

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL POLIURETANO

Javier Tarrío-Saavedra¹, Fernando Barbadillo², Salvador Naya¹, Jorge López-Beceiro² y Ramón Artiaga²

1 Escola Politécnica Superior, Departamento de Matemáticas, Ferrol

2 Escola Politécnica Superior, Departamento de Enxeñaría Industrial II, Ferrol

RESUMEN

Se ha aplicado un modelo de regresión no lineal en mezcla de logísticas a los datos experimentales obtenidos a partir del análisis termogravimétrico (TG) para estudiar la degradación térmica del poliuretano. Cada uno de los test ha sido obtenido en diferentes condiciones experimentales; de hecho, se han variado 3 factores: tipo de poliuretano, utilizando un macrodiol "polieter" o un macrodiol "poliester"; velocidad de calentamiento durante el experimento (2, 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min) y atmósfera utilizada en el experimento (en aire o en argón). Cada una de las curvas experimentales TG se ha ajustado por medio de 4 componentes logísticas. Como cada logística está definida por tres parámetros, se puede llegar a definir cada una de las 48 curvas experimentales a partir de vectores de 12 componentes. Con este procedimiento se ha conseguido transformar un problema de dimensión infinita (análisis de datos funcionales) en un problema multivariante cuya respuesta es de dimensión finita. Se ha medido la influencia de los factores estudiados, así como sus interacciones, mediante el análisis estadístico univariante y multivariante.

Palabras y frases clave: poliuretano, TG, mezcla de logísticas, MANOVA, ANOVA, escalamiento multidimensional

1. INTRODUCCIÓN

La termogravimetría (TG) es una técnica perteneciente al análisis térmico ampliamente utilizada para estudiar la estabilidad térmica de materiales. En particular, es empleada para caracterizar la descomposición de polímeros. Un test TG dinámico da como resultado una curva TG, donde se representa la masa de la muestra en función del tiempo o la temperatura cuando esta es calentada a una velocidad constante determinada. El análisis TG se suele utilizar para evaluar la estabilidad térmica mediante la determinación de la temperatura a la que le corresponde una determinada pérdida de masa inicial, que puede ser vista como el comienzo de la degradación. La degradación de los polímeros es generalmente un proceso complejo que involucra una combinación de diferentes mecanismos [1]. Los diferentes escalones de pérdida de masa observados en una curva de TG se corresponden con los componentes de la muestra. Pero en algunos casos la descomposición de varios componentes puede ser simultánea, por lo que su identificación a partir de una curva TG se vuelve difícil. Esta es una de las razones para el desarrollo de modelos cinéticos de regresión como el llamado modelo en mezcla de logísticas [2]. Dicho modelo permite estimar el número de procesos diferentes de degradación mediante el número de componentes logísticas necesarias en el ajuste de los datos TG.

Por otro lado, el estudio de los factores que afectan a la degradación de materiales es un tema recurrente en el análisis térmico. Sin embargo, si bien se enumeran, no es usual la cuantificación de su influencia ni mucho el estudio de su significación. En el presente estudio se ha abordado el caso particular de la degradación del poliuretano, midiendo la significación y la importancia que factores como el tipo de atmósfera, el tiempo de poliuretano y la velocidad de calentamiento (relacionada con el tiempo temperatura de exposición) tienen en dicho proceso.

2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

Con el fin de evaluar la influencia que en la degradación térmica del poliuretano tiene el tipo de atmósfera al que está sometido, la velocidad de calentamiento (efecto del tiempo y la temperatura) y el propio tipo de poliuretano empleado, se ha efectuado el siguiente diseño de experimentos:

- Se han ensayado dos tipos de poliuretano que difieren en el tipo de macrodiol utilizado: el Poly[4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)-alt-1,4-butanediol/poly(butylene adipate)] y el Poly[4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)-alt-1,4-butanediol /polytetrahydrofuran].
- Se han utilizado dos tipos de atmósfera diferentes: atmósfera oxidante (aire) y atmósfera inerte (argón).
- Se han programado 6 niveles diferentes de velocidad de calentamiento: 2, 5, 10, 15, 20 y 25°C/min.

El modelo propuesto de 3 factores ha sido llevado a cabo realizando 2 réplicas por cada tratamiento.

