

**ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE REDES
POLIMERICAS INTERPENETRADAS (IPNs) FORMADAS POR POLIURETANO
DE ACEITE DE RICINO MODIFICADO CON PENTAERITRITOL Y
POLIESTIRENO**

SAÚL PÉREZ BELTRÁN

SERGIO IVAN MARTINEZ ESLAVA

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

2010

**ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE REDES
POLIMERICAS INTERPENETRADAS (IPNs) FORMADAS POR POLIURETANO
DE ACEITE DE RICINO MODIFICADO CON PENTAERITRITOL Y
POLIESTIRENO**

SAÚL PÉREZ BELTRÁN

SERGIO IVAN MARTINEZ ESLAVA

**Trabajo presentado como requisito para
Optar al título de Ingeniero Químico**

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA
Ingeniero Químico PhD**

Codirector

**LUIS ENRIQUE FUENTES PEREA
Ingeniero Químico**

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

2010

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la escuela de Ingeniería Química por ofrecernos la oportunidad de una formación íntegra en el ámbito profesional y personal.

Al director PhD. Álvaro Ramírez García y al codirector ingeniero Luís Enrique Fuentes Peréa, por su colaboración y orientación durante el desarrollo de este proyecto.

A Wilson y Eduardo, auxiliares del laboratorio de procesos en la escuela de Ingeniería Química por su colaboración en el desarrollo de la fase experimental de este trabajo.

A Adolfo Hernández, técnico adscrito a la escuela de Química en la UIS por su valiosa y desinteresada colaboración en instantes cruciales del proyecto.

Al Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander por brindarnos bases sólidas que permitieron la correcta ejecución de este proyecto.

DEDICATORIA

Este trabajo está especialmente dedicado a mi papá Saúl Pérez Sánchez, mi mamá María Antonieta Beltrán y mi hermano Omar Javier Pérez, por brindarme con cariño y amor la oportunidad de integrar una familia sui generis, por dejarme crecer libre de cualquier atadura proveniente de la sociedad y sin imponer límite alguno a mi imaginación y desarrollo personal.

También está dedicado a algunos de mis mejores amigos de siempre, por tantos buenos momentos de felicidad, por aquellas entretenidas tardes de lectura y por su apoyo incondicional a lo largo de todos estos años.

Y finalmente a mi buen compañero Sergio Martínez, sin él gran parte de este trabajo no hubiese sido posible.

SAÚL

DEDICATORIA

A mi papá, mi mamá, mi hermana y a toda mi familia, quienes me acompañaron y me ofrecieron todo el apoyo necesario durante esta importante etapa de la vida.

A mi novia y amigos, quienes siempre me brindaron la ayuda y soporte cuando lo necesité.

Y a mi compañero de proyecto quien siempre estuvo dispuesto a trabajar y brindar lo mejor de sí.

SERGIO IVAN

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la morfología, las propiedades mecánicas y la relación entre ellas en redes poliméricas interpenetradas (IPNs) formadas por Poliuretano de aceite de ricino modificado con pentaeritritol y Poliestireno entrecruzado con Divinil Benceno

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un análisis detallado de las pruebas Térmicas Dinamomecánicas (DMTA) de los IPNs con el fin de estudiar la miscibilidad en función de la composición.
- Relacionar el módulo de almacenamiento con modelos módulo-composición.
- Calcular la densidad de entrecruzamiento a partir de los ensayos de hinchamientos en equilibrio y las pruebas mecánicas junto con la teoría de la elasticidad para encontrar una relación entre la densidad de entrecruzamiento y la composición para los IPNs sintetizados.
- Realizar un análisis cualitativo de la relación entre las propiedades morfológicas y mecánicas de los IPNs en función de la composición

