mechanical Properties Stress relaxation and Creep in a Natural Fiber". Advances in Rheology. Vol. III, "Polymers" B. Mena, A. Garcia Rejón y C. Rangel Nafaile, eds. Elsevier. Scientific Publishing Co., New York, 1985, p. 773.

(7) A. Burmester, Werkstoff 25, 11 (1967).

(8) M Aguilar V. y C.A. Cruz Ramos, "Congreso Internacional X Aniversario de la Sociedad Mexicana de reologia", Mérida Yuc., Mex. Octubre (1985).

(9) C.A. Cruz Ramos y M. Aguilar V., E. Castro B., F. Hernández S., A. Valadez G., R. Marchand A. "Evaluaciones Fisico-Mecánicas de la Fibra de Henequén para su Utilización en Materiales Compuestos", Reporte Interno CICY, Junio (1985).

(10) F. Hernández S., "Determinación de Parámetros Cinéticos por Calorimetria Diferencial de barrido", Informe Final al Conacyt; Proyecto de Desarrollo Tecnológico IVT/QU/NAL/81/1655, Enero, 1985.

(11) J.M. Castro, C.W. Macosko, S.L. Perry, "Polymer Reports", 25, 82 (1984).

(12) A. Valadez G., Tesis Profesional, Instituto Tecnológico de Regional de Mérida, Yuc., Febrero de 1984.

(13) F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", Cap. 8 p. 238, 2da. Edición Wiley Interscience, (1972).

(14) C.A. Cruz Ramos y F. Hernández S., "Estudios Preliminares del Comportamiento Reológico de la Polimerización del Poliuretano en Presencia de Fibras de Henequén"., Informe Final al Conacyt; Proyecto de Desarrollo IVT/QU/NAL/81/1655, Enero, 1985.