

**ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE EL MÓDULO DE ALMACENAMIENTO E'
Y LA COMPOSICIÓN DEL IPN, PU/PS A PARTIR DEL ACEITE DE
HIGUERRILLA MODIFICADO**

Autores:

**DENEB PAOLA RÍOS MORENO
WILFREDO ÁNGEL RIVERA SOLANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE EL MÓDULO DE ALMACENAMIENTO E'
Y LA COMPOSICIÓN DEL IPN, PU/PS A PARTIR DEL ACEITE DE
HIGUERRILLA MODIFICADO**

Autores:

**DENE PAOLA RÍOS MORENO
WILFREDO ÁNGEL RIVERA SOLANO**

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingenieros Químicos**

Directores.

**Ph.D Álvaro Ramírez García
Dr. Manuel Fernando Valero Valdivieso**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

DEDICATORIA.

*A DIOS por la fuerza necesaria para seguir en esta dura tarea
y darme la oportunidad de haber cumplido un sueño más.*

*A mis padres Emilio Ángel y Luz Miriam por su apoyo,
paciencia y comprensión durante esta larga travesía.*

*A mi hermana por su cariño y apoyo incondicional en todos los
momentos difíciles.*

A mi novia por ser mi cómplice, compañera y mi fuente de razón.

*A mis amigos y compañeros por estar ahí en los momentos
inolvidables en la U; para todos ellos mil gracias que DIOS Los
Bendiga.*

Wilfredo Ángel Rivera Solano

DEDICATORIA

*A Dios por estar conmigo en cada momento
de mi vida, dándome la fortaleza para no desfallecer.*

A mi familia por su apoyo incondicional, confianza y paciencia.

A Cristian por acompañarme y apoyarme.

Deneb Paola Ríos Moreno

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Profesores Álvaro Ramírez y Manuel Fernando Valero directores de este proyecto.

Al Ingeniero Andrés Merchán, por su constante apoyo y dedicación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO (IPNs) [7,9].	3
1.1.1 Generalidades	3
1.2 Clasificación de IPN's según su método de preparación [6].	5
1.2.1 IPN Secuencial.	5
1.2.2 Red Interpenetrada simultáneamente formada. (SIN).	5
1.2.3 Aplicaciones de los IPNs [6].	6
1.3 MORFOLOGÍA Y SEPERACIÓN DE FASES DE LOS IPNs [15].	7
1.3.1 Inversión de fases.	8
1.4 MODELOS MECÁNICOS [12].	8
1.4.1 Modelo de Takayanagi [12].	9
1.4.2 Modelo de Budiansky [12].	10
1.4.3 Modelo de Davies [18].	11
2. METODOLOGÍA	13
2.1 DATOS EXPERIMENTALES [20].	15
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN	24
BIBLIOGRAFÍA	25

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Seis estructuras básicas de polímeros multicomponentes.	4
Figura 2. Obtención de IPNs por vía secuencial y vía simultánea	5
Figura 3. Metodología de estudio de la relación entre el módulo de almacenamiento E' y la composición del IPN, PU/PS.	13
Figura 4. Módulo de almacenamiento E' experimental versus composición para los IPNs PU/PS comparado con los modelos módulo-composición.	19
Figura 5. Curva experimental ajustada por regresión no lineal.	21
Figura 6. Curva experimental ajustada por regresión lineal.	22

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Datos del modelo de Budiansky.	17
Tabla 2. Datos experimentales.	18
Tabla 3. Datos del módulo de almacenamiento (E').	18

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA RELACIÓN ENTRE EL MÓDULO DE ALMACENAMIENTO E' Y LA COMPOSICIÓN DEL IPN, PU/PS A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERRILLA MODIFICADO*.

AUTORES:

DENEB PAOLA RÍOS MORENO

WILFREDO ANGEL RIVERA SOLANO**

PALABRAS CLAVE: aceite de higuerrilla, modelos mecánicos, polímeros, IPNs

CONTENIDO

Este trabajo se centró en examinar la relación de la red interpenetrada, IPN, PU/PS obtenidos a partir del aceite de higuerrilla modificado. Se utilizó la predicción de 3 teorías mecánicas. 1: modelo de takayanagi, 2: modelo de Davies y 3: modelo de Budiansky. Se estudiaron los diferentes factores de la morfología de los materiales sintetizados, la dinámica de separación de fases, el dominio y la composición del IPN poliuretano/poliestireno. Se examinaron los datos experimentales propuestos para analizar la curva del módulo de almacenamiento-composición del poliestireno. Los resultados experimentales indican que, para el sistema que se estudió, la inversión de fases ocurre entre un 20-30% de Poliestireno PS. Así mismo la curva experimental muestra un cambio de pendiente en la composición de PS (X_{PS}) del 0,25 cuando el módulo de almacenamiento E' es de 2,3 MPa. Se realizaron dos regresiones: una no lineal, donde la curva y la ecuación polinómica no son satisfactorias para describir el sistema, y la lineal donde la ecuación para el intervalo medio de composición fue la de mejor aproximación. Muchas ecuaciones desarrolladas para describir las propiedades mecánicas de los polímeros deben reforzarse y ser aplicadas a los IPNs. De hecho, se estableció que la ecuación de Budiansky, puede describir bastante bien las propiedades mecánicas de los IPNs sobre la base de PU y PS en la región de una pequeña cantidad de uno de los componentes.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directores Ingenieros Químicos Ph.d. Álvaro Ramírez García & Dr. Manuel F. Valero Valdivieso.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN STORAGE MODULE E 'AND THE COMPOSITION OF THE IPN (PU / PS) FROM MODIFIED CASTOR OIL.*

AUTHORS

DENE PAOLA RIOS MORENO
WILFREDO ANGEL RIVERA SOLANO**

KEYWORDS

Higuerilla Oil, mechanical models, polymers and IPNs.

DESCRIPTION

We studied the morphology of the synthesized materials and the dynamics of phase separation depending on the composition of the polyurethane / polystyrene IPN. Investigations were carried out using different models for the evaluation of mechanical properties of the formation of polymers and / or interactions of the grids. We applied three models: Davies Model which predicts a continuous phase and a phase reversal in IPNs formed. Budiansky model which predicts the reversal of phases in an intermediate range of compositions and the Takayanagi model predicts that two serial-parallel mixtures for continuous and discontinuous phases. We analyzed the relationship between the storage module vs. Composition of experimental and theoretical polystyrene based on the models proposed. The experimental results indicate that for the system being studied, the phase inversion occurs between 20-30% Polystyrene PS. Likewise, the experimental curve shows a slope change in the composition of PS (X_{PS}) of 0.25 when the storage module E' is 2.3 MPa. Many developed equations to describe the mechanical properties of polymers must be strengthened and applied to IPNs. In fact, it was established that the Budiansky equation can well describe the mechanical properties of IPNs based on PU and PS in the region of a small amount of a component. Two regressions were conducted: a non-linear, where the curve and the polynomial equation is not satisfactory to describe the system, and where the linear equation for the average composition was the best approximation.