CONTENIDO

	pág
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	7
3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	7
3.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	8
3.2.1 Modificación del aceite de Ricino con pentaeritritol.....	8
3.2.2 Síntesis de las IPNs tipo SIN a partir de aceite de Ricino modificado y Estireno.....	8
3.2.3 Análisis térmico Dinamomecánico (DMTA).....	9
3.2.4 Modelos mecánicos.....	10
3.2.4.1 Modelo de Takayanagi.....	11
3.2.4.2 Modelo de Davies.....	12
3.2.4.3 Modelo de Budiansky.....	13
3.2.5 Ensayos de hinchamiento en equilibrio.....	13
3.2.6 Tensión-Deformación.....	16
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	17
4.1 ANÁLISIS DE MISCIBILIDAD.....	17
4.2 AJUSTE DE LOS MODELOS MECÁNICOS.....	19
4.3 DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO.....	23
5. CONCLUSIONES.....	26
6. RECOMENDACIONES.....	27

BIBLIOGRAFIA..... 28

ANEXOS..... 34

LISTA DE FIGURAS

		pág
Figura 1.	Triglicérido del ácido ricinoleico.....	4
Figura 2.	Productos de la reacción de transesterificación del aceite de Ricino con pentaeritritol (porcentajes en masa).....	5
Figura 3.	Tan δ vs Temperatura para IPNs de Poliuretano-Poliestireno.....	17
Figura 4.	Temperaturas de relajación.....	18
Figura 5.	E' según modelo Budiansky.....	19
Figura 6.	Modelo de Budiansky, ecuación 14.....	20
Figura 7.	Ajuste experimental de modelo.....	21
Figura 8.	Elección Temperatura para evaluar los modelos mecánicos.....	21
Figura 9.	Modulo de almacenamiento vs composición para los modelos mecánicos.....	22
Figura 10.	Densidad de entrecruzamiento en función de la composición.....	23
Figura 11.	Elongación a ruptura vs composición.....	24
Figura 12.	Esfuerzo de ruptura vs composición en IPNs.....	24
Figura 13.	Tan (δ) vs composición a $T = 69.03^{\circ}\text{C}$	25

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Cantidad de reactivos y condiciones de reacción para la modificación del aceite de Ricino.....	8
Tabla 2. Cantidad de reactivos en la síntesis de la IPN80PU20PS.....	9
Tabla 3. Coeficientes del ajuste experimental del modelo de Budiansky según la ecuación 16.....	21
Tabla 4. Parámetros de solubilidad e interacción solvente polímero para cada red.....	23

ANEXOS

	pág
ANEXO A PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO CON PENTAERITRITOL. (POLIOL 1).....	34
ANEXO B SÍNTESIS DE LOS IPN'S TIPO SIN A PARTIR DE ESTIRENO Y ACEITE DE RICINO MODIFICADO.....	35
ANEXO C DEDUCCIÓN DEL MODELO DE BUDIANSKY.....	36
ANEXO D ENSAYOS DE HINCHAMIENTO EN EQUILIBRIO.....	38
ANEXO E RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN EN IPNs.....	40

RESUMEN

TITULO

ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE REDES POLIMERICAS INTERPENETRADAS (IPNs) FORMADAS POR POLIURETANO DE ACEITE DE RICINO MODIFICADO CON PENTAERITRITOL Y POLIESTIRENO

AUTORES:

SAÚL PÉREZ BELTRÁN
SERGIO IVAN MARTINEZ ESLAVA****

PALABRAS CLAVE:

IPNs, Aceite de Ricino, Poliuretano, Hinchamiento en equilibrio, DMTA, miscibilidad, densidad de entrecruzamiento, Inversión de fases.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se hace un estudio de la morfología y propiedades mecánicas en redes poliméricas interpenetradas (IPNs) de Poliuretano a partir de Isoforona Diisocianato y aceite de Ricino modificado (poliol 1) a una relación NCO/OH = 1 y Poliestireno entrecruzado con Divinil Benceno al 1.4% en peso de monómero usando peróxido de Benzoilo al 1% en peso como iniciador. El poliol 1 se obtuvo a partir de la reacción de transesterificación entre el aceite de ricino y el pentaeritritol usando óxido de plomo como catalizador.