Todos los experimentos se han hecho ensayando una masa de muestra comprendida entre 5 y 15 mg, depositada en cápsulas de platino y sometida a un flujo de aire o argón, según el caso, de 50 mL min⁻¹. El aparato utilizado para llevar a cabo los experimentos termogravimétricos ha sido una termobalanza Hi-Res TGA 2950.

3. MODELO EN MEZCLA DE LOGÍSTICAS

En este modelo se propone la descomposición de las curvas TG en la suma de varias funciones o componentes logísticas, que representan la cinética de degradación de los diversos componentes de la muestra de material ensayado. De hecho, se supone que en la mayoría de materiales coexisten varias estructuras simultáneamente, presentando cinéticas específicas. Este modelo, propuesto por Cao et al. [2, 3] ha sido utilizado con éxito para separar diferentes procesos de degradación que a simple vista aparecen solapados en una curva TG. Su forma es la siguiente:

$$Y(t) = \sum_{i=1}^k \frac{w_i \exp\left(\frac{c_i - t}{d_i}\right)}{1 - \exp\left(\frac{c_i - t}{d_i}\right)}$$

donde t representa la variable dependiente temperatura, $Y(t)$ la variable respuesta (en el caso de las curvas TG la variable respuesta es la masa de la muestra con respecto a la temperatura), k el número de componentes, w_i la cantidad de la variable respuesta correspondiente a cada componente, c_i representa la posición, en el eje de temperaturas, del punto de inflexión de cada logística mientras que d_i está relacionada con la pendiente de las mismas.

Es importante destacar que el ajuste del modelo se ha llevado a cabo mediante la minimización del *Average Square Error* (ASE).

En el presente estudio, el modelo ha sido utilizado para caracterizar mediante un vector de 12 parámetros cada curva TG de dimensión infinita. A partir de los vectores obtenidos se aplican los conceptos del MANOVA y ANOVA para medir la significación e importancia relativa de cada factor en el proceso de un material de importancia comercial como el poliuretano.

4. RESULTADOS

En este apartado, en primer lugar, se aplica el modelo en mezcla de logísticas [2,3] a las curvas experimentales, curvas termogravimétricas (TG). El número de componentes logísticas usadas ha sido de 4, atendiendo a criterios de bondad de ajuste (R^2) y a estudios anteriores [3]. Después de obtener los 12 parámetros que definen cada curva se realiza un estudio de significación de factores. Acto seguido se particulariza el estudio a cada componente logística resultante y, por extensión, a cada uno de los parámetros.

Mediante el ajuste no lineal en suma de logísticas (transformando datos funcionales en datos multivariantes) y, finalmente, mediante el escalamiento multidimensional (MDS), se ha conseguido recoger la información correspondiente a una curva de más de mil puntos en apenas dos variables principales que nos proporcionan un magnífico punto de partida para el análisis de los efectos de los factores en la respuesta (degradación térmica de un PU). En la Figura 1, cada curva es representada por un punto. Cada punto está definido por los valores de los tres factores: el color de cada punto indica el tipo de macrodiol, la atmósfera utilizada aparece indicada con el

texto "Aire" o "Argon" y la velocidad de calentamiento se muestra mediante un número que aparece al final. La variación en los niveles de los factores provoca que estos puntos se desplacen con respecto a los demás. De forma descriptiva se observa que la variación en los niveles de los tres factores estudiados influye de forma diferenciada en la degradación térmica de un material (representada en este caso según dos coordenadas – autovalores). Las muestras correspondientes a un mismo tipo de PU o atmósfera tienden a formar grupos diferenciados. Estos resultados están de acuerdo con la literatura al respecto: atmósfera y velocidad de calentamiento influyen en las curvas TG [1]. Por tanto, la información aportada por el modelo en mezcla de logísticas es congruente con la teoría del análisis térmico. Además, se intuye que el tipo de macrodiol influye en la degradación del PU.