* Degree Project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineering's. Directors Chemicals Engineers Ph.d. Álvaro Ramírez García and Dr. Chemical Engineer Manuel F. Valero.

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales renovables como materia prima para la síntesis de redes interpenetradas de polímeros (IPNs) es un área de investigación creciente. Las redes interpenetradas de polímeros (IPNs) están compuestas por dos polímeros, ambos en forma de red, uno de ellos es disuelto por el otro en una escala molecular. Las propiedades de los IPNs dependen de la naturaleza de los polímeros que las componen, la proporción de la mezcla y el nivel de entrecruzamiento de las dos fases. Cuando las dos fases se cruzan se ha formado un full IPN y cuando solo una fase se cruza se ha formado un semi/seudo IPN. Un gran número de IPNs han sido preparados por la combinación de diferentes homopolímeros con el propósito de obtener diferentes materiales con propiedades mecánicas y morfológicas [7,9].

El aporte del trabajo fue establecer relaciones estructura-propiedades del IPN poliuretano/poliestireno obtenidas a partir del aceite de higuera modificada por transesterificación con pentaeritritol, mediante el análisis del proceso de inversión de fases en función del cambio del módulo de almacenamiento E' y la relación con varios modelos teóricos.

El presente documento consta de cuatro capítulos. En el primer capítulo se muestran los conceptos teóricos útiles para el desarrollo de la investigación, tales como: las generalidades, clasificación según su método de preparación, morfología, aplicación y la obtención de las redes interpenetradas de los IPNs, la interpretación de los modelos mecánicos para el estudio gráfico de la relación entre el módulo de almacenamiento E' en función de la composición del poliestireno a partir del aceite de higuera modificada.

En el segundo capítulo se describe el desarrollo teórico. En el capítulo tercero se analizan los resultados en el marco de los objetivos propuestos. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y la recomendación para estudios posteriores, respectivamente.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

Este capítulo expone los fundamentos teóricos para el desarrollo del estudio de la relación del módulo de almacenamiento E' y la composición del IPN Poliuretano/Poliestireno (PU/PS).

1.1 REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO (IPNs) [7,9].

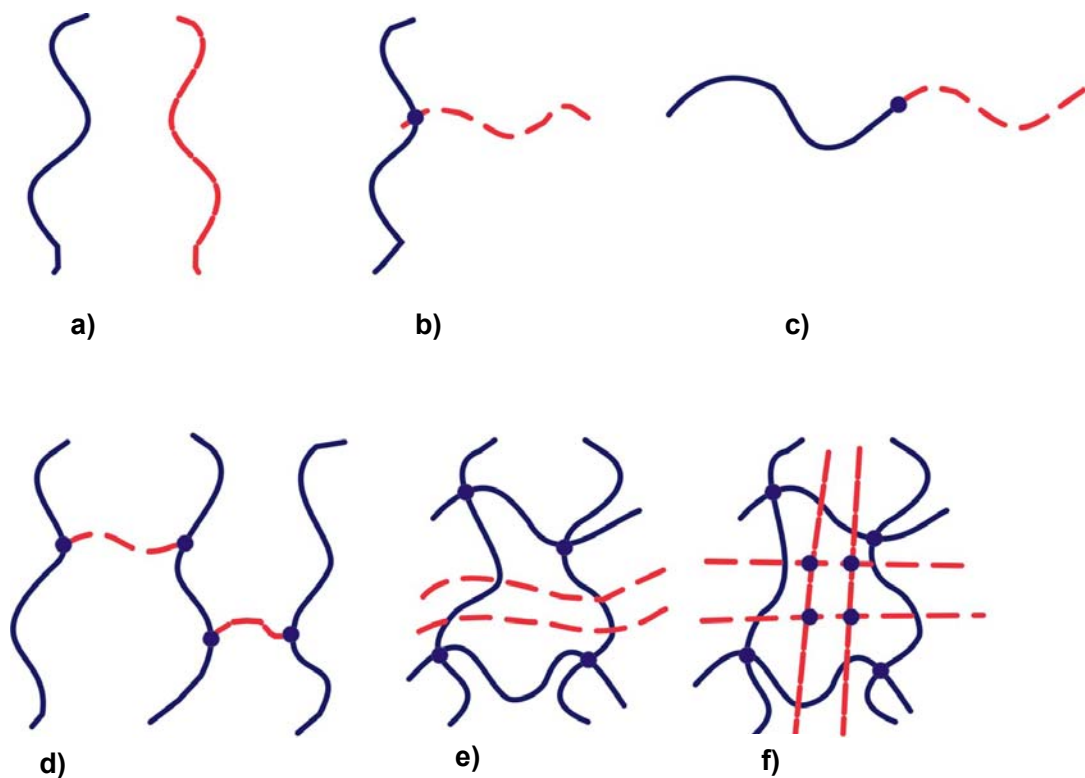
1.1.1 Generalidades: Las redes interpenetradas de polímeros IPNs, son una combinación de dos o más polímeros que se entrelazan, por lo menos parcialmente, a escala molecular, en la que al menos uno es polimerizado y/o reticulado en presencia del otro(s).

Las redes interpenetradas de polímeros (IPNs) son parte de una amplia gama de mezclas poliméricas. Estas mezclas poliméricas representan una de las áreas de mayor crecimiento en la ciencia de materiales poliméricos y se pueden definir como la combinación de al menos dos macromoléculas, polímeros o copolímeros. Se pueden producir de dos formas diferentes: mezclando dos polímeros formados separadamente o polimerizando in situ un monómero en presencia del otro polímero. Las mezclas poliméricas pueden ser clasificadas en seis subclases de combinaciones poliméricas, que se muestran en la figura 1. En la figura 1(a) se ilustra una mezcla polimérica. La figura 1(b) se muestra un copolímero con uniones de injerto, donde el extremo de una cadena se acopla en alguna parte a una cadena central (esto usualmente se da al azar). La figura 1(c) ilustra un copolímero en bloque, teniendo en cuenta que el injerto en un copolímero se genera entre los extremos de las dos cadenas de polímeros involucradas. La figura 1(d) representa una red compuesta de dos tipos de cadenas, conocida como copolímero AB-reticulado.

La figura 1(e) muestra un semi-IPN, algunas veces llamado un pseudo-IPN, compuesto por dos polímeros, uno lineal y uno reticulado. La figura 1(f) ilustra un IPN completo o full-IPN, compuesto por dos polímeros reticulados.