Se emplearon pruebas Térmicas Dinamomecánicas (DMTA), ensayos de hinchamiento en equilibrio y pruebas de Tensión-Deformación en un amplio intervalo de composiciones, manteniendo constantes las condiciones de curado para todas las IPNs.

La información DMTA reveló que en el intervalo medio de composición hay pérdida de miscibilidad y que en los extremos esta es mayor, también se relacionó el módulo de almacenamiento con tres modelos modulo-composición: Davies, Takayanagi y Budiansky. Se redefinió el modelo de Budiansky según los datos experimentales lo que permitió estimar el punto de inversión de fases en el intervalo 0.75 a 0.85 en fracción másica de Poliuretano.

Con los ensayos de hinchamiento y las pruebas de tensión deformación se encontró que la densidad de entrecruzamiento varía en función de la composición y aumenta al incrementar la concentración de Poliestireno. Finalmente se demostró que existe una clara relación entre la elongación, el esfuerzo de ruptura y el factor de pérdida, indicando que en el intervalo de composición en donde se presenta la inversión de fases las propiedades mecánicas de las IPNs superan las de las redes poliméricas puras.

** Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, PhD. Alvaro Ramirez García. Codirector Luis Enrique Fuentes

ABSTRACT

TITLE

INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS BASED ON POLYOL MODIFIED CASTOR OIL POLYURETHANE AND POLYSTYRENE: STUDY OF MORFOLOGY AND MECHANICALS PROPERTIES

AUTHORS:

SAÚL PÉREZ BELTRÁN**
SERGIO IVAN MARTINEZ ESLAVA**

KEYWORDS

Castor oil, Polyurethane, swelling equilibrium experiments, DMTA, miscibility, crosslinking density, phase inversion.

ABSTRACT

The morphology and mechanicals properties in a series of interpenetrating polymer networks based on Polystyrene crosslinked with 1.4% Divinil Benzene and 1% Benzoyl Peroxide like initiator and Poliurethane based on castor oil modified (poliol 1) and Isophorone Diisocyanate (NCO/OH = 1) are studied. The Poliol 1 is produced from transesterification reaction between castor oil and Pentaeritrytol using PbO like catalyst.

Dynamical Mechanical Thermal Analysis, swelling equilibrium experiment and Tensile Properties was performed in a composition range, the curing conditions of every IPNs was constant.

The Dynamic Mechanics data revealed low miscibility in intermediate compositions but high miscibility in extremes. The storage modulus was related to the Davies, Takayanagi and Budiansky modulus-composition models. The Budiansky model was redefined according to experimental data, this enable us to estimating the phase inversion between 0.75 to 0.85 mass fraction polyurethane.

The swelling equilibrium data and tensile properties testing revealed that crosslinking density is function of composition and increase when increase Polystyrene concentration. Finally, the relation between rupture elongation and stress and loss factor was demonstrated, this indicated that in phase inversion composition the mechanical properties of IPNs are maxima.

*Degree Project

** Faculty of Physical - Chemistry. Chemical Engineering. PhD. Álvaro Ramírez García.
Co director Luis Enrique Fuentes

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la ciencia de polímeros ha estado enfocada en dos aspectos fundamentales, la búsqueda de nuevos materiales poliméricos con mejores propiedades y además el uso de fuentes renovables como materia prima para síntesis de los mismos. En este contexto se destacan las redes poliméricas interpenetradas (IPNs) sintetizadas a partir de aceite de Ricino.

Un IPN es una mezcla polimérica especial que se caracteriza por la presencia de dos o más redes fuertemente enredadas solamente por coacciones topológicas [1,2], y que en el caso ideal muestran una homogeneidad morfológica isotrópica sin enlaces covalentes y sólo con enredamientos físicos producidos por una parcial o total interpenetración entre las diferentes redes [3,4]. Como fuente renovable para la síntesis de estos materiales se ha utilizado como materia prima el aceite de ricino el cual es un triglicérido de ácidos grasos que contiene ácido ricinoleico como mayor constituyente [5]. El grupo hidroxilo localizado en las distintas cadenas lo convierte en un monómero polifuncional para la obtención de Poliuretanos entrecruzados en presencia de isocianatos. En los últimos años se ha investigado sobre la síntesis, morfología y propiedades de IPNs formadas por poliuretano de aceite de ricino y otros componentes [6], sin embargo, pocos estudios se han realizado sobre IPNs de poliuretano de aceite de Ricino modificado [7,8].