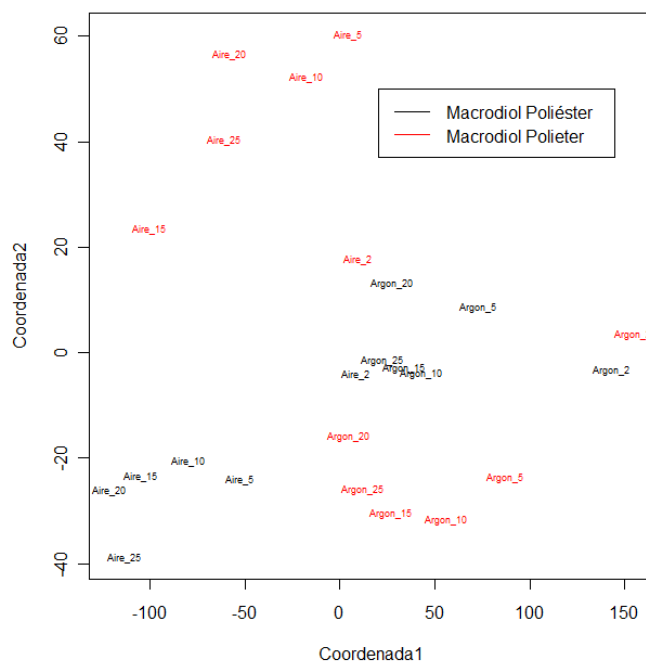


Figura 1: Muestras de poliuretano representadas mediante dos coordenadas aplicando MDS

Para obtener una evidencia numérica no sujeta a múltiples interpretaciones, se ha realizado un test de significación de los 3 factores sobre la variable respuesta teniendo en cuenta todas las curvas parametrizadas. Se ha supuesto un modelo lineal completo: efectos principales e interacciones. Los resultados obtenidos, empleando el test de Pillai y la aproximación del test F [4], se muestran en la Tabla 1. Se demuestra que, de forma global, es la interacción entre estos tres factores la que influye en la degradación del poliuretano.

Tabla 1: Test de Pillai y aproximación F usando las 48 curvas definidas por 12 parámetros (correspondientes a las 4 componentes logísticas).

	Df	Pillai	approx F	num DF	den Df	Pr(>F)
Tipo	1	0.96	42.1	12	20	1.62E-11
Atmósfera	1	1	561.61	12	20	2.20E-16
Velocidad	5	2.53	2.05	60	120	0.0004323
Tipo:Atmósfera	1	0.97	45.99	12	20	6.99E-12
Tipo:Velocidad	5	1.87	1.2	60	120	0.204138
Atmósfera:Velocidad	5	2.3	1.71	60	120	0.0066845
Tipo:Atmósfera:Velocidad	5	2.28	1.67	60	120	0.0089555
Residuos	31					

Ahora cabría preguntarse cómo influyen particularmente en cada una de las logísticas, que están relacionadas a su vez con un proceso de degradación determinado.

Tabla 2: Test de Pillai y aproximación F usando las 48 curvas definidas por los 3 parámetros correspondientes a la primera componente logística.

	Df	Pillai	approx F	num DF	den Df	Pr(>F)
Tipo	1	0.506	9.884	3	29	0.0001185
Atmósfera	1	0.537	11.232	3	29	4.63E-05
Velocidad	5	1.188	4.062	15	93	1.23E-05
Tipo: Atmósfera	1	0.784	35.117	3	29	8.72E-10
Tipo:Velocidad	5	0.394	0.938	15	93	5.26E-01
Atmosfera: Velocidad	5	0.861	2.494	15	93	0.0039351
Tipo:Atmósfera:Velocidad	5	0.383	0.908	15	93	0.5574113
Residuos	31					

Tabla 3: Test de Pillai y aproximación F usando las 48 curvas definidas por los 3 parámetros correspondientes a la segunda componente logística.

	Df	Pillai	approx F	num DF	den Df	Pr(>F)
Tipo	1	0.863	60.899	3	29	1.25E-12
Atmósfera	1	0.489	9.248	3	29	1.89E-04
Velocidad	5	1.121	3.7	15	93	4.58E-05
Tipo:Atmósfera	1	0.82	44.148	3	29	6.20E-11
Tipo:Velocidad	5	0.409	0.978	15	93	4.84E-01
Atmósfera:Velocidad	5	0.767	2.131	15	93	0.0146174
Tipo:Atmósfera:Velocidad	5	0.586	1.504	15	93	0.1196237
Residuos	31					

En las Tablas 2 y 3 se observa que la masa de poliuretano que se degrada el primer y segundo proceso de degradación (variables respuesta expresadas mediante 3 parámetros) está influida significativamente por los tres factores estudiados, además de por dos interacciones: entre Tipo de poliuretano y Atmósfera y entre Atmósfera y Velocidad. En definitiva, son las interacciones entre Tipo y Atmósfera y entre Atmósfera y Velocidad las que provocan efectos significativos tanto en el primer como en el segundo proceso de degradación del poliuretano.