Los polímeros mostrados en las figuras 1(a), (b) y (c) son termoplásticos, puesto que pueden cambiar de forma cuando se calientan. Los polímeros mostrados en las figuras 1(d), (e) y (f) son termoestables, no se funden al elevarlos a altas temperaturas, sino que se queman, siendo imposible volver a moldearlos.

Figura 1. Seis estructuras básicas de polímeros multicomponentes [9].



La presencia de dos polímeros diferentes en el IPN permite obtener materiales con la combinación de las propiedades de los polímeros individuales. Los IPNs son sistemas heterogéneos debido a la incompatibilidad de los componentes [12].

1.2 Clasificación de IPN's según su método de preparación [6].

1.2.1 IPN Secuencial. Corresponde al IPN que se forma al polimerizar el primer monómero, agente entrecruzante e iniciador para formar una red. La red se hincha con la segunda combinación de monómero y agente entrecruzante y se polimeriza para formar el IPN.

1.2.2 Red Interpenetrada simultáneamente formada. (SIN). Los monómeros, más entrecruzantes y activadores de ambas redes son mezclados, seguido por las polimerizaciones simultáneas.

Figura 2. Obtención de IPNs por vía secuencial y vía simultánea [3].

Figura 2a. Obtención IPNs vía secuencial.

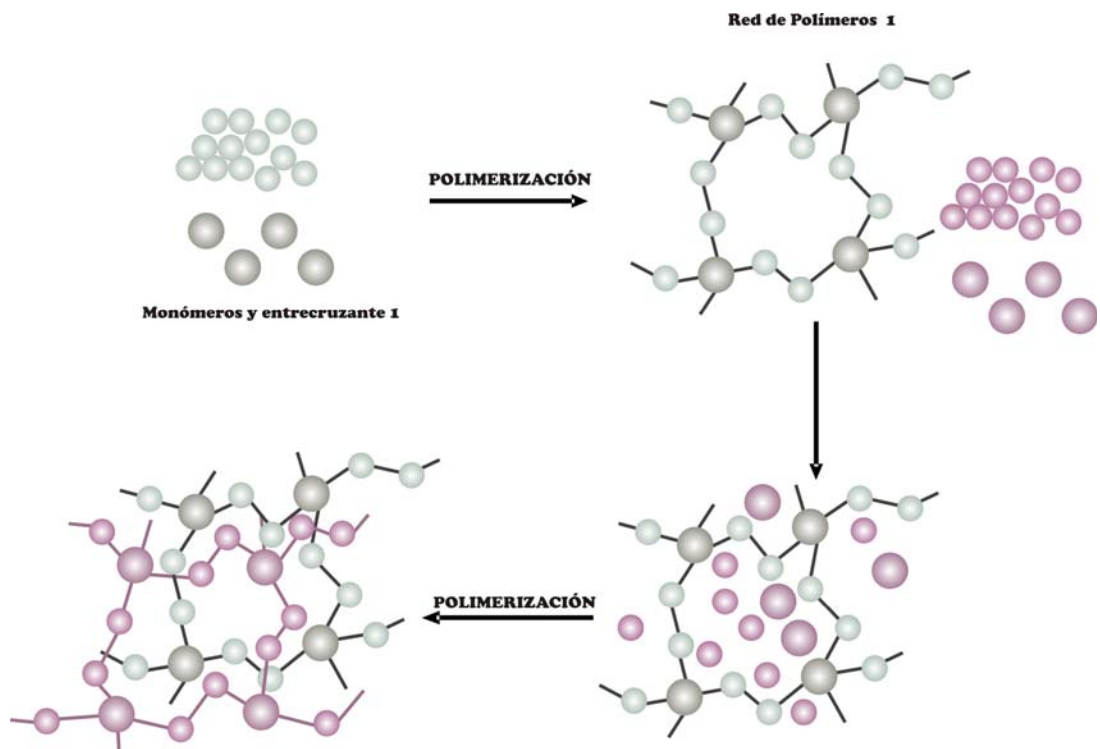
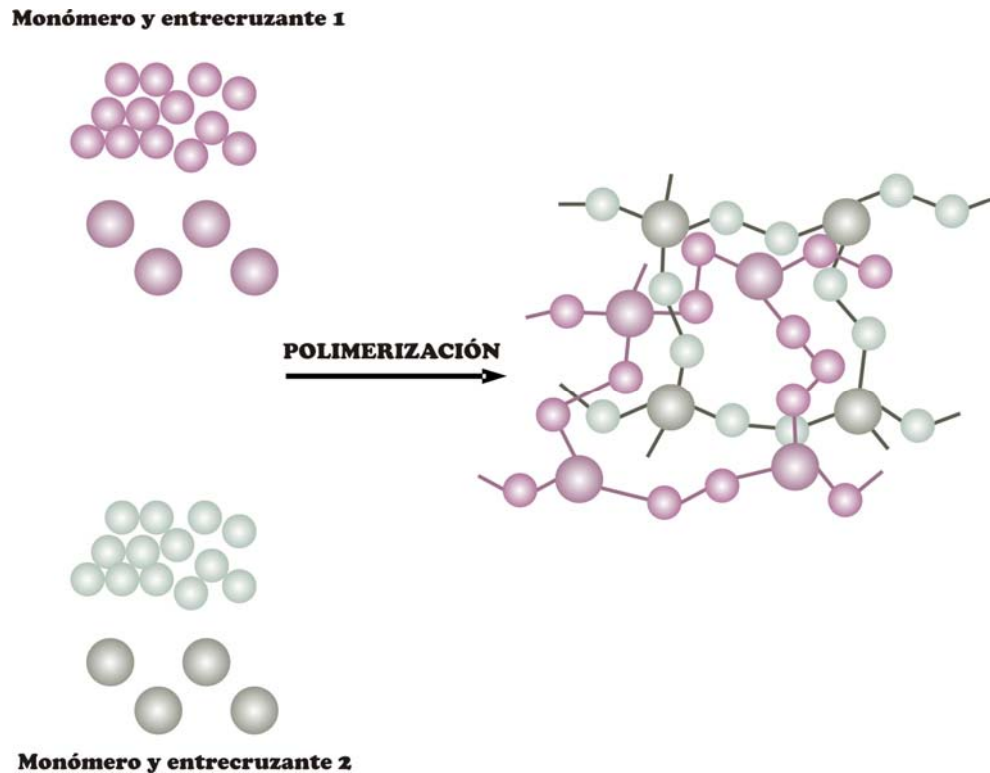


Figura 2b. Obtención IPNs vía simultánea.



Los estudios indican que las redes del IPN que se obtienen a partir del método simultáneo (SIN) tienen una mejor miscibilidad debido a una mayor interacción y entrecruzamiento entre los dos polímeros [18].