Con la finalidad de fortalecer el desarrollo de la industria de estos materiales el grupo de polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha dirigido trabajos enfocados a la síntesis de Poliuretanos e IPNs a partir de aceite de ricino modificado por diferentes vías de transesterificación con alcoholes polihidroxílicos, almidón de yuca, almidón de yuca glucoxilado y glicerina, estas modificaciones permitieron incrementar el índice de hidroxilo, y así obtener materiales con mayor

densidad de entrecruzamiento, por lo tanto diferente morfología, y diferentes propiedades mecánicas [5, 9, 10, 11].

Con el ánimo de contribuir en las investigaciones realizadas hasta ahora en este grupo, el presente trabajo se ha enfocado en estudiar la morfología, propiedades mecánicas y la posible relación entre estas en IPNs sintetizadas por Poliuretano de aceite de ricino modificado con pentaeritritol y Poliestireno entrecruzado con Divinil Benceno.

Para lograr este objetivo se realizaron y analizaron pruebas Térmicas Dinamomecánicas (DMTA), ensayos de hinchamiento en equilibrio y pruebas de Tensión-Deformación en un amplio intervalo de composición, estas permitieron analizar por separado fenómenos que afectan la morfología y por ende el comportamiento físico mecánico de los IPNs tales como: dispersión y dominio de fases, compatibilidad de los componentes puros (miscibilidad de los componentes del IPN) y la estructura de los polímeros que conforman la red que está relacionada con la densidad de entrecruzamiento, encontrándose cualitativamente una relación de correspondencia entre el grado de miscibilidad o separación de fases y las propiedades mecánicas en el IPN.

2. MARCO TEÓRICO

Han transcurrido varias décadas desde que autores como Y.S Lipatov, L.M Sergeeva y L. Sperling publicaron los primeros trabajos relacionados con Redes Poliméricas Interpenetradas (IPNs) [8,12,13], desde entonces el interés en este tipo de materiales ha sido continuo y creciente, ya que poseen varias características interesantes en comparación con las mezclas poliméricas normales [8,9,10,11,13], encontrándose buena cantidad de trabajos que estudian aspectos relacionados con la síntesis, propiedades y en especial aplicaciones en el campo industrial [12,14,15,16,17,18].

Por definición, un IPN es una mezcla de dos o más polímeros entrecruzados, en el que por lo menos uno ha sido sintetizado en presencia del otro y cuyas propiedades cambian en función de la composición [13]. Según el método de síntesis, los IPNs pueden clasificarse en dos grupos; los **IPNs secuenciales (SIPNs)** son obtenidos por hinchamiento de una red polimérica 1 con una mezcla de monómeros 2, la cual es polimerizada *in situ* [19,20,21]; los **IPNs simultáneos (SIN)** se obtienen por la mezcla de todos los monómeros o prepolímeros y agentes de curado al mismo tiempo, antes de que uno u otro polímero se forme, los monómeros, agentes entrecruzantes y activadores de ambas redes se mezclan y se polimerizan simultáneamente [19,22,23].

