

Santiago Garcia Salvadó

AUGMENT DE LA VIDA ÚTIL EN POLIURETANS

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit per el Dr. Raül Fernández Garcia i el Dr. Joan Carles Ronda Bargalló

Grau en Química



Tarragona
2018

INDEX

Resum	1
Abstract.....	1
Objectiu.....	2
Introducció	2
Fonaments	3
Polímers.....	3
Disseny experimental	6
Viscositat	7
Duresa	9
Clorur de benzoïl com agent neutralitzant.....	11
Part experimental.....	12
Resultats i discussions	13
Plackett-Burman	13
Disseny factorial fraccionat	18
Disseny factorial complert.....	23
Disseny central compost.....	26
Conclusions	31
Conclusions	31
Bibliografia	32

Resum

En aquest treball de fi de grau, s'ha realitzat una optimització en la composició d'una membrana impermeabilitzant de poliuretà, que s'ha centrat en millorar el temps de vida útil del producte. Per això, es van fer diversos dissenys experimentals, mesurant la resposta mitjançant un control de viscositat. Finalment es comproven les propietats finals tals com la duresa i el temps d'assecat al tacte.

Abstract

This work is based on the optimization of the composition from polyurethane used as a waterproofing membrane, centring efforts into expanding its lifetime. It was accomplished by several experimental designs and response surface methods, taking as a response the viscosity. Finally, there were seen the properties such as hardness and touch dry time.

Objectiu

- Optimització en la fabricació d'un producte, el qual ha ocasionat diverses reclamacions degut a una reducció de temps en la data de caducitat.

Introducció

El treball s'ha dut a terme en la empresa Krypton Chemical, que es dedica a la fabricació de poliuretans, poliurees i resines epòxid en el seu ús com a membranes i pintures impermeabilitzants. Hi ha dos maneres principals d'impermeabilització, via sòlids o via líquids, amb la diferència que els sòlids es venen en forma de làmines comprant-se amb la forma determinada, mentre que els líquids s'apliquen sobre la superfície desitjada fabricant la membrana "in situ". D'aquestes, l'empresa està centrada en les líquides, d'entre les quals podem diferenciar les monocomponents, que s'assequen per contacte amb la humitat ambiental i les bicomponents, que s'assequen per mescla de components A i B.

Degut a diverses reclamacions sobre un producte anomenat Impermax LY, el qual es tracta d'una membrana de poliuretà líquida usada com a impermeabilització, es va decidir estudiar quins factors podrien estar relacionats. Els problemes sorgien degut a un augment en la viscositat en alguns casos, encara que també van aparèixer pots inflats en altres suposadament per l'alliberació de diòxid de carboni, disminuint el temps de vida útil del producte (l'estimació de caducitat d'aquest producte és d'un any des de la fabricació i les reclamacions estaven sobre els nou mesos). Com que és un compost monocomponent, hi havia diversos dubtes sobre la possible entrada de humitat i/o aire durant la producció, així com altres aspectes més relacionats amb la composició.

Es tracta d'un producte relativament nou a partir d'una modificació de l'impermax normal, LY ve referit a *low yellowing* (baix engrogiment) ja que al usar una resina aromàtica, aquesta és molt susceptible al canvi de color i encara que porta filtre UV aquest no pot aturar el canvi de coloració. La modificació consistia en afegir diòxid de titani ja que aquest reflexa la radiació en el rang de la llum visible i absorbeix la de l'ultraviolat sense veure's afectat, disminuint així l'engrogiment de la pròpia resina. Per contra, també afecta a la gama de colors que se'n poden obtenir ja que el diòxid de titani és realment un pigment blanc.⁽¹⁾

El problema havia sigut prèviament investigat i es continuava portant a terme mentre es produïa aquest estudi. Els factors que s'estaven avaluant eren com afectava la relació del isocianat amb el polioli i la possibilitat d'augmentar la quantitat clorur de benzoïl.

Fonaments

Polímers

Els polímers són macromolècules resultants de la repetició de varies unitats anomenades monòmers. Els podem classificar de diverses maneres:

Segons la seva naturalesa poden ser: sintètics si provenen de derivats del petroli, biopolímers si son produïts per sistemes vius, semi-sintètics deguts a la modificació de polímers naturals o polímers inorgànics si la cadena principal conté àtoms diferents de carboni.

Depenent de la composició (figura 1), diferenciem entre homopolímers, si només hi ha un monòmer o copolímers, en cas de que sigui combinació de monòmers. Els copolímers poden ser aleatoris, quan no hi ha cap ordre constant, alternat, si segueixen un ordre constant on un monòmer reacciona amb l'altre, de blocs en el qual hi ha separació entre un monòmer i l'altre i d'empelt, quan hi ha un monòmer que actua com a cadena principal i l'altre està com a ramificació.

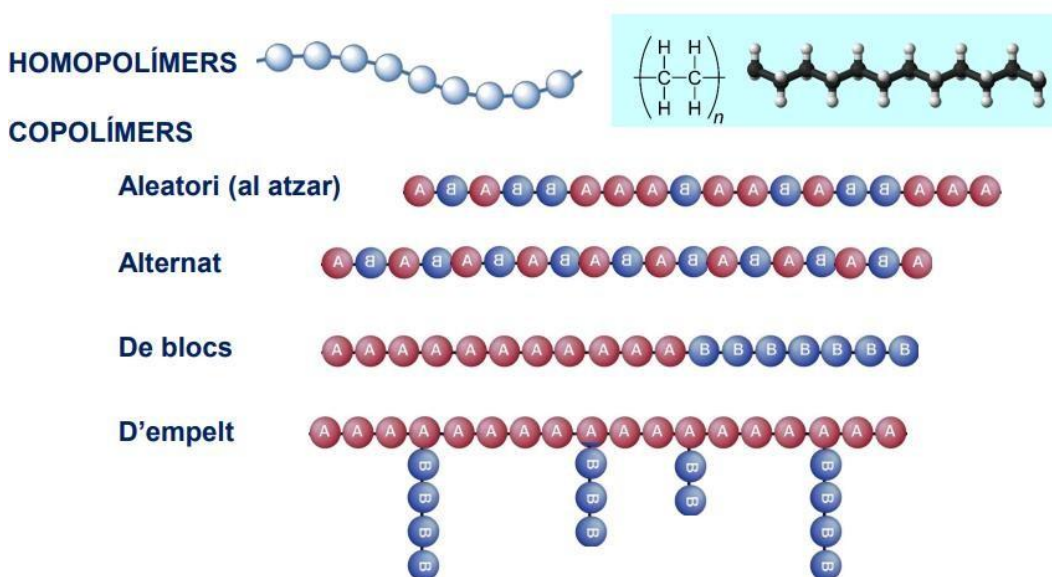


Figura 1 Composició dels polímers

Estructuralment hi ha polímers lineals, ramificats o entrecreuats (figura 2). L'estructura juga un paper fonamental en les propietats tèrmiques, entre els qual diferenciem:

Termoplàstics, amb cadenes lineals o ramificades, solubles i flueixen, per tant els podem donar forma i reciclar.

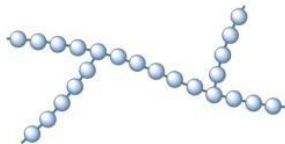
Termoestables, són entrecreuats, no es dissolen ni flueixen, es degraden abans de fondre, no els podem reciclar ni modificar la forma un cop formats.

Elastòmers, són entrecreuats com els termoestables però menor grau, d'aquí en deriven les propietats de menor rigidesa i major elasticitat.