1.2.3 Aplicaciones de los IPNs [6].

Los IPNs poseen aplicaciones en numerosos campos, entre los cuales se destacan partes automotrices, medicina (piel artificial en heridas causadas por quemaduras), piezas dentales (con resistencia al hinchamiento por triglicéridos comestibles y materiales relacionados), láminas para moldeado de componentes, resinas de intercambio iónico, secadores, aislamiento para tuberías, guarniciones, líneas, alambres y cables.

1.3 MORFOLOGÍA Y SEPERACIÓN DE FASES DE LOS IPNs [15].

La morfología de los IPNs tienden a ser complicadas, ya que hay dos procesos que pueden llevarse a cabo simultáneamente durante la polimerización: por un lado, la separación de fases de la cadena de polímero formado que se produce a través de la difusión en un medio con el aumento de la viscosidad y, por otro lado, la formación de las redes que restringen la difusión.

La morfología de los IPNs depende de varios factores como son la cinética de las reacciones, la dinámica de la separación de fases y la miscibilidad. Para tener en cuenta la relación entre la morfología y las condiciones en las cuales el proceso de separación entre las fases ocurre. Durante la polimerización de las redes, la compatibilidad de los polímeros es máxima, el tamaño de los dominios de fases es pequeño. Es decir, a mayor grado de interpenetración de las redes, menor es el tamaño de los dominios de fases y a menor grado de interpenetración de las redes, mayor es el tamaño de los dominios de fases.

La mayoría de los IPNs presentan dos fases. En el caso de los IPNs preparados secuencialmente la red número I tiende a hacer la fase continua mientras que la red número II forma la fase dispersa. En los IPNs simultáneamente formados la red que gelifique primero tiende a ser la fase continua.

La separación de fases de los IPNs son sistemas heterogéneos caracterizados por la presencia de dos fases de diversas composiciones, con la capa de transición entre los que se derivan de la separación incompleta. Es bien sabido que los habituales enlaces entrecruzados de polímeros también poseen estructura heterogénea debido al mecanismo de formación de gel.

Es muy importante caracterizar la composición química y molecular del IPN, así como su heterogeneidad, que está estrechamente relacionado con el grado de

separación de fases (grado de segregación). Estas características determinan las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los IPNs. La estructura química de los IPNs, está determinada por la composición química de los elementos constitutivos de las redes, y puede ser caracterizada por el grado de entrecruzamiento.

1.3.1 Inversión de fases.

La inversión de fases es un proceso por el cual la fase continua al inicio se convierte en la fase dispersa y la fase dispersa se convierte en la fase continua al final [12].

Se describe por la **ecuación 1**, mostrada a continuación [21]:

$$\frac{n_2}{n_1} \frac{V_1}{V_2} > 1 ; \text{ la fase 1 es continua} \quad (a)$$

$$\frac{n_2}{n_1} \frac{V_1}{V_2} = 1 ; \text{ doble fase continua} \quad (b)$$

$$\frac{n_2}{n_1} \frac{V_1}{V_2} < 1 ; \text{ la fase 2 es continua} \quad (c)$$

Donde los subíndices 1 y 2 representan las fases 1 y 2 respectivamente.

1.4 MODELOS MECÁNICOS [12].

Los modelos mecánicos son utilizados para describir la dinámica de las propiedades de los sistemas de dos fases. Los modelos que se utilizaron en este estudio son **Budiansky**, **Davies** y **Takayanagi**, donde las ecuaciones de los dos

últimos modelos, se acoplan a los modelos en serie y paralelo, los cuales se muestran a continuación [18].

El modelo en paralelo está dado por la **ecuación 2** [18]:

$$E' = (E'_1 * \varphi_1 + E'_2 * \varphi_2)$$

Donde E' es una propiedad mecánica del IPN, E₁ y E₂ son las propiedades mecánicas de los componentes 1 y 2 respectivamente; φ_1 y φ_2 son las composiciones de los componentes 1 y 2.

El modelo en serie está dado por la **ecuación 3** [18]:

$$\frac{1}{E'} = \left(\frac{\varphi_1}{E'_1} + \frac{\varphi_2}{E'_2} \right)$$

1.4.1 Modelo de Takayanagi [12].

Este modelo está desarrollado en dos fases para las mezclas de polímeros. Para este modelo las ecuaciones 4 y 5 muestran dos módulos mecánicos que describen las propiedades elásticas de los sistemas heterogéneos, como, el complejo del módulo de elasticidad (E*).

$$E_I^* = \left[\frac{\varphi}{\lambda E_A^* + (1 - \lambda) E_B^*} + \frac{1 - \varphi}{E_B^*} \right]^{-1} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$E_{II}^* = \lambda \left[\frac{\varphi}{E_A^*} + \frac{1 - \varphi}{E_B^*} \right]^{-1} + (1 - \lambda) E_B^* \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde E_A y E_B son los módulos de las dos fases, cuanto mayor es ϕ , el modelo se acerca más al acoplamiento común de los elementos en paralelo, y cuanto mayor es λ , más cercana es al modelo en serie.

El modelo de **Takayanagi** fue utilizado por Frisch y Klemperer [12] para describir las propiedades de los IPNs Poliuretano-Poliacrilato (PU/PA), donde PA es la matriz dispersa y PU es la matriz continua. Ellos calcularon los datos de acuerdo a la relación de PA/PU en proporción 70/30, tomaron como base $\lambda = 0,45$, $\phi = 0,667$ y para la relación de las redes 50/50, $\lambda = 0,88$ y $\phi = 0,785$.

Este tipo de modelo simple muestra los datos experimentales para el IPN y puede considerarse como evidencia de una débil interacción entre los elementos constitutivos de las redes.

Otra aplicación de este modelo, por ejemplo, para el IPN Acrílico anhídrido-Poliacrilato de uretano (AA-PUA), el modelo paralelo de **Takayanagi** corresponde al caso en el que el componente más rígido es continuo. Para el IPN (AA-PUA), los datos experimentales se asemejan con el modelo paralelo sobre la mayor parte del rango de concentración.

1.4.2 Modelo de Budiansky [12].

Este modelo es desarrollado para un intervalo intermedio de composiciones de los IPNs; las propiedades mecánicas se acoplan bien con la **ecuación 6** de este modelo, que tiene la forma [21]:

$$\left(\frac{\varphi_1}{1 + \epsilon * \left(\frac{E'_1}{E' - 1} \right)} + \frac{\varphi_2}{1 + \epsilon * \left(\frac{E'_2}{E' - 1} \right)} \right) = 1$$

Donde φ_1 y φ_2 son las composiciones del polímero rígido (PU) y el suave (PS), E_1 y E_2 son los módulos del polímero rígido (PU) y el suave (PS).

El modelo de **Budiansky** fue utilizado por Ramis y colaboradores [19] para estudiar la dinámica del sistema de fases del IPN Poliéster-Poliuretano (PE/PU). Se tomó una relación de PE/PU desde 0/100 hasta 100/0. Se utilizó este modelo para prever la inversión de fases en el rango intermedio de composición, demostrando que las composiciones que son ricas en un componente pueden mostrar una fase continua o dispersa y en el componente intermedio dos fases co-continuas.