Las primeras discusiones en IPNs estaban orientadas a sistemas formados a partir de polímeros derivados del petróleo, tales como Poliuretano-Polimetilmetracrilato [24], Poliuretano-Poliestireno [25], entre otros. Sin embargo, en años recientes y debido a la necesidad de reducir la dependencia de los recursos no renovables, se han visto trabajos relacionados con IPNs cuyas redes poliméricas son de origen vegetal, como el Poliuretano de aceite de ricino¹. El aceite de ricino es un triglicérido de ácidos grasos que contiene ácido ricinoleico como mayor

constituyente (90%) y triglicéridos de los ácidos linoleico, oleico, palmítico, esteárico, 9,10-dihidroxiesteárico, eicosanoico y linolénico [10]. La estructura básica del aceite de ricino es (Figura 1):

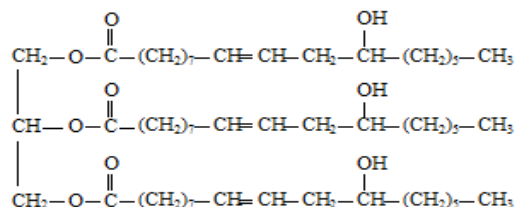


Figura 1: Triglicérido del ácido ricinoleico

Los grupos hidroxilo localizados en cadenas pendientes diferentes hacen de la molécula de aceite de ricino un monómero polifuncional para la obtención de poliuretanos entrecruzados en presencia de di-isocianatos. Las cadenas largas de ácidos grasos imparten flexibilidad y resistencia a la hidrólisis, el doble enlace ofrece oportunidades adicionales de reacción por injerto. Obsérvese que en relación a la complejidad de la molécula el número de hidroxilos es relativamente bajo, por consiguiente las redes de poliuretano tendrán un relativo bajo grado de entrecruzamiento, los segmentos de cadena entre puntos de entrecruzamiento serán largos y la misma extensión de los brazos de la molécula del aceite de ricino podrá servir de interferencia para la reacción de los grupos hidroxilo e isocianato [9, 10]. De lo anterior se puede esperar lo que experimentalmente ha sido observado: un material con bajo módulo de resistencia mecánica y baja energía de ruptura [9].

Es por esta razón que el grupo de Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha dirigido trabajos encaminados a modificar y aumentar el índice de hidroxilo en el aceite de Ricino con diversos alcoholes polihidroxílicos, almidón de yuca, almidón de yuca glucoxilado y glicerina [5,9,10] lo que ha permitido obtener redes de poliuretano con diferente morfología, mejores propiedades mecánicas y mayor densidad de entrecruzamiento [9,11].

En el presente trabajo se sintetizó el IPN de Poliuretano (PU) en base a aceite de ricino modificado e Isoforona Diisocianato y Poliéstireno (PS) entrecruzado con Divinil Benceno. La modificación del aceite se realizó mediante reacción de transesterificación con Pentaeritritol en presencia de Oxido de plomo (Anexo A), obteniendo un poliol con índice de hidroxilo igual a 236.28 [9] cuya composición mostrada en la Figura 2 ha sido determinada experimentalmente en trabajos anteriores mediante pruebas de espectroscopia MALDI TOF MS [10].

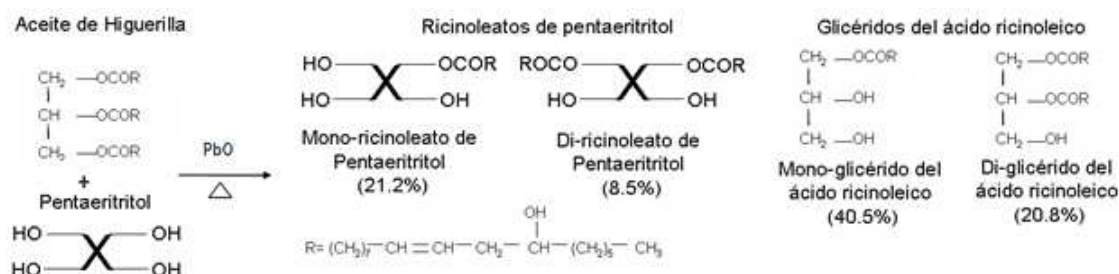


Figura 2: Productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuierilla con pentaeritritol (porcentajes en masa)