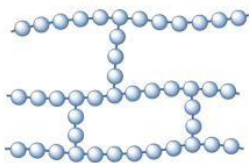
POLÍMERS LINEALS



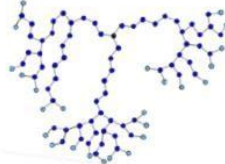
POLÍMERS RAMIFICATS



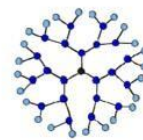
POLÍMERS ENTRECREUATS



Hiperramificats



Dendrítics



Elastòmers



Termoestables

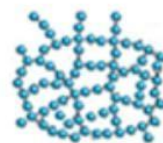
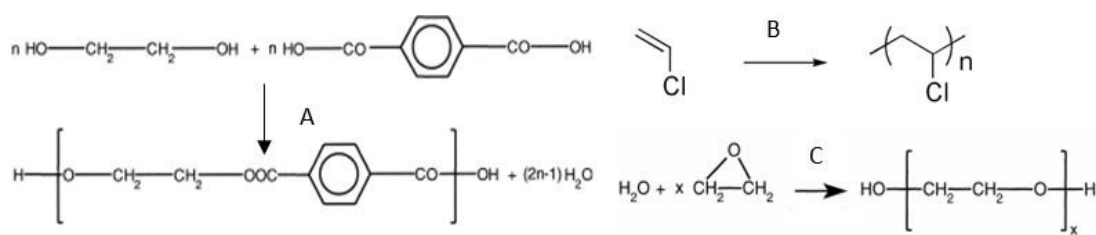


Figura 2 Estructures dels polímers

Finalment es diferencien, depenent del seu mecanisme de reacció (figura 3), podent ser polímers de policondensació o polimerització per etapes, quan la polimerització es duu a terme per la reacció de grups funcionals dels monòmers i poliaddició o polimerització en cadena, quan la polimerització es duu a terme via radicalària, aniònica o catiònica, per aquesta via es requereix que els monòmers posseïxin insaturacions i un iniciador. A part, existeixen els polímers d'apertura d'anell que es duen a terme mitjançant l'obertura d'anells amb grups reactius com epòxids o lactones entre altres, en aquesta via també es necessita un catalitzador.⁽²⁾⁽³⁾



A: Policondensació B: Poliaddició C: Apertura d'anell

Figura 3 Reactivitat dels polímers ref: http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9638/CC_32_art_1.pdf;sequence=1

Com ja s'ha comentat, el polímer d'estudi es tracta d'un poliuretà que prové de la reacció d'un isocianat amb un alcohol (figura 4).

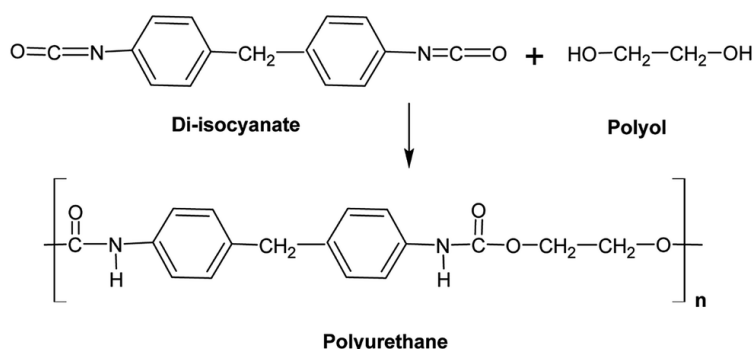


Figura 4 Formació del poliuretà ref: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra14525f#divAbstract>

És tracta d'un copolímer, sintètic, termoestable ja que s'utilitza un isocianat híbrid amb nivell de funcionalitat superior a dos (amb nivell de funcionalitat dos s'obté l'elastòmer) i alternat. La polimerització dels poliuretans és un tema de debat ja que es poden considerar policondensacions, observant l'estructura final, encara que com no hi ha pèrdua de cap molècula es podrien considerar poliaddicions degut al seu mecanisme.

Degut que la majoria d'isocianats són tòxics, es sol partir d'un prepolímer, un polímer de baix pes molecular que té els grups finals reactius. Aquest prepolímer pot ser en base polièter o polièster i per tant, es pot crear el poliuretà usant el mateix poliòl o un altre obtenint diferents productes.

Aquest poliuretà és el producte de venda, que al aplicar-lo s'endureix per contacte amb la humitat de l'aire, produint la hidròlisi del grup isocianat donant l'amina corresponent i diòxid de carboni, sent aquest un dels principals motius pel qual s'utilitzen els poliuretans en la fabricació d'espumes. En aquest cas, és un inconvenient la formació del CO_2 ja que el interès és l'aplicació com a membrana

impermeable i aquest pot formar cràters si no s'afegeixen els additius desairejants necessaris. Per altra banda, la amina formada reacciona amb altres grups isocianats lliures, fent un enllaç urea i produint un increment en el pes molecular així com de la viscositat. En la figura 5 es mostra un resum de la reactivitat del grup isocianat.

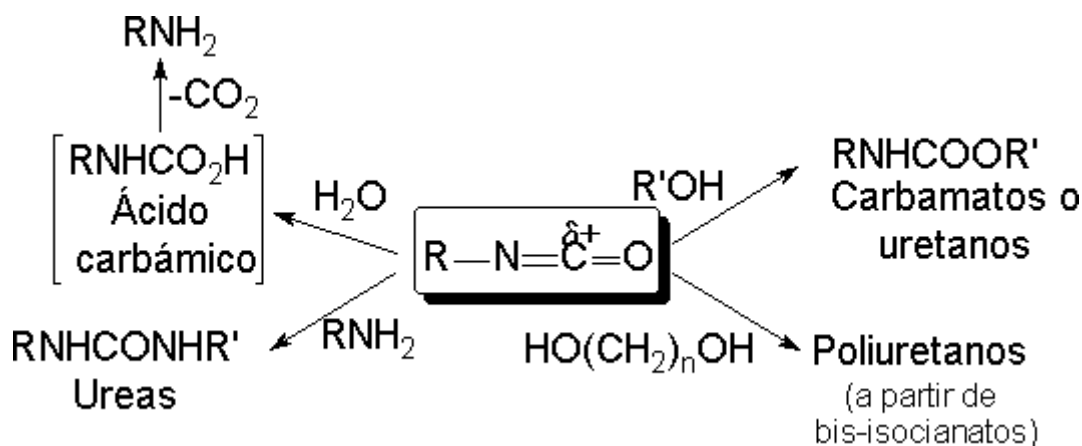


Figura 5 Reactivitat del grup isocianat

ref: https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l8/otras2.html

D'aquesta manera, encara que el producte es ven com a poliuretà, es tracta d'un híbrid amb una contribució poliurea baixa (és un 10% respecte els enllaços poliuretà). Això és interessant ja que les poliurees solen tenir millors propietats que els respectius poliuretans, a més a més, la reactivitat de les amines és molt superior a la dels alcohols, factor que afavoreix la reacció de la amina enfront l'aigua permetent crear l'enllaç urea (la reactivitat de l'aigua amb el isocianat és similar al d'un alcohol secundari). A part, es produeix l'assecat físic degut a la evaporació dels dissolvents que també comporta l'augment de viscositat.

Disseny experimental

El terme disseny experimental s'utilitza per descriure la metodologia de treball a seguir, que consisteix en identificar els factors d'influència de l'experiment, la forma d'estudiar aquests factors i la utilització d'una anàlisi estadística per separar i avaluar els efectes dels diversos factors implicats.

Els factors són les condicions experimentals que influeixen en el resultat dels experiments, poden ser qualitius o quantitius. De cada factor s'estudien diferents valors, els qual s'anomenen nivells.

En aquest treball s'han fet un seguit de dissenys experimentals com són el disseny Plackett-Burman, disseny factorial fraccionat, disseny factorial complet i disseny central compost. En tots els dissenys, els experiments es duen a terme de forma aleatòria.

El disseny factorial complet analitza tots els factors donant tota la informació, però amb el problema que el nombre d'experiments creix exponencialment (en cas de dos nivells, que és l'habitual, els experiments són 2^{factors}) i per això s'utilitzen altres dissenys, sent el més simple el disseny factorial fraccionat quan el nombre de factor és elevat, per reduir el nombre d'experiments a costa d'una confusió entre els efectes. Per tant, s'ha de triar amb cura com es fa la reducció intentant seleccionar la major resolució possible i conservar la ortogonalitat del procés.

En el disseny Plackett-Burman és en realitat un disseny fraccionat, el qual ja està optimitzat per a nombre d'experiments múltiple de 4, en aquest, s'analitzen el màxim nombre de factors amb el mínim nombre d'experiments.

Finalment, el disseny central compost és una combinació de disseny factorial complet per estimar els factors principals i les interaccions, de disseny en estrella per obtenir els factors quadràtics i de rèpliques del punt central per l'estimació de l'error experimental. Aquest és el més usat en la metodologia de superfície de resposta.⁽⁴⁾⁽⁵⁾

Per la anàlisi estadística, s'ha utilitzat el programa Excel pels primers dissenys per obtenir el gràfic Pareto i el gràfic normal de probabilitat, també s'ha treballat amb l'Unscramble, que utilitza el mètode de mínims quadrats per determinar l'ANOVA i poder representar la superfície de resposta.

Viscositat

La viscositat es una de les propietats més representatives dels polímers i es pot definir com la mesura de la resistència que presenten els fluids quan se'ls aplica un esforç tangencial. Si es consideren dos làmines paral·leles (figura 6), amb un moviment estable, el fluid entre les làmines té un perfil lineal de velocitat. L'esforç de cisalla, τ és descriu mitjançant la fórmula : $\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y}$ (1) sent μ la viscositat, és a dir, la constant de proporcionalitat entre l'esforç de cisalla i el gradient de velocitat.