1.4.3 Modelo de Davies [18].

Este modelo se asemeja a los sistemas de continuidad de doble fase (continuidad bifásica) y se describe por la **ecuación 7** [18]:

$$E^{1/5} = \varphi_1 * E^{1/5} + \varphi_2 * E^{1/5}$$

Donde φ_1 y φ_2 son las composiciones de la fase rígida (PU) y la suave (PS).

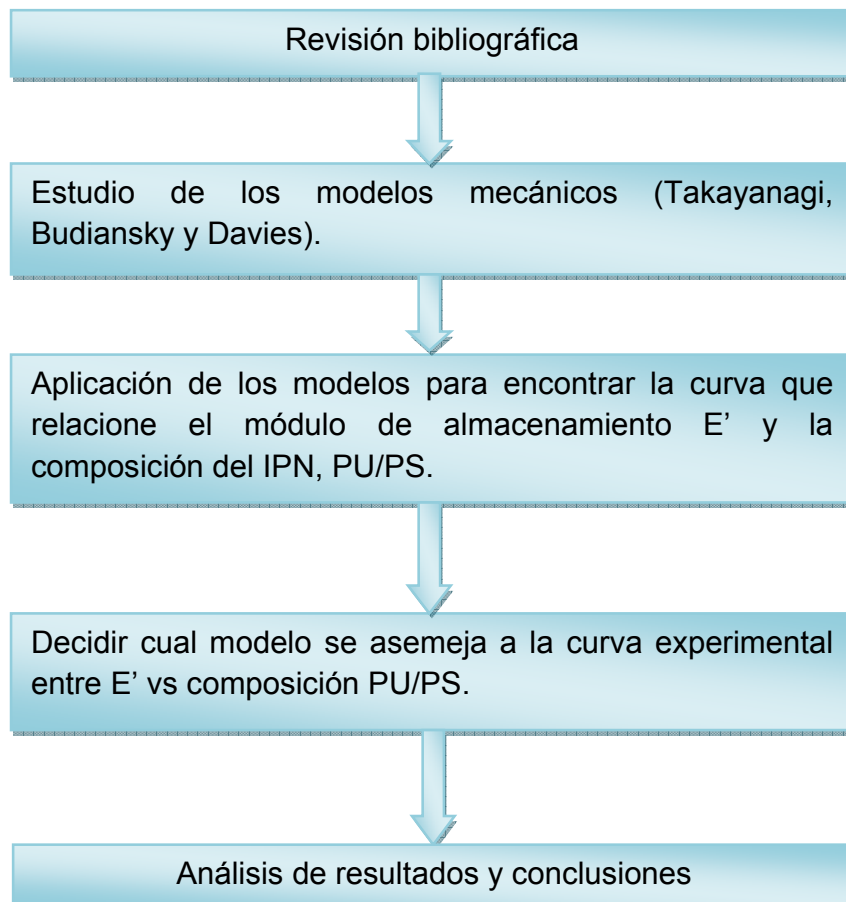
El modelo de **Davies** fue utilizado por Aji. P. Mathew y colaboradores [18] para estudiar la mecánica-dinámica del comportamiento del IPN, Caucho natural-Poliestireno (NR/PS), la fase de continuidad y la fase de inversión de este sistema

polimérico. Se evaluó una relación de NR/PS en proporción de 30/70, 50/50 y 70/30. El modelo de Davies lo compararon con otros modelos mecánicos, tales como: Halpin-Tsai, Kerner y Coran, [18] pero fue este el que se ajustó a los datos experimentales, mostrando una doble fase de continuidad para toda la composición del IPN.

2. METODOLOGÍA

Este capítulo describe los pasos realizados durante el estudio de la relación del módulo de almacenamiento E' en función de la composición del IPN (PU/PS), utilizando modelos mecánicos.

Figura 3. Metodología de estudio de la relación entre el módulo de almacenamiento E' y la composición del IPN, PU/PS.



Para resolver el modelo mecánico de **Takayanagi** se tuvo en cuenta que este se rige por dos modelos: uno en serie y el otro en paralelo. El modelo en paralelo corresponde al caso donde el componente más rígido (PS) es continuo y el modelo en serie corresponde al caso donde el componente más suave (PU) es continuo.

Para el estudio de este modelo se utilizó la ecuación 8 [18].

$$E' = \left(\frac{E'_1}{\varphi_1} + \frac{E'_2}{\varphi_2} \right)^{-1}$$

Teniendo en cuenta que este modelo está desarrollado en dos fases para mezclas de polímeros, para los IPNs, PU/PS [18].

El modelo de **Budiansky** utilizado se muestra en la ecuación 9 [12].

$$E' = \left(\frac{\varphi_1}{1 + \epsilon * \left(\frac{E'_1}{E' - 1} \right)} + \frac{\varphi_2}{1 + \epsilon * \left(\frac{E'_2}{E' - 1} \right)} \right)$$

El modelo de **Davies** utilizado se muestra en la ecuación 10 [18].

$$E' = (E'_1 * \varphi_1 + E'_2 * \varphi_2)$$

Los modelos de **Davies** y **Budiansky** predicen las propiedades de las composiciones y la fracción de volumen en la fase dispersa, suponiendo que es pequeña y que no hay interacciones entre los diferentes dominios de fase.

Para todos los modelos:

E' : módulo del IPN (MPa).

E'_1 : módulo del polímero rígido (poliestireno) (MPa).

E'_2 : módulo del polímero flexible o suave (poliuretano) (MPa).

φ_1 y φ_2 : Composición del polímero rígido y el suave, respectivamente.

V_p : Relación de Poisson.

ϵ : Radio de Poisson.

Para el modelo de **Budiansky** se calculó el radio de Poisson, mostrado en la **ecuación 11** [19].

$$\epsilon = \frac{2 * (4 - 5V_p)}{15 * (1 - V_p)}$$

La relación de Poisson para el IPN se calculó a partir de la **ecuación 12** [19].

$$V_p = (\varphi_1 * \epsilon_1 + \varphi_2 * \epsilon_2)$$

2.1 DATOS EXPERIMENTALES [20].

Para calcular los valores del módulo de almacenamiento para los diferentes modelos, se tuvieron en cuenta los datos de E' experimentales, los cuales se tomaron de la tesis doctoral [M. F. Valero].

La caracterización del IPN (PU/PS) fue realizada por [M. F. Valero], mediante pruebas de DMTA en la Universidad de Akron, en un equipo Rheometrics DMTAV, en modo Cantiléver. Se utilizó una frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0.1% y un programa de temperatura entre -100 °C y 170 °C, con una velocidad de

calentamiento de 5°C / minuto. Se empleó una purga de nitrógeno 60 ml/minuto y usó probetas rectangulares de 2cm*0.6cm*0.3cm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados derivados del estudio de la relación del módulo de almacenamiento E' entre el IPN, PU/PS a partir del aceite de higuera modificada, para los tres modelos descritos anteriormente.