Una vez sintetizados estos IPNs es necesario comprender el comportamiento morfológico de los mismos al variar la concentración de cada red, una revisión en la literatura muestra que autores como K. Prashanta y colaboradores [7] realizaron un estudio sobre la síntesis química, propiedades mecánicas y térmicas del IPN formado por poliuretano de aceite de ricino modificado con glicerol y Poli (2-hidroxilmetilmetacrilato), ellos demostraron que el comportamiento macroscópico de los IPNs está influenciado por la estructura molecular la cual está estrechamente relacionada con el grado de separación de fases y la composición, otros autores como Hourston [16] también encontraron que al analizar un IPN en todo el intervalo de composición se presenta el fenómeno de inversión de fases, proceso en 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], experimentalmente este fenómeno se ha asociado a la composición a la cual los IPNs presentan mayor

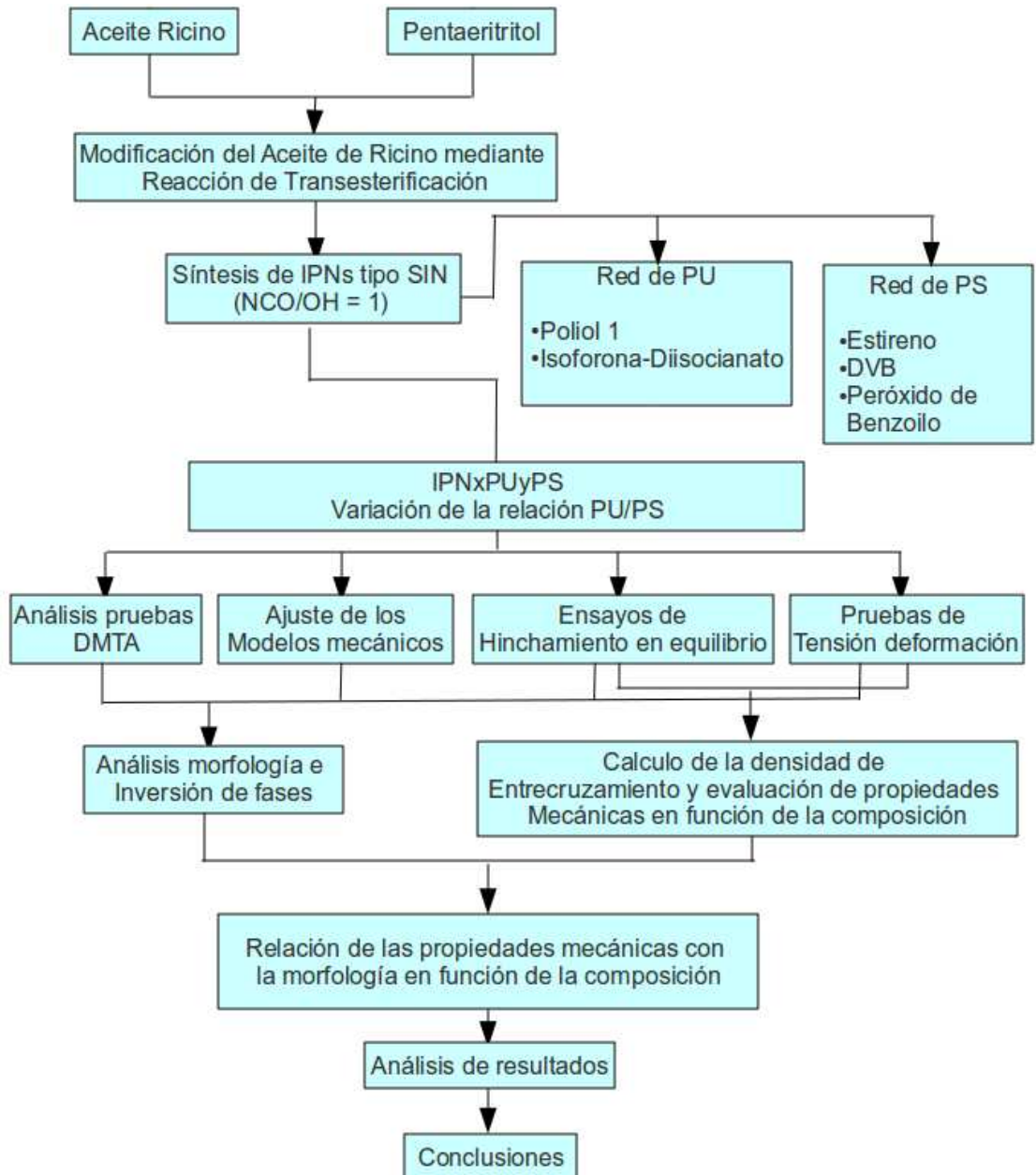
capacidad para absorber energía mostrando un máximo en las propiedades mecánicas, indicando un alto grado de interpenetración y miscibilidad [14,15].