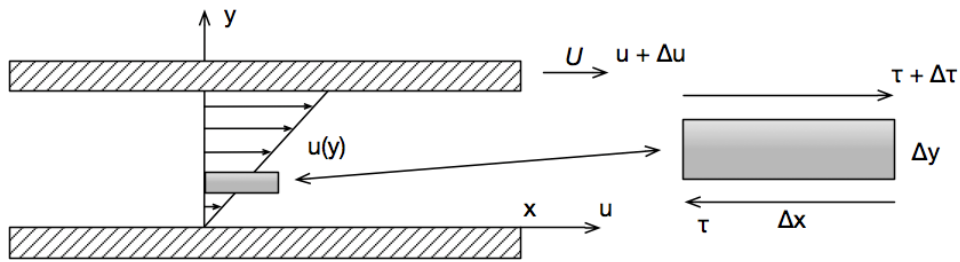


Figura 6 Flux entre làmines ref: <https://www.textoscientificos.com/fisica/fluidos>

Depenent del comportament de viscositat que presenten (figura 7), podem diferenciar entre fluids newtonians, quan la proporcionalitat esforç/gradients es conserva i fluids no newtonians quan l'esforç no és únicament funció del gradient sinó que existeix una deformació ordinària (aquests materials se'ls coneix com a viscoelàstics). A part, hi ha fluids plàstics, que presenten un esforç de fluència, tenen caràcter de sòlid fins a cert esforç i posteriorment es comporta com un fluid viscos i fluids dilatables, que flueixen quan se'ls aplica esforços petits però es comporten com a sòlids quan s'augmenta la deformació.

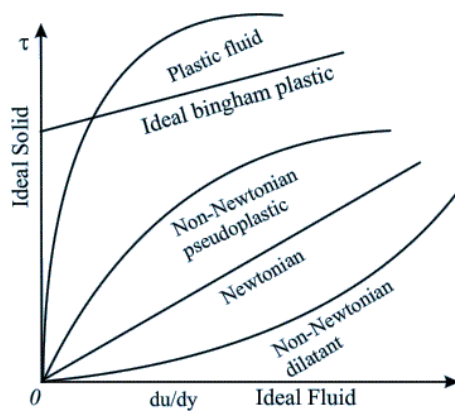


Figura 7 Tipus de fluids ref: <http://www.nptel.ac.in/courses/112104118/lecture-2/2-2-ideal-newtonian-non-newtonian.htm>

La viscositat es pot determinar de forma dinàmica o cinemàtica (figura 8), però sempre depen en gran mesura de la temperatura i en menor grau de la pressió, en els polímers també hi ha molta influència per part del pes molecular.⁽⁶⁾

L'estudi mitjançant la forma dinàmica s'obté com s'ha explicat anteriorment a partir de l'esforç tangencial aplicat. S'utilitza un viscosímetre rotacional que incorpora *spindle*, un cilindre amb un disc, que depenent del rang de viscositat serà de major o menor diàmetre, fins a la ranura indicada, aquest mesura la resistència de la substància a la velocitat seleccionada. La resposta és la mesura del flux de viscositat que depèn de la velocitat i el *spindle* que l'instrument retorna calculat en unitats de mPa·s en el sistema internacional. Per altra banda, es pot determinar de manera cinemàtica i aquesta depèn de la densitat del material, i és més usat en fluids newtonians. Aquest consisteix en mesurar el temps que tarda el líquid en passar a través d'un capilar de vidre, on el diàmetre dependrà de la viscositat a mesurar. Amb el temps i les constants del viscosímetre es determina la viscositat cinemàtica. La relació entre la viscositat i la densitat s'anomena viscositat cinemàtica (ν): $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.⁽⁷⁾



Figura 8 Viscosímetre rotacional (A) i viscosímetre de vidre(B)
 ref: <http://www.grupo-selecta.com/es/catalogo/subcategorias/26/VISCOSIMETROS>

En aquest cas, al tractar-se d'un fluid no newtonià, es va usar un viscosímetre rotacional ST-2001 (tipus brookfield) amb el *spindle* R7 i un interval de temperatura de ± 0.5 °C.

Duresa

La duresa és la mesura de la resistència d'un material a la deformació plàstica localitzada. L'assaig de duresa consisteix en l'aplicació d'una força uniaxial, de compressió aplicada a través d'un penetrador de morfologia adequada, a velocitat moderada fins que es produeix la deformació plàstica. Aquest es veu afectat per la càrrega aplicada, el tipus de penetrador i el temps d'aplicació de la càrrega. Hi ha

diverses escales de duresa que s'utilitzen en relació al material estudiat. A la figura 9 es pot veure els més típics així com la forma dels penetradors usats.⁽⁸⁾

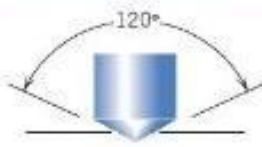
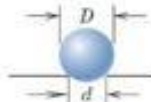
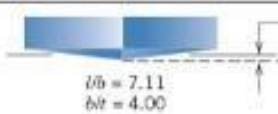
Ensayo	Penetrador	Forma del penetrador	
		Vista lateral	Vista superior
Rockwell y Rockwell superficial	Cono de diamante		
	Esferas de acero de $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ pulgadas de diámetro		
Brinell	Esfera de acero endurecido o carburo de tungsteno, 10mm de diámetro		
Microdureza Vickers	Pirámide de diamante		
Microdureza Knoop	Pirámide de diamante		

Figura 9 Tècniques d'assaig de duresa ref: *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales* pp156

Una altra escala usada per a la determinació de duresa de plàstics, és la de Shore (figura 10), aquesta està regida per la ASTM D2240⁽⁹⁾ i consta de dotze diferents duròmetres que serveixen per mesurar la duresa des de plantilles de gel fins a cascs de seguretat, encara que n'hi ha tres que són els més usats: Shore00, ShoreA i ShoreD (figura 11). L'assaig es duu a terme igual que en els altres casos aplicant un esforç axial.

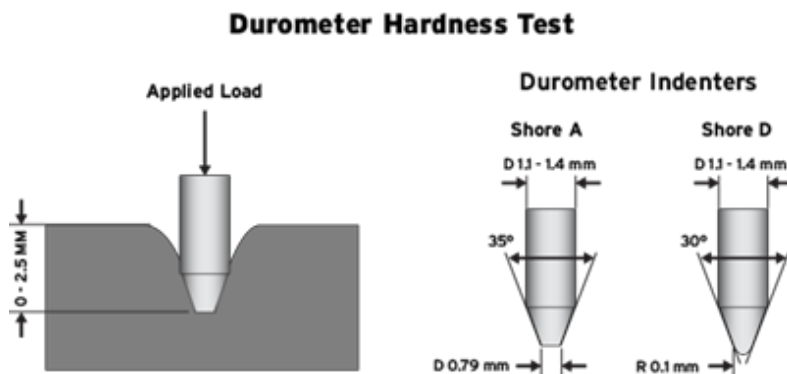


Figura 10 Duròmetre Shore ref: <https://www.sealsunlimited.com/seals.nsf/weblinks/AHBD-AA23P8?open>

La resposta ve donada en una escala amb valors des de 0 a 100 i no es recomana usar en els límits (valoracions correctes entre 10 i 92). En el nostre cas, es va usar el duròmetre Shore A ja que el compost d'estudi està sobre 60-65 en aquesta escala. La mesura utilitzada va ser la inicial en tots el casos.



Figura 11 Escala de duresa Shore ref: <https://www.artmolds.com/shore-hardness>

Clorur de benzoïl com agent neutralitzant

Com s'observarà més endavant, hi ha un gran interès en usar el clorur de benzoïl degut a que presenta una gran reactivitat amb l'aigua donant àcid benzoic i àcid clorhídric.

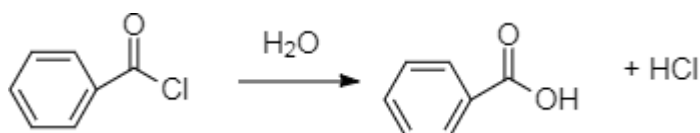


Figura 12 Reactivitat del clorur de benzoïl

ref: <http://www.quimicaorganica.net/haluros-alcanoilo-reaccion-agua-alcoholes.html>

Com s'ha esmentat, els poliuretans provenen de la reacció d'un isocianat amb un polioli i per tant cal considerar la polimerització d'aquest (figura 13). La reacció consisteix en l'apertura d'un epòxid catalitzada per medi bàsic. D'aquí en deriva la necessitat d'afegir el clorur de benzoïl, per neutralitzar les restes bàsiques presents en el polioli final.