En la **tabla 1** se muestran los datos referentes a la composición del IPN (PU/PS), relación de Poisson para el IPN y el radio de Poisson (ϵ) calculados a partir de las ecuaciones **12** y **13**, para encontrar el módulo de almacenamiento (E') para el modelo de **Budiansky**. El módulo de almacenamiento para el poliestireno E'_1 es de 9,41 MPa [20]. Para los homopolímeros se tomó la relación de Poisson de $\nu = 0.5$ para el poliuretano y $\nu = 0.35$ para el poliestireno [19].

Tabla 1. Datos del modelo de Budiansky.

Composición del IPN (PU/PS)	Relación de Poisson para el IPN (ν_p)	Radio de Poisson ϵ
100/0	0,50	0,40
90/10	0,48	0,40
80/20	0,47	0,41
70/30	0,45	0,42
60/40	0,44	0,42
50/50	0,42	0,43

Fuente: Autores del proyecto.

Teniendo en cuenta los datos de la **tabla 1** para el modelo **Budiansky**, en la **Tabla 2** se muestran los datos del módulo E' para la curva experimental en función de la composición para los IPNs poliuretano/poliestireno [20].

Tabla 2. Datos experimentales [20].

Composición del IPN	PU	PS	Módulo E' (MPa)
100/0	1	0	1,49
90/10	0,9	0,1	1,80
80/20	0,8	0,2	2,40
70/30	0,7	0,3	3,20
60/40	0,6	0,4	5,00
50/50	0,5	0,5	6,50

Fuente: [M. F. Valero].

En la **tabla 3** se muestran los datos calculados del módulo de almacenamiento E' para el IPN (PU/PS), y la composición del IPN en los modelos mecánicos.

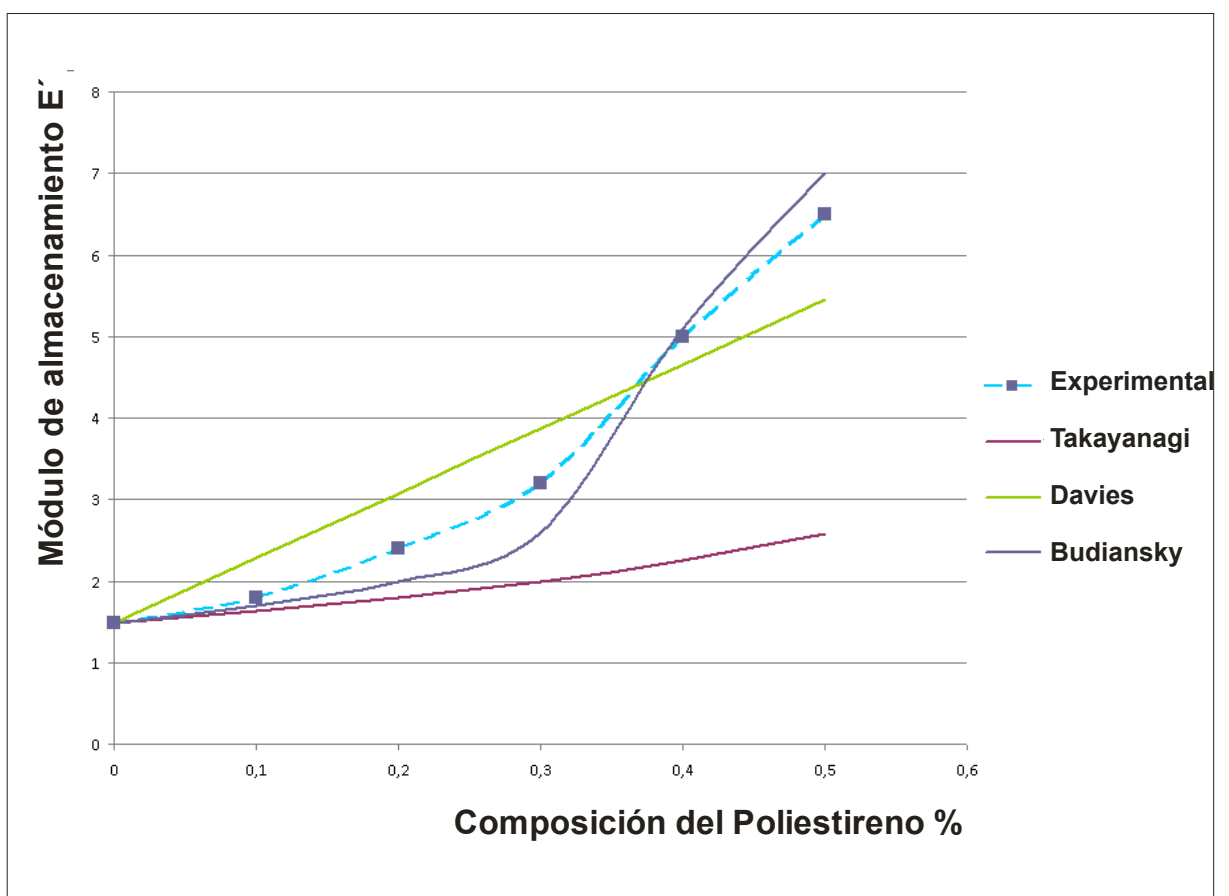
Tabla 3. Datos del módulo de almacenamiento E'.

IPN	Modelos		Takayanagi	Budiansky	Davies
	Composición del IPN	PU	PS	Módulo E' (MPa)	Módulo E' (MPa)
100/0	1	0	1,49	1,49	1,49
90/10	0,9	0,1	1,62	1,70	2,28
80/20	0,8	0,2	1,79	2,00	3,07
70/30	0,7	0,3	1,99	2,60	3,86
60/40	0,6	0,4	2,24	5,10	4,65
50/50	0,5	0,5	2,57	7,00	5,45

Fuente: Autores del proyecto.

Al estudiar los modelos mecánicos propuestos y mostrar los diferentes datos experimentales y calculados en su aplicación, ver tabla 1, 2 y 3, se asociaron a la curva obtenida a partir de la relación del módulo de almacenamiento E' versus la composición del IPN (PU/PS). Ver figura 4.

Figura 4. Módulo de almacenamiento E' experimental versus composición para los IPNs PU/PS comparado con los modelos módulo-composición.



Fuente: Autores del proyecto.

En la **Figura 4** se observa el módulo de almacenamiento E' experimental y las curvas obtenidas por los modelos anteriores en función de la composición del poliestireno. Se observa que a medida que aumenta el contenido de PS el módulo de almacenamiento E' aumenta, indicando un aumento en la rigidez debido a la incorporación del componente plástico (la fase de poliuretano es flexible mientras que la del poliestireno es rígida).