El motivo del presente trabajo es estudiar la morfología, las propiedades mecánicas y la posible relación entre estas en el IPN en estudio. Los parámetros empleados para entender este comportamiento son la miscibilidad entre las redes y la densidad de entrecruzamiento; para lo cual se realizaron pruebas Térmicas Dinamomecánicas (DMTA), experimentos de hinchamiento en equilibrio y pruebas de Tensión-Deformación. Con las pruebas DMTA se pretende entender la estructura molecular del material (morfología, miscibilidad, entre otras) a partir de mediciones macroscópicas [11], la principal ventaja de la técnica radica en la simplicidad de su uso y rápida interpretación de resultados. En estas pruebas se mide la deformación en el material debido a la aplicación de un régimen de carga sinusoidal a frecuencia conocida en un intervalo de temperatura apreciable, lo que deriva en una medida de la rigidez que permite obtener la temperatura de transición vítrea y los módulos de almacenamiento y de pérdida [10, 11]. La información experimental del módulo de almacenamiento se comparó con algunos modelos teóricos que describen la dinámica de las propiedades mecánicas en materiales compuestos [12,14,16]; en el presente estudio se empleó el modelo de Takayanagi [26], el modelo de Davies [12] y el modelo de Budiansky [27].

Los experimentos de hinchamiento en equilibrio y las pruebas de tensión-deformación junto con la teoría de la elasticidad [15] se emplearon para estimar la densidad de entrecruzamiento con el fin de comparar los resultados obtenidos y comprobar experimentalmente que en las IPNs estudiadas la densidad de entrecruzamiento varía en función de la composición; de las pruebas de tensión-deformación también se estudió la variación en las propiedades mecánicas para encontrar alguna relación con el grado de miscibilidad en las IPNs, relajaciones moleculares y energía de disipación en el material [14].

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Desarrollo Experimental



3.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1 Modificación del aceite de ricino con pentaeritritol

La modificación del aceite de ricino con Pentaeritritol mediante reacción de transesterificación usando como catalizador óxido de Plomo (PbO) al 0,05% en peso de aceite permitió obtener el polirol denominado Polirol 1, la descripción detallada del procedimiento se evidencia en el anexo A. Las condiciones de reacción y cantidad necesaria de reactivos se resumen en la Tabla 1:

Tabla 1: Cantidad de reactivos y condiciones de reacción para la modificación del aceite de Ricino

Aceite Higuierilla [g]	Pentaeritritol [g]	Catalizador PbO [g]	Tiempo de reacción [h]	T de reacción [°C]
200	5,285	0,1	2	210

3.2.2 Síntesis de los IPNs tipo SIN a partir de Estireno y aceite de Higuierilla modificado

Con el fin de evitar pérdida de estireno por evaporación en la red de poliestireno (PS), el monómero estireno, el agente entrecruzante Divinil Benceno (DVB) al 1,4% en peso de monómero y el iniciador Peróxido de Benzoilo (POB) al 1% en peso de monómero se sometieron a un proceso de prepolimerización en un tubo de ensayo, el producto de la prepolimerización se agregó a un reactor de 250 ml junto con el Polirol 1 y la Isoforona Diisocianato a una relación estequiométrica NCO/OH = 1 y se sometió a agitación fuerte por dos minutos, luego se polimerizó durante