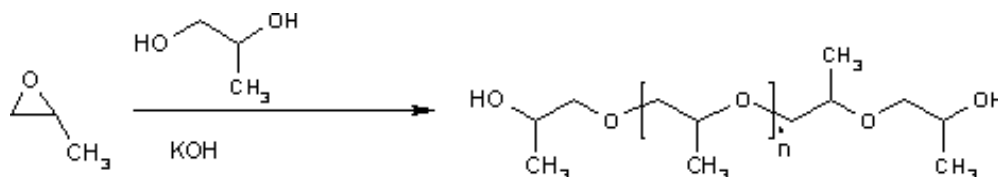


Figura 13 Síntesi de poliols a partir d'apertura de l'òxid de propilè

Per aquest mateix motiu s'estava avaluant la seva addició al producte, perquè és un reactiu present i afegir-lo en excés pot aportar una nova funcionalitat com absorbent d'aigua.

Part experimental

El producte consta d'un prepolímer i un preconcentrat, que s'han preparat de la mateixa manera en tots els experiments:

Primerament es fa el preconcentrat, a través dels percentatges adequats de polipropilenglicol (PPG), dos dispersants diferents copolimèrics un base poliamida i l'altre un copolímer amb grups afins, carbonat de calci, tamís molecular de 3Å, exsol com a dissolvent i òxid de titani(IV).

En el primer disseny, es va fer un preconcentrat per cada un dels experiments ja que eren tots diferents però, en els posteriors es va calcular el necessari per fer la meitat del requerit, pel nivell inferior i pel nivell superior, ja que només restava un factor referit al preconcentrat.

El procediment consisteix en afegir tots els líquids, PPG, dispersants, i l'exsol en un vas si la quantitat és petita i es guardarà en una ampolla, ja que s'ha de dispersar (preparant 150g) o en el propi envàs si es suficientment gran per la quantitat que es requereix (entre 300g fins a 2kg).

Seguidament, es pesen les càrregues i es van afegint poc a poc mentre es dispersen, un cop afegides es deixa un temps suficient per aconseguir una bona dispersió. Finalment, se li aplica el buit.

Pel que fa al prepolímer, no s'ha fabricat directament degut que dona molts més errors preparat en el laboratori que en el reactor, per això, es va seleccionar un prepolímer produït. Així doncs, al estudiar l'excés de isocianat se'n va afegir més, amb el corresponent augment de xilè i 1-metòxi-2-acetòxipropà (PMA), per mirar l'error en l'excés de dissolvent es va afegir xilè i PMA. En el cas que s'estudiava l'excés dels dos, s'afegia el isocianat amb el xilè i PMA corresponent a l'excés.

Per sintetitzar el producte final, s'afegeix el preconcentrat, el prepolímer, un filtre UV, un desairejant (un polímer lliure de silicona), un additiu de superfície homogeneïtzant (basat en polimetilsiloxans), el catalitzador, el clorur de benzoïl i el pigment colorejant.

El procediment consistia en agitar-los un cop afegits tots els reactius. En aquest cas, sempre s'han preparat 150 g i sempre s'ha usat un vas per dispersar els reactius i posteriorment s'han guardat en una ampolla.

En la figura 14 s'observar un resum dels components afegits en cada apartat.

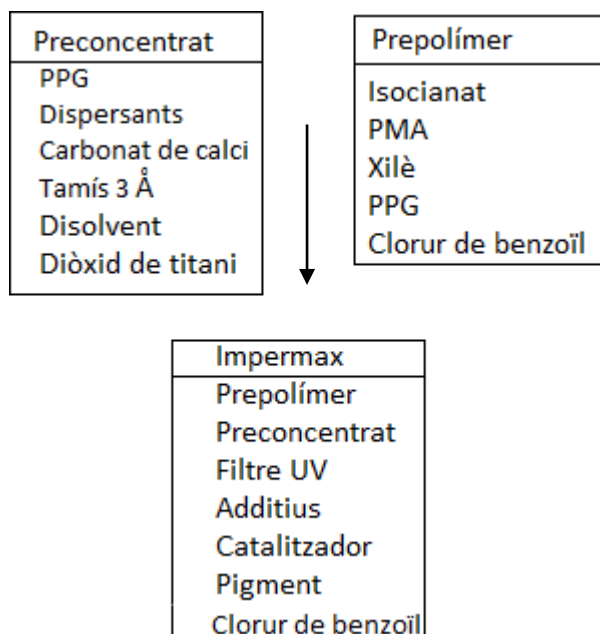


Figura 14 Resum dels components

Tots els procediments s'han dut amb guants i calçat de seguretat, a part de les ulleres de seguretat i la bata. En el moment de modificar el prepolímer, s'ha utilitzat la campana així com amb el clorur de benzoïl.

Pel que respecta a la puresa, els catalitzadors usats han estat el dimorfolinodietiler (DMDLS) amb un 95% i el dibutil dialurat (DBTDL) el 97% , en quan al clorur de benzoïl és 99%.

Tots els residus s'acumulen separant-los en envasos metàl·lics buits o plens i vidre de igual forma. Posteriorment es porten a tractament de residus. Els gots es buidaven a un envàs i es tiraven a la brossa, en cas que tinguessin restes d'isocianat es deixaven a la vitrina fins que s'assequessin.

Resultats i discussions

Plackett-Burman

Es va començar fent un mostreig mitjançant un disseny Plackett-Burman amb onze factors que es van considerar com a problemàtics, aquests van ser: humitat en les

matèries primeres, aire en el preconcentrat, error en la pesada del prepolímer, el contingut d'isocianat, la relació entre el preconcentrat i el prepolímer, el catalitzador utilitzat, el contacte amb l'aire durant la mescla, el tipus de tamís així com la seva concentració, l'ús de clorur de benzoïl i el color del pigment.

Es va seleccionar usar el poliol com a control de humitat ja que era el més fàcil per controlar la concentració, agafant el mateix que s'utilitza de la sitja o aquest amb una quantitat coneguda d'aigua, pel que fa l'aire en el preconcentrat, degut a que no es reproduïble tal i com es produeix en el reactor, es va decidir posar un temps suficient al buit representant el correcte funcionament, o no aplicar el buit suposant-ne un mal funcionament (hem de tenir en compte que el buit que es pot aconseguir a nivell de laboratori es molt inferior al que s'aconsegueix en el reactor ja que no podem agitar mentre el fem). A part es va mirar la concentració del tamís que es va variar conjuntament amb la concentració de carbonat de calci, per deixar un nivell de carga similar i la comparació de dos tamisos els quals estaven homologats per aquest producte.

Pel que respecta al prepolímer, es va controlar tant l'excés de dissolvent que pugues tenir en cas d'equivocació a l'hora de fabricar-lo així com la concentració de isocianat, afegint un excés d'isocianat (el rang d'ús habitual és entre 3.6-4.2 % isocianat).

Finalment en l'Impermax, es va comparar dos relacions diferents prepolímer-preconcentrat les quals s'havien vist petites diferències en estudis anteriors, es va comparar l'efecte de dos catalitzadors diferents, i l'entrada d'aire que es produïa al agitar. També es va comprovar l'efecte al afegir clorur de benzoïl, que s'estava estudiant per separat i el pigment usat, que havia mostrat diferències de viscositat depenent del color. A la taula 1 es pot observar un resum dels factors amb els nivells usats.

<i>Factor</i>	<i>Nivell superior</i>	<i>Nivell inferior</i>
<i>Humitat de les matèries primeres (X1)</i>	Poliol 1.15% H ₂ O	Poliol 0.02% H ₂ O
<i>Aire en el preconcentrat (X2)</i>	Buit durant 8 min	Sense buit
<i>Error en la pesada (prepo) (X3)</i>	+15% excés de xilè en pes i + 15% exés PMA en pes	15% xilè en pes i 14%PMA en pes
<i>Contingut de isocianat (prepo) (X4)</i>	5.29% equivalents en 100g de prepo	3.60% equivalents en 100g de prepo
<i>Relació prepolímer-preconcentrat (X5)</i>	+15% preconcentrat en pes	-15% preconcentrat en pes
<i>Catalitzador (X6)</i>	DMDLS	DBTDL
<i>Contacte amb l'aire (X7)</i>	7 min a 1300 rpm	15 min a 500 rpm
<i>Concentració del tamís molecular 3Å (X8)</i>	5.1% en pes	1.3% en pes
<i>Tipus de tamís (X9)</i>	4 Å	3 Å
<i>Clorur de benzoil (X10)</i>	+133 ppm	+0ppm
<i>Color del pigment (X11)</i>	Beige	Gris

Taula 1 Llista de factors

Per determinar tant el percentatge d'isocianat com la concentració d'aigua es va seguir el mètode intern, per valoració indirecte amb dibutilamina usant àcid clorhídric com agent valorant i verd de bromocresol d'indicador es va determinar l'isocianat i mitjançant una valoració automàtica per Karl Fisher l'aigua.