Los resultados experimentales indican que, para el sistema que se estudió, la inversión de fases ocurre entre un 20-30% de Poliestireno PS. Así mismo la curva experimental muestra un cambio de pendiente en la composición de PS (X_{PS}) del 0,25 cuando el módulo de almacenamiento E' es de 2,3 MPa.

El modelo de **Budiansky** predice que al producirse la inversión de fases hay un cambio de pendiente (E' , X_{PS}). Observando la curva de este modelo, presenta un cambio abrupto de pendiente aproximadamente en el punto correspondiente a $X_{PS}=0.3$. Para este modelo a composiciones bajas de PS hay una matriz continua de poliuretano PU dominante, subsecuentemente existen otras composiciones en la cual hay una fase de inversión con dos fases continuas. Finalmente a medida que se aumenta la composición de PS, el PS se vuelve la fase continua dominante.

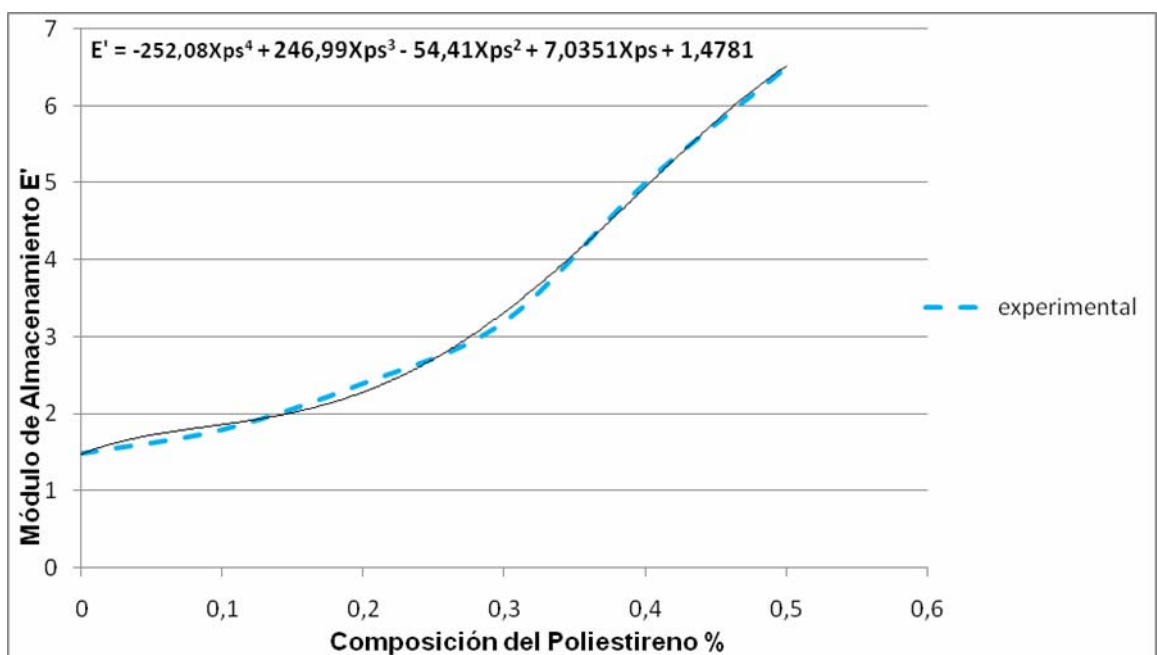
Estos cambios de pendiente, son asociados al fenómeno de inversión de fases, y no se presentan en los modelos de **Davies** y **Takayanagi**.

La curva descrita por el modelo de **Davies** y la experimental no concuerdan por su forma. Debido a que esta ecuación se ajusta principalmente al modelo en paralelo, por lo tanto durante toda la trayectoria, los componentes del IPN (PU/PS) presentan una doble fase continua.

La curva descrita por el modelo de **Takayanagi** y la experimental, no se involucran con una inversión de fases ni en un cambio en el módulo de almacenamiento E' , para este modelo los puntos de la curva sólo concuerdan cuando los componentes del IPN (PU/PS), están puros (100%), por lo tanto el poliuretano no sería la matriz dominante, pero si sería la fase continua a composiciones altas de poliestireno.

Dado que el ajuste del modelo de Budiansky no es alto, en la **Figura 5** se muestra la curva y la ecuación ajustada a la curva experimental a partir de una regresión no lineal, sin embargo esta ecuación polinómica de cuarto orden no es satisfactoria para describir el sistema del IPN (PU/PS).

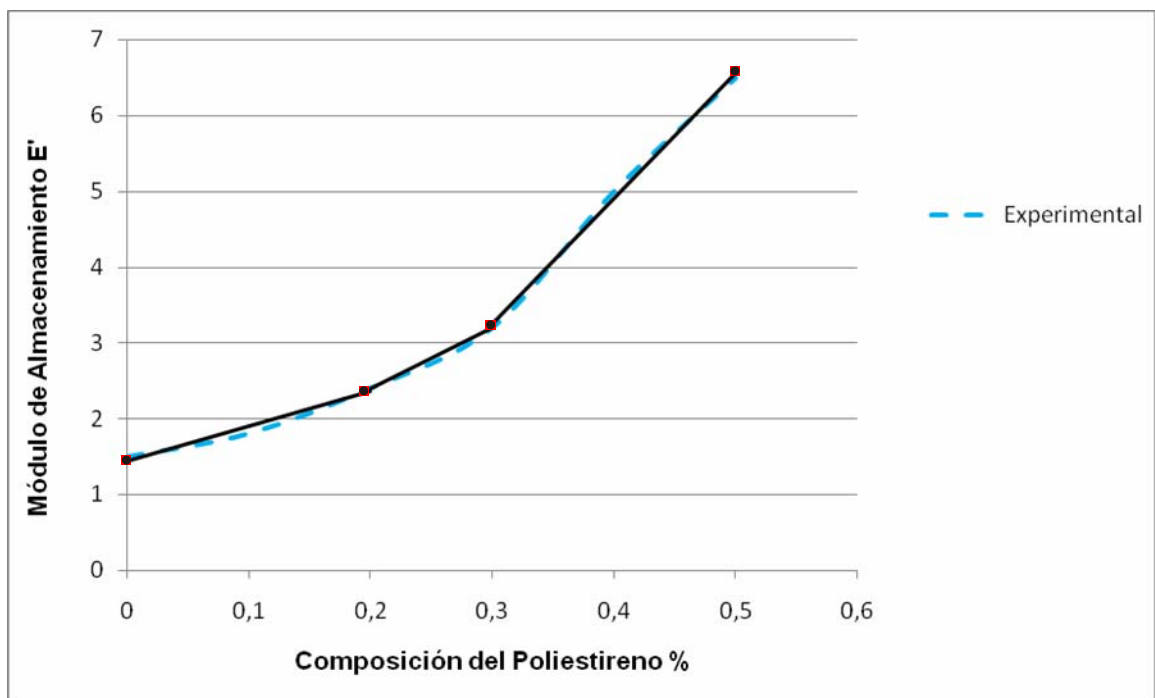
Figura 5. Curva experimental ajustada por regresión no lineal.