Tabla 4: Test de Pillai y aproximación F usando las 48 curvas definidas por los 3 parámetros correspondientes a la tercera componente logística.

	Df	Pillai	approx F	num DF	den Df	Pr(>F)
Tipo	1	0.822	44.746	3	29	5.29E-11
Atmósfera	1	0.919	109.348	3	29	6.57E-16
Velocidad	5	1.103	3.604	15	93	6.53E-05
Tipo:Atmósfera	1	0.862	60.377	3	29	1.39E-12
Tipo:Velocidad	5	0.729	1.991	15	93	2.39E-02
Atmósfera:Velocidad	5	0.624	1.628	15	93	0.080931
Tipo:Atmósfera:Velocidad	5	0.85	2.452	15	93	0.004588
Residuos	31					

Observando la Tabla 4, el tercer proceso de degradación está influido significativamente por los tres factores estudiados, además de por dos interacciones de segundo orden (entre tipo de PU y atmósfera y entre tipo de PU

y velocidad) y la interacción entre los tres factores. Se puede afirmar por tanto que es la interacción entre los tres factores la que domina en el proceso de degradación definido por la tercera componente logística.

Tabla 5: Test de Pillai y aproximación F usando las 48 curvas definidas por los 3 parámetros correspondientes a la primera componente logística.

	Df	Pillai	approx F	num DF	den Df	Pr(>F)
Tipo	1	0.77	31.91	3	29	2.54E-09
Atmósfera	1	0.99	1334.89	3	29	<2.2E-16
Velocidad	5	1.11	3.62	15	93	6.15E-05
Tipo:Atmósfera	1	0.47	8.63	3	29	3.01E-04
Tipo:Velocidad	5	0.52	1.3	15	93	2.18E-01
Atmósfera:Velocidad	5	0.63	1.66	15	93	0.0742659
Tipo:Atmósfera:Velocidad	5	0.54	1.36	15	93	0.1836353
Residuos	31					

En la Tabla 5 se aprecia que el cuarto proceso de degradación, definido por la cuarta logística, está influido significativamente por los tres factores estudiados, además de por una interacción de segundo orden: entre Tipo de poliuretano y Atmósfera. Como consecuencia, la interacción entre Tipo y Atmósfera y el factor Velocidad provocan efectos significativos en la masa que se pierde durante el definido como cuarto proceso de degradación del poliuretano.

El siguiente paso a tomar ha sido medir la influencia de los factores en cada uno de los parámetros de cada logística. Esto se hará mediante el empleo de la tabla ANOVA univariante. En la Tabla 6 se indica el porcentaje de variabilidad de los datos explicada correspondiente a cada factor (coeficiente de determinación, R^2).

Tabla 6: Porcentaje de variabilidad explicada correspondiente a cada factor (coeficiente de determinación, R^2).

	Tipo de PU	Atmósfera	Velocidad	Tipo: Atmósfera	Tipo: Velocidad	Atmósfera: Velocidad	Tipo:Atmosfera: Velocidad	Residuos del modelo
m ₁	8.11	3.83	2.28	52.63	2.02	8.72	5.47	16.94
c ₁	7.71	7.50	58.42	11.37	1.60	3.96	1.79	7.64
d ₁	0.41	9.57	19.47	0.70	7.14	14.61	4.47	43.63
m ₂	4.06	3.01	18.42	27.16	6.00	7.97	5.84	27.54
c ₂	22.54	6.50	29.05	23.19	1.78	3.05	1.35	12.54
d ₂	2.69	0.41	6.88	1.96	6.26	4.26	15.26	62.29
m ₃	17.95	39.47	2.24	17.98	5.81	4.03	5.27	7.24
c ₃	12.52	23.30	27.96	25.32	1.15	1.07	2.16	6.51
d ₃	2.48	14.96	22.55	3.89	16.84	9.32	13.98	15.97
m ₄	8.10	80.39	3.83	0.95	1.32	0.90	1.32	3.19
c ₄	0.07	69.85	27.98	0.21	0.11	0.20	0.17	1.41
d ₄	0.39	11.00	4.10	0.76	3.38	15.70	9.61	55.07