En la taula 2 podem observar la matriu d'experiències que es va desenvolupar, prenent els nivells inicials per n=12 i desenvolupant la taula (es rota el valor de x11 al següent experiment i es segueix la taula), acabant la última amb signes negatius.

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11
1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
2	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
3	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
4	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
5	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
6	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
7	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
8	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
9	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
10	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
11	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Taula 2 Matriu d'experiments Plackett-Burman

Com s'ha comentat, la resposta que es va comparar va ser la viscositat. Per això, es requeria que hi hagués una diferència de viscositat visible entre les mostres per poder-ho mesurar. Així, es va mirar al cap de 3 dies a diferents velocitats però sense cap diferència significativa i a les 2 setmanes, a 21 °C de les quals es va poder obtenir informació a 10 rpm com s'observa en la taula 3. Tot i això, alguns eren impossibles de mesurar i es va afegir un número de viscositat estimat per posar-ho de manifest (casos 2, 9, 11 i 12).

Experiment	Viscositat(mPa·s)	Experiment	Viscositat(mPa·s)
1	590000	7	560000
2 (massilla)	10000000	8	60557
3	31133	9(massilla)	10000000
4	308231	10	184195
5	63413	11 (massilla)	10000000
6	247880	12 (massilla)	10000000

Taula 3 Viscositats disseny Plackett-Burman

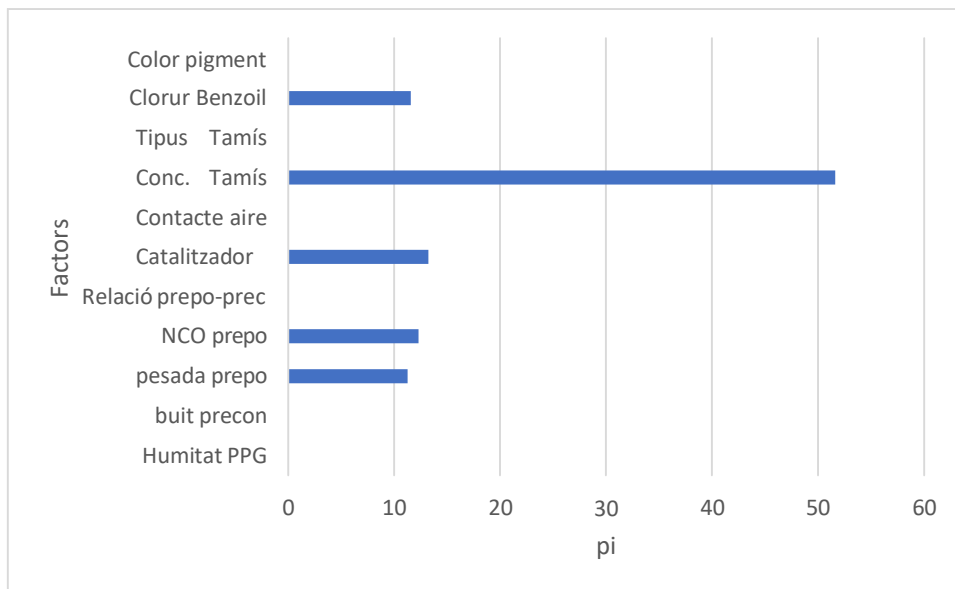
Es va fer la representació dels efectes per tal de fer-ho més visual amb l'ajut d'un gràfic Pareto (gràfic 1) i d'un gràfic normal de probabilitat (gràfic 2).

El gràfic Pareto s'obté a partir de la mitjana dels nivells superior dividit per la mitja,

menys la mitjana dels nivells inferiors dividit per la mitja, $bi = \frac{\Sigma(+)}{n} - \frac{\Sigma(-)}{n}$ (3), i

posteriorment es va obtenir la representació estandarditzant els valors mitjançant la

fórmula : $pi = \left(\frac{bi^2}{\Sigma bi^2} \right) \cdot 100$ (4).



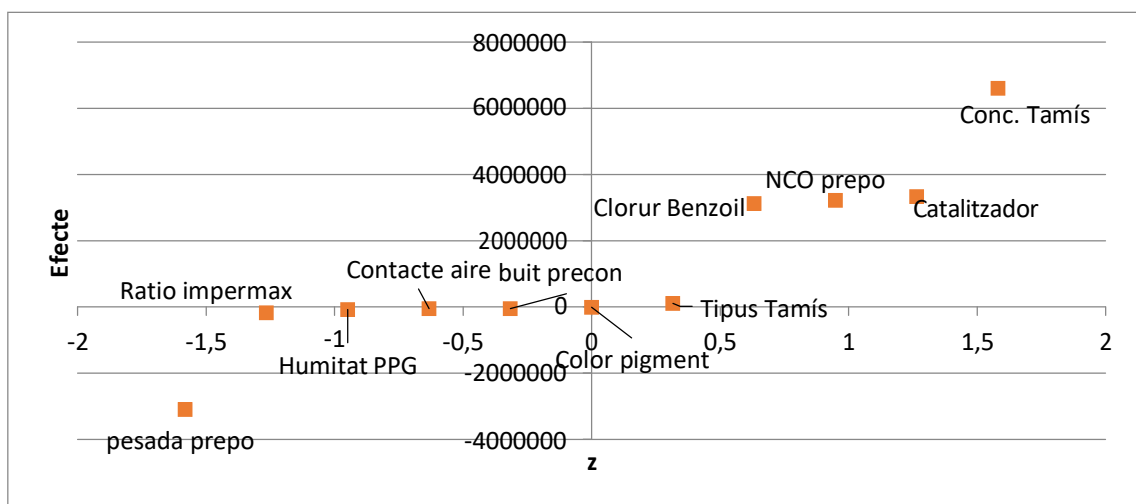
Gràfic 1 Pareto Plackett-Burman

El gràfic normal de probabilitat, es calcula de la mateixa manera que l'anterior, la mitja del nivell superior menys la mitja del nivell inferior. Un cop fet l'increment, s'ordenen els efectes en valor ascendent del més baix al més alt, assignant els números (referit al

total de factors) d' 1-11 (i) en aquest cas, i aplicant la fórmula : $z = \frac{(x-\mu)}{\sigma}$ (5) sent $x =$

$\frac{(i-0.5)}{n}$ (6), μ la mitjana de les x i σ la seva desviació estàndard. Així s'obté el gràfic que

hauria de ser una recta, quedant els factors influents fora d'aquesta.



Gràfic 2 Normal de probabilitat Plackett-Burman

Com s'acaba de dir, s'hauria d'observar una recta, però al haver tanta diferència entre els efectes aquests han quedat formant una línia recta sense pendent aparent, per tant els factors que resulten més importants són el clorur de benzoil, la concentració del tamís molecular, el catalitzador i la concentració de isocianat en el prepolimer així com la seva dilució.

Disseny factorial fraccionat

Amb aquests 5 factors es va procedir a fer un disseny factorial fraccionat per veure la seva afectació i les seves interaccions, per això es va seleccionar fer un disseny $2_{V^{5-1}}$ ja que es volien mirar que els efectes principals i les interaccions no estiguessin confoses entre si. Altre vegada el disseny es va fer com es veu a la taula 4:

Assignacions	Factor	Nivell superior	Nivell inferior
A	Error en la pesada	+15% xilè en massa	14% xilè en massa i
		+15% PMA en massa	13% PMA en massa
B	Contingut de isocianat	5.27% equivalents en 100g de prepo	3.90% equivalents en 100g de prepo
C	Catalitzador	DMDLS	DBTDL
D	Concentració del Tamís 4Å	5.1% en pes	1.3% en pes
E=ABCD	Clorur de benzoil	+ 133 ppm	+ 0ppm

Taula 4 Factors disseny factorial fraccionat

En aquest cas es van realitzar rèpliques (A i B) i la matriu d'experiències usada es mostra a la taula 5:

	Error pesada (A)	Contingut iso (B)	Catalitzador (C)	Conc. Tamís (D)	Clorur benzoil (ABCD=E)
1	-	-	-	-	+
2	+	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-
4	+	+	-	-	+
5	-	-	+	-	-
6	+	-	+	-	+
7	-	+	+	-	+
8	+	+	+	-	-
9	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	+
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	+
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	+

Taula 5 Matriu d'experiències disseny factorial fraccionat

De la mateixa manera que abans, es van fer diverses mesures de viscositat, sent al tercer dia, al sisè havent-lo deixat una hora a l'estufa a 80°C i al desè amb una altra hora més a l'estufa a la mateixa temperatura (en total dues hores). D'aquestes, les primeres no van resultar útils, la segona mesura és la usada i que es pot observar a la taula 6, amb els valors obtinguts a 10 rpm, 21°C i finalment en la última mesura varis productes no eren mesurables.