Fuente: Autores del Proyecto.

No obstante, para tener un mejor ajuste de la curva experimental se realizó una regresión lineal, dividiendo la curva en tres segmentos, obteniendo tres ecuaciones lineales para cada uno de ellos. **Ver figura 6.**

Figura 6. Curva experimental ajustada por regresión lineal.



Fuente: autores del proyecto.

Para el primer intervalo $0 \leq X_{ps} \leq 0,2$, la ecuación es: $E' = 4,55X_{ps} + 1,4417$, muestra que para este intervalo de composición, el módulo de almacenamiento E' es bajo, es decir, que está determinado por una morfología en la que la fase continua es el poliuretano PU.

En el intervalo superior $0,3 \leq X_{ps} \leq 0,5$, la ecuación es $E' = 8X_{ps} + 0,8$, donde el módulo de almacenamiento E' es alto, indicativo de una morfología en la que la fase continua es el poliestireno PS.

Para el intervalo intermedio $0,2 \leq X_{ps} \leq 0,3$, la ecuación es: $E' = 16,5X_{ps} - 1,7$, se presenta una inversión de fases, que corresponde a lo predicho por Budiansky.

Resultados que son consistentes con los obtenidos por Susheela Bai y colaboradores [11], quienes estudiaron IPNs (PU/PS) simultáneamente formados a partir del aceite de hígado de hígado, con diferentes relaciones PU/PS. El estudio reveló que la inversión de fases ocurría entre un 20 y 30% de poliestireno [11], además fueron validados por microscopía electrónica de barrido (SEM) por el Prof. Manuel F. Valero [20].

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN

- La inversión de fases para el IPN (PU/PS) se estudió por comparación del módulo de almacenamiento E' con los modelos teóricos. Sin embargo, el ajuste de los datos de la curva experimental con las de los modelos mecánicos no es satisfactorio en la mayoría de los sistemas. Se determinó que la ecuación de BUDIANSKY que involucra la inversión de fase en un rango de composiciones intermedias es la que mejor se aproxima, lo que indica que el fenómeno de inversión de fases ocurre en el intervalo medio de composiciones. No obstante al ajustar la curva experimental, se realizaron dos regresiones: una no lineal, donde la curva y la ecuación polinómica no son satisfactorias para describir el sistema, y la lineal donde la ecuación para el intervalo medio de composición fue la de mejor aproximación.
- Se recomienda profundizar en otros modelos mecánicos existentes en la literatura, para compararlos con los que se estudiaron en este proyecto y así obtener mejores resultados en el proceso de inversión de fases y en el estudio de la relación de almacenamiento E' y la composición del IPN (PU/PS).

BIBLIOGRAFÍA

1. ACHAYA, K.T. Chemical derivatives of castor oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 48, 758-763, Nov. **1971**.
2. DEVIA, N. MANSON, J.A. SPERLING, H. CONDE, A. Simultaneous Interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis. Journal of Applied Polymer Science, Vol.24, 559-582, **1979**.
3. DUARTE, Diana y VALDIVIESO, María. Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificada. Bucaramanga, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, **2004**.
4. MARTÍNEZ, María. RAMÍREZ, H Patricia. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polímetro simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificada y estireno. Bucaramanga, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, **2005**.
5. SAUNDERS, J. FRISCH, K. Polyurethanes. Chemistry and Technology. Parte I, Volume XVI, p. 49-53, **1964**.
6. SPERLING L. H y MISHRA V. The current status of interpenetrating polymer networks. Polymers for Advanced Technologies, Vol. 7, 197-208, **1998**.

7. Frisch H.L, K.C. Frisch, D. Klemperer, "Interpenetrating polymer networks: Chemical properties of crosslinked polymers", en *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*, S.S. Labana, ed., Academic Press, New York, **1977**.
8. Ngoc Buu Trân, Jean Vialle, Quang Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*, Vol. 38, #10, 2467, **1997**.
9. L. H Sperling y V. Mishra. The current Status of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for advanced technologies*, Volume 7, pp 197-208, **1998**.
10. Saunders J.H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. *Polyurethanes: chemistry and technology*. New York, Interscience 1259-1322, **1964**.
11. Susheela Bai, S.V. Khakhar, V.M. Nadkarni. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer*. Vol. 38, #17, 4319-4323. **1997**.
12. Y.S. Lipatov, T.T. Alekseeva. Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks. Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, *Adv Polym Sci*, 208: 1–227, **2007**.
13. Petrovic Zoran S, Ferguson James, Hudson Nick, Javni Ivan y Vranes Marija. The effect of hard segment structure on rheological properties of solutions of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*. Vo. 28, 637-642. **1992**.
14. Tran N. B y Q. T. Pham. Castor Oil-based polyurethanes. I: Structural characterization of castor oil-Nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*. Vol. 38 (10). 2467-2473. **1997**.

15. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials. *J. Polym. Sci. Macromolecules Rev.* Vol. 12 (1). 141-180. **1981**.
16. Youn Yeo-O. Structure-morphology-rheology relationships in thermoplastics polyurethanes. PhD Dissertation. University of Akron. **2004**.
17. Shanjun Gao. Lina Zhang. Qilin Huang. Effect on the synthesis route on the structure and properties of polyurethane/nitrokonjac glucomannan semi-interpenetrating polymer networks. *Journal Applied Polymer Science.* Vol. 90, 1948-1954. **2003**.
18. Aji P. Mathew, Gabriel Groeninckx, G. H. Michler, H. J. Radusch, Sabu Thomas. Viscoelastic Properties of Nanostructured Natural Rubber/ Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks .School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Priyadarshini Hills P.O., Kottayam, Kerala, India.
19. X. Ramis. A. Cadenato. J. M. Morancho. J. M. Salla. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behavior. *Polymer.* Vol. 42. pp. 9469-9479. **2001**.
20. Manuel F. Valero, Jorge E. Pulido, Alvaro Ramirez ,Zhengdong Cheng. Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane from Pentaerythritol–Modified Castor Oil and Polystyrene: Structure–Property Relationships. *J Am Oil Chem Soc* 86:383–392. **2009**.
21. Y. Nishiyama and L.H. Sperling. Ionomer / ionomer Thermoplastic IPNs based of poly(n- butyl acrylate) and polystyrene. Polymer Science and engineering program, Departament of chemical engineering.