Lo primero que se debe observar en esta tabla es la columna de residuos. Se puede afirmar que el modelo lineal de tres factores explica convenientemente la variabilidad de todos los parámetros salvo aquéllos que tienen relación con la velocidad del proceso de degradación: d_1 , d_2 y d_4 . La varianza no explicada en estos casos es muy alta: 43.63%, 62.29% y 55.07%. Aún así, se observa que factores como la velocidad de calentamiento en el caso de d_1 (19.47%), la triple interacción para d_2 (15.26%) y la interacción entre la atmósfera y la velocidad para d_3 (15.70%) influyen de forma más que apreciable en el valor de los citados parámetros.

En general, el factor que presenta una mayor influencia en los parámetros (y por tanto en la estabilidad térmica de un poliuretano) es la velocidad de calentamiento. Es el factor principal en los valores de c_1 y d_1 , c_2 y c_3 y d_3 , además de tener también una gran importancia en m_2 y c_4 . La velocidad de calentamiento es el factor que más influye en el desplazamiento de los procesos de degradación respecto al eje de temperaturas, información representada por los parámetros c .

Otros dos factores de especial importancia son la Atmósfera y la interacción Tipo de poliuretano Atmósfera. La Atmósfera es, con diferencia, el factor que más influye en la logística 4, siendo también importantísimo en la logística 3 (al igual que la velocidad de calentamiento): afecta sobre todo al parámetro m_3 . Por otro lado, la interacción tipo de poliuretano Atmósfera afecta de modo ostensible a los parámetros m y c de las logísticas 1, 2 y 3; sobre todo a m_1 .

El efecto del tipo de poliuretano es también importante, aunque menos que su interacción con la atmósfera. Es sobre todo visible en los parámetros m y c de las logísticas 1, 2 y 3.

Finalmente, el resto de interacciones afectan en mayor medida a los parámetros d de las logísticas. Es de particular importancia el aporte de la triple interacción en los parámetros d_2 , d_3 y d_4 , de la interacción tipo poliuretano Velocidad en el caso de d_3 y de la interacción Atmósfera Velocidad en d_1 y d_4 .

5. CONCLUSIONES

La aplicación de un modelo de regresión en mezcla de logísticas ha permitido transformar datos funcionales en datos multivariantes.

La aplicación del MANOVA, en particular el test de Pillai, muestra que la triple interacción de los factores estudiados provoca efectos significativos en el valor de la estabilidad térmica del poliuretano. Además, si se estudian las cuatro componentes logísticas, resultantes del ajuste, por separado, se obtiene que, dependiendo del proceso de degradación, también el factor Velocidad y las interacciones dobles de Tipo y Atmósfera y Tipo y Velocidad provocan efectos significativos en la respuesta.

Se ha medido la variabilidad explicada de cada uno de los factores e interacciones tomando como variables respuesta unidimensionales cada uno de los 12 parámetros resultantes de la regresión en mezcla de logísticas. En general, el factor que presenta una mayor influencia en los parámetros (y por tanto en la estabilidad térmica de un poliuretano) es la velocidad de calentamiento. Otros dos factores de especial importancia son la Atmósfera y la interacción Tipo de poliuretano y Atmósfera.

REFERENCIAS

1. Chartoff, R. P. (1997) Thermal Characterization of Polymeric Materials. Turi, E.A. Ed. Academic Press.
2. Cao, R.; Naya, S.; Artiaga, R.; García, A. and A. Varela (2004) Polymer Degradation and Stability, 85, 667-674.
3. Barbadillo, F.; Fuentes, A.; Naya, S.; Cao, R.; Mier, J. L. and Artiaga, R. (2007) Evaluating the logistic mixture model on real and simulated TG curves. Journal of thermal analysis and calorimetry, 1, 223-227.
4. Peña, D. (2002) Análisis de datos multivariantes. McGraw-Hill.