Experiment	Viscositat (mPa·s)	Experiment	Viscositat (mPa·s)
1A	252729	9A	51380
1B	295656	9B	47252
2A	-	10A	27501
2B	265641	10B	*
3A	-	11A	15833 (+0.02 clorur)
3B	393735	11B	27347
4A	-	12A	162729
4B	186279	12B	121959
5A	117747	13A	*
5B	119315	13B	5507
6A	31495	14A	8819
6B	51967 (+0.02g cat)	14B	9829
7A	54576	15A	13243
7B	47362	15B	10450
8A	5461	16A	*
8B	116248	16B	3258

Taula 6 Viscositats disseny factorial fraccionat

*En els casos 10 B, 13A i 16A, per un error el qual es desconeix a l'hora de produir el preconcentrat la quantitat va resultar insuficient en el cas del nivell superior i van restar 3 per fabricar, es suposa que al estar en un pot de 2kg l'agitació podria haver sigut insuficient deixant part de les masses precipitades.

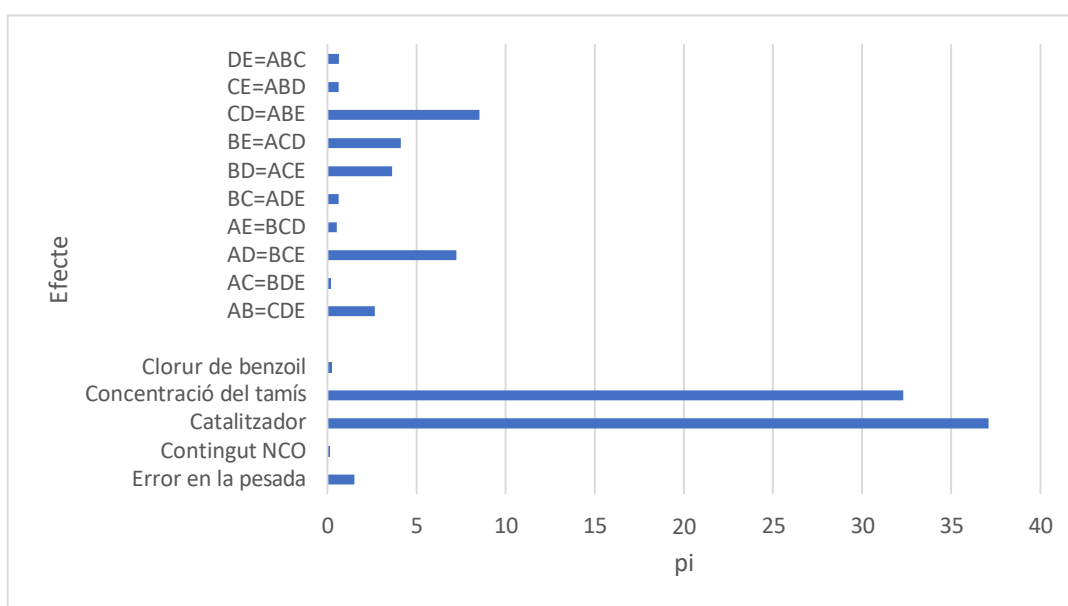
-D'altra banda, els compostos 2A , 3A i 4A tenien una viscositat molt elevada mentre que el 2B, 3B i 4B no i es va decidir utilitzar els valors únicament d'aquests últims.

En el cas de l'experiment 8 no es tenia causa de la diferència tant sobtada i es van usar els dos valors, mentre que en el 6 si es coneixia l'error d'haver afegit més catalitzador (concordant amb la resposta obtinguda en l'augment de viscositat) i en el 11 d'afegir

més clorur (també concordant amb la resposta disminuint la viscositat), així que aquests dos últims no es van utilitzar.

Amb els valors restants, es van fer les següents representacions, en el gràfic 3 observem el gràfic Pareto, i en el gràfic 4 el normal de probabilitat.

Els càlculs es van reproduir de la mateixa manera que en el cas anterior, encara que no es van poder utilitzar tots els valors. Es va aproximar als que es tenien i es va dividir pel nombre total d'experiments del nivell, ($bi = \frac{\Sigma(+)}{n(+)} - \frac{\Sigma(-)}{n(-)} (7)$) i les interaccions es van trobar a partir de la matriu d'experiències.



Gràfic 3 Pareto disseny factorial fraccionat

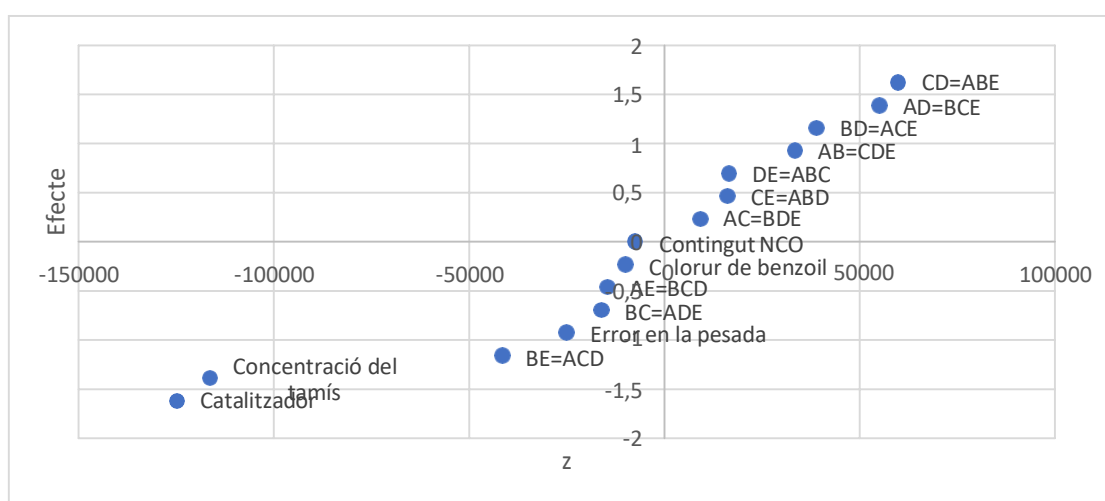
En aquest cas es van fer rèpliques permetent trobar la significació estadística, primer es troba la variància de l'error experimental: $s_{exp}^2 = \frac{\sum d_i^2}{2n}$ (8) sent $d_i = x_{i11} - x_{i12}$ (9); i seguidament la variància per cada efecte: $s_{factor} = \sqrt{\frac{s_{exp}^2}{n}}$ (10). Amb un interval de confiança de 95%, l'efecte estimat es troba mitjançant el valor del factor, més el valor de la variància, $factor \pm 2 s_{factor}$ (9) on tots els factors que continguin el 0 no són significants. En el nostre cas, els resultats obtinguts són $s_{exp} = 31483$; $s_{factor} = 15742$ amb $N = 8$ (número d'experiments sense contar les rèpliques, en el nostre cas hem considerat els que encara tenien rèplica). Podem observar la significança en la taula 7.

Error en la pesada (A)	-25101 ± 31483	AE	-14622 ± 31483
Contingut NCO (B)	-7519 ± 31483	BC	-16019 ± 31483
Catalitzador (C)	-123771 ± 31483	BD	38968 ± 31483
[Tamís] (D)	-116414 ± 31483	BE	-41492 ± 31483
Clorur de benzoïl (E)	-9958 ± 31483	CD	59810 ± 31483
AB	33362 ± 31483	CE	16131 ± 31483
AC	9242 ± 31483	DE	16511 ± 31483
AD	55129 ± 31483		

Taula 7 Significança estadística dels efectes

Els efectes significants són el catalitzador i la concentració de benzoïl. També s'observen algunes interaccions com la del prepolímer, interaccions entre el tamís i el prepolímer o amb el catalitzador, i el clorur amb el isocianat que encara que són significants, no es van considerar en relació amb els efectes principals. La relació de definició és ABCDE el que significa que les interaccions de dos factors estan confoses amb els efectes de tres factors, però es sol considerar que les interaccions de ordre 3 o superior nul·les.

De la mateixa manera es fa el gràfic normal de probabilitat i s'observen que els efectes més significatius són el catalitzador i la concentració del tamís.



Gràfic 4 Normal de probabilitat disseny factorial fraccionat

Arribats en aquest punt, ens vam adonar d'un error bastant important pel que respectava a la composició, i es que la quantitat de catalitzador no era la que s'usava normalment sinó que era molt més elevada. Alhora de preparar el prepolímer ja s'afegeix la concentració que està al voltant d'uns 10 ppm sobre el compost final, però en la plantilla referida al producte final que s'havia utilitzat era d'un producte igual però que portava a més a més l'altre catalitzador estudiat (DMDLS), restant un valor sobre els 700ppm. Així es va desestimar utilitzar el tipus de catalitzador, pel que respecte als altres que no eren rellevants, es va concloure que l'error en la pesada i el contingut de isocianat eren més difícils de modificar i es va preferir limitar-se a posar un control més estricte de qualitat que al que estaven sotmesos. Per últim, i encara que consta com el factor menys rellevant, el clorur de benzoïl degut a la variació que s'observava en el cas concret de l'experiment 11 i que en l'estudi anàleg s'observaven diferències, es va decidir fer un nou disseny aplicant alhora la metodologia de superfície de resposta analitzant aquests dos factors: el clorur i la concentració del tamís.

Disseny factorial complet

Per tant, es va planificar un altre disseny experimental, aquest cop un disseny factorial complet 2^2 analitzant aquests dos factors per tal d'observar com era la superfície, amb quatre rèpliques centrals com veiem a la taula 8:

	-	0	+
Clorur	0 ppm	133 ppm	266 ppm
[Tamís]	1.3% en pes	2.6% en pes	5.2% en pes

Taula 8 Factors disseny factorial complet

Degut a que el producte considerem que no té clorur de benzoïl, aquest es va seleccionar com el nivell inferior, encara que normalment s'aplica les condicions estàndards al 0. La matriu d'experiències s'observa a la taula 9.

	Clorur de benzoïl	[Tamís]
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0

Taula 9 Matriu d'experiències disseny factorial complet

Com ja s'ha dit el clorur de benzoïl s'havia estat estudiant per separat, encara que el rang d'estudi era entre 0, 50 i 100ppm, i la diferència observada va ser a concentracions majors per tant es va decidir pujar aquest rang reproduint l'error que s'havia produït en el disseny anterior.

Les mesures es van prendre després d'un dia amb una hora a l'estufa (80°C) , a 6 rpm a 22.5 °C i es poden comprovar a la taula 10.

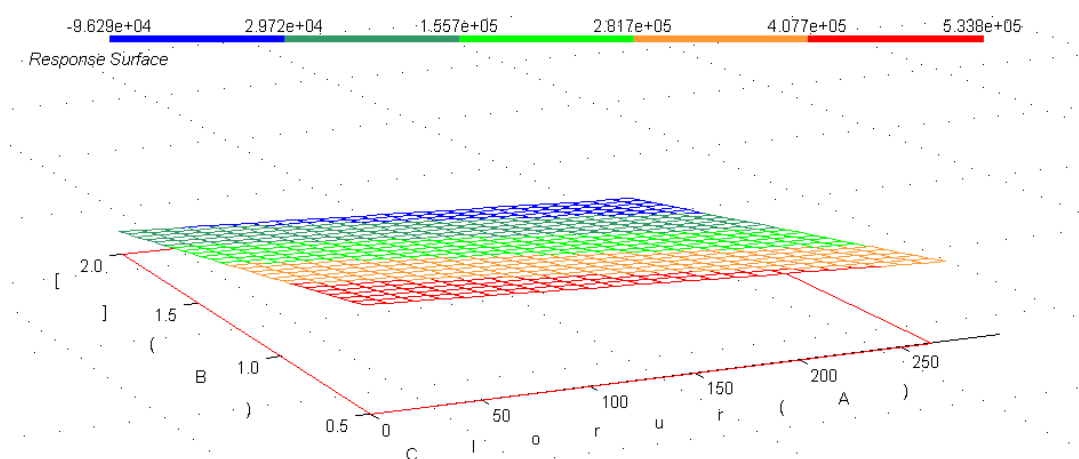
Experiment	Viscositat(mPa·s)
1	650114
2	357507
3	13058
4	10066
5	253803
6	114040
7	177315
8	89027

Taula 10 viscositats disseny factorial complet

L'experiment número 5 es va desestimar ja que a l'hora de retirar-lo de l'estufa ja que l'ampolla s'havia obert.

Amb l'ajuda del programa Unscramble, es va obtenir l'estudi ANOVA que podem observar en la il·lustració 1, però la superfície de resposta s'acostava a una equació de primer grau.

ANOVA								Multiple Correlation: 0.918 (cal)
								R-Square: 0.843 (cal)
								Uncentered B0-coefficient: 6.962e+05
	SS	DF	MS	F-ratio	p-value	B-coeff...	STDerr	
Summary								
Model	2.578e+11	2	1.289e+11	10.768	0.0245			
Error	4.788e+10	4	1.197e+10					
Adjusted Total	3.057e+11	6	5.095e+10					
Variable								
Intercept	3.349e+11	1	3.349e+11	27.977	0.0061	2.187e+05	4.135e+04	
Clorur (A)	2.039e+10	1	2.039e+10	1.703	0.2619	-536.840	411.319	
[] (B)	2.374e+11	1	2.374e+11	19.833	0.0112	-3.248e+05	7.294e+04	
Lack of Fit								
Lack of Fit	3.848e+10	2	1.924e+10	4.093	0.1964			
Pure Error	9.402e+09	2	4.701e+09					
Total Error	4.788e+10	4	1.197e+10					



Il·lustració 1 ANOVA i superfície de resposta del disseny factorial complet

En quan als factors s'observa que l'únic significatiu per un 95% de confiança (p valor <0.05) és la concentració de tamís ([]), on l'eix del tamís representa la seva concentració relativa, 0.5 per a 1.3% en pes, 1 a 2.6% i 2 a 5.2%. Tot i això els valors del punt central diferien molt i no se sabia exactament el motiu. Comparteixen el mateix preconcentrat, per tant es podria suposar que hi hagués hagut algun problema durant la fabricació, com mala dispersió. A part, aquest pel nombre reduït d'experiments és l'únic en que tan el preconcentrat com el impermax es van produir el mateix dia, ja que fins ara havia resultat impossible realitzar-los al mateix dia i s'havia deixat passar un dia entre una preparació i l'altre.

Disseny central compost

Es va decidir fer un disseny central compost, per tal de fer un estudi més profund sobre la forma de la resposta de superfície. Per això es van ampliar els límits per tal de millorar la visualització i per que el clorur de benzoïl entrés en el rang. Així es va prosseguir amb els següents factors de la Taula 11:

	- A	-	0	+	A
Clorur	77 ppm	133 ppm	266 ppm	399 ppm	454 ppm
[Tamís]	1.5% en pes	2.6% en pes	5.2% en pes	7.8% en pes	8.8% en pes

Taula 11 Factors disseny central compost

On α es va treure mitjançant el criteri de rotabilitat sent $\alpha = \sqrt[4]{Nf}$ essent Nf el número d'experiments del disseny factorial complert (4), $\alpha = 1.4142$. Així es va seguir amb la següent matriu d'experiències que es veu en la taula 12:

	Clorur de benzoïl	[Tamís]	
1	-1.4142	0	Disseny factorial complert
2	1.4142	0	
3	0	-1.4142	
4	0	1.4142	
5	-1	-1	Disseny en estrella
6	1	-1	
7	-1	1	
8	1	1	
9	0	0	Rèpliques del punt central
10	0	0	
11	0	0	
12	0	0	

Taula 12 Matriu d'experiències disseny central compost

En aquest cas la quantitat de clorur de benzoïl variava els valors (ja que fins ara s'havien pesat 0.02g i 0.04 grams, que eren els corresponents a 133 i 266ppm en els 150g que preparàvem) i es va fer una dilució 1:3 en xilè. Es va seleccionar aquest ja que

era un dissolvent que ja estava present en el producte i per davant del PMA per que te menys afinitat per l'aigua.

Les viscositats obtingudes van ser tres dies després amb una hora a l'estufa (80°C), a 20 rpm i 22°C estan a la taula 13:

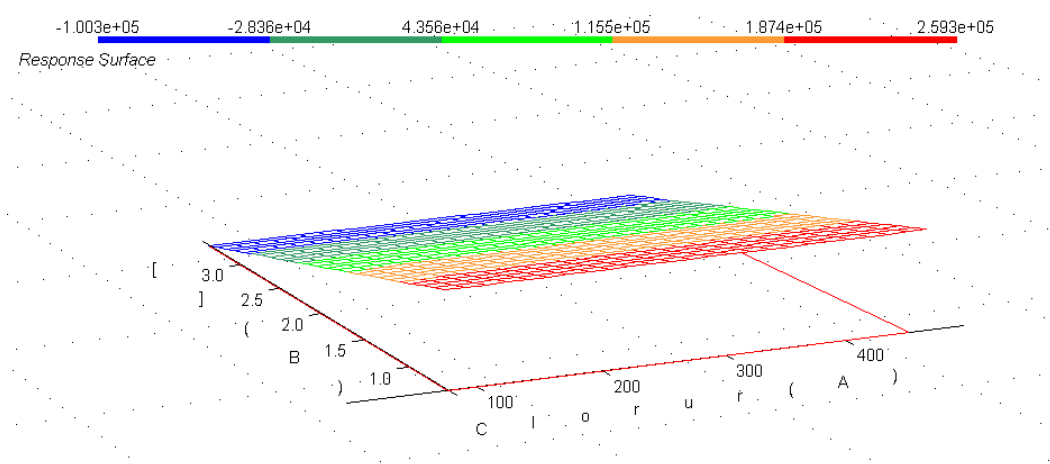
Experiment	Viscositat (mPa.s)
1	20154
2	7335
3	500000
4	5850
5	113947
6	175534
7	7343
8	8677
9	24422
10	12316
11	12686
12	10847

Taula 13 Viscositats disseny central compost

On el valor 9 es va descartar ja que diferia en comparació amb les rèpliques i el 3 es va seleccionar un valor de viscositat elevat representatiu.

Es va tornar a fer l'estudi ANOVA mitjançant el programa Unscramble obtenint els següents resultats incorporats a la il·lustració 2. Tornant a observar que l'únic factor important es la concentració del tamís molecular ([]), representant l'eix del tamís de la mateixa manera que l'anterior cas.

	SS	DF	MS	F-ratio	p-value	B-coeff...	STDerr
Summary							
Model	1.184e+11	2	5.921e+10	4.432	0.0506		
Error	1.069e+11	8	1.336e+10				
Adjusted Total	2.253e+11	10	2.253e+10				
Variable							
Intercept	6.955e+10	1	6.955e+10	5.206	0.0519	7.952e+04	3.485e+04
Clorur (A)	2.508e+08	1	2.508e+08	1.877e-02	0.8944	42.098	307.256
[] (B)	1.182e+11	1	1.182e+11	8.845	0.0178	-1.215e+05	4.086e+04
Lack of Fit							
Lack of Fit	1.069e+11	6	1.781e+10	1.883e+04	0.0001		
Pure Error	1.892e+06	2	9.461e+05				
Total Error	1.069e+11	8	1.336e+10				



Il·lustració 2 ANOVA i superfície de resposta del disseny central compost

Finalment, es va procedir a mirar les propietats del compost un cop fet el canvi de concentració de tamís, que encara que com es pot observar la resposta no és un màxim, suposem que l'augment en la concentració de tamís també comporta un augment en el temps d'assecat i també s'ha de tenir en compte l'increment en el preu final del producte. Per tant, es va arribar a un valor de compromís que va ser doblar la concentració de tamís ja que era el salt de viscositat més gran (si es compara el valor normal amb el doble, disminueix molt més que aquest amb el triple).

A part, com ja s'ha dit s'havia fet un estudi independent amb el clorur de benzoïl i s'estava estudiant de posar-lo a 50 ppm, encara que en aquest treball s'ha demostrat que no influeix, al menys en el rang estudiat i a comparació del tamís, es va voler provar com afectava al temps d'assecat degut al tamís i també del clorur. Per tant, es va preparar dues mostres, una amb la concentració normal (experiment A) i l'altra amb el doble de tamís (experiment B), a més a més 50 ppm de clorur en cadascuna. L'estudi

va ser comparar el temps d'assecat entre aquests dos aplicant-lo al dia següent de fabricar-lo (primer experiment), als dos dies (segon experiment) i als cinc (tercer experiment), mirant també com evolucionava la duresa d'aquest.

Per aplicar-lo, s'utilitza un aplicador de 1000 micres i a continuació es passa un rodet de pues per ajudar a treure les bombolles que hagin aparegut. A la tercera aplicació, al producte sense modificar se l'hi va afegir xilè (un 1%) ja que aquest no fluïa i s'ha reproduït de la mateixa manera que es realitza en construcció en aquests casos (es considera que es pot afegir fins al 5% de xilè).

En comparació, la modificació produïa una diferència d'unes dos hores en el temps d'assecat al tacte tal com es pot observar en la taula 14, aquest depèn molt de les condicions ambientals i per això es realitza sempre de manera comparativa però es pot veure que el clorur de benzoïl no afecta al temps d'assecat.

	Temp (°C)	Humitat relativa (%)	Espressor (micres)	Aprox. Sec tacte	al (hores)
Valors					
fitxa	10	55	1000	8	
tècnica	24	60	1000	4	
				A	B
1 aplicació	22.8	42	1000	7	9
2 aplicació	23	39	1000	7	9
3 aplicació	21.6	30	1000	8	10

Taula 14 Comparativa temps d'assecat

Tenint en compte que el pot s'ha obert fins a tres vegades, comportant una entrada d'aire que ha sigut molt major del que seria en els productes de venda (es solen gastar els bidons sencers), podem afirmar que la diferència en l'augment de viscositat es molt significativa, ja que un es podia aplicar i l'altre no, posant de manifest que realment hem allargat la data de caducitat encara que no podem mesurar quant. No s'ha mesurat la viscositat ja que no hi havia prou producte per submergir el *spindle*.

Pel que fa a la duresa, tant en el moment inicial com el creixement no s'observen diferències entre una fórmula i l'altra com podem comprovar a la taula 15. Això

significa que encara que la nostra modificació repercuteix en el temps d'assecat, no afecta a la duresa ni en l'estat intermedi ni el final, permetent treballar-lo d'una forma similar.

	1A	1B	2A	2B	3A	3B
1 dia	54	58	57	59	46	46
2 dies	55	62	59	62	63	61
3 dies	62	64	63	64	65	63
4 dies	63	65	65	65	66	66
7 dies	64	66	65	66	-	-

Taula 15 Comparativa duresa

Conclusions

- S'ha determinat el factor de més influència que causa l'augment en la viscositat que ha resultat ser la concentració de tamís.
- L'optimització d'aquest producte fins el màxim econòmicament possible comporta un augment acceptable en el temps d'assecat.
- La duresa és similar així com el seu creixement en ambdós casos, per tant la nova fórmula permet treballar de la mateixa manera que la usada fins al moment.
- S'ha augmentat el temps de vida útil del producte i encara que no s'ha pogut determinar quant, s'espera una disminució en les reclamacions per augment de viscositat.

Conclusions

- The most influential factor to viscosity proved to be molecular sieve.
- The optimization of the product into its maximum economical price behaves an increment of drying time acceptable.
- The hardness was similar in both cases, as so its progression, making the new formulation being used as it used to be.
- The lifetime of the product has been improved even though it couldn't be determinate. Still it is supposed to reduce the claims for this product.

Bibliografia

1. Impermax LY [Online] ; KRYPTON CHEMICAL C/ Martí i Franquès, 12 - Pol. Ind. les Tàpies 43890 l'Hospitalet de l'Infant, España, 6/2016
<https://kryptonchemical.com/fichas-tecnicas/> [Accessed 05/18/2018]
2. Mark, H.; Kroschwitz, J. *Encyclopedia of polymer science and engineering*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1988; Vol. 12 pp. 212-218;224;258;261-264.
3. Seymour, R. and Carraher, C. *Introducción a la química de los polímeros*; Reverté: Barcelona; 2002; pp.71-78;265.
4. Miller, J.; Miller, J.; Maté Jiménez, C.; Izquierdo Hornillos, R. *Estadística y quimiometría para química analítica*; 4th ed.; Pearson Prentice-Hall: Madrid, 2008; pp. 189-200.
5. Cortés Carvajal, D. Diseños Factoriales Fraccionarios y Metodología del Diseño Robusto de Parámetros. Ph. D. Dissertation [Online], Universidad de Granada, Granada, 07/2013.
http://masteres.ugr.es/moea/pages/tfm-1213/tfm_cortescarvajalpublio/
[Accessed 05/18/2018]
6. Hughes, W.; Brighton, J. *Teoría Y Problemas De Dinámica De Fluidos*; McGraw-Hill: Mexico, 1990; pp. 1-4;231-234.
7. Viscosímetros rotacionales [Online], JP SELECTA S.A:Autovía A-2, Km 585,1 - 08630 Abrera (Barcelona).
<http://www.grupo-selecta.com/es/catalogo/productos/139/> VISCOSIMETROS
[Accessed 05/18/2018]
8. Cruells, M. *Ciència dels materials*; Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona: Barcelona, 2007; pp.186-188.
9. ASTM D2240 - 15e1 *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*. [online] Astm.org. Available at:
<https://www.astm.org/Standards/D2240.htm> [Accessed 31 May 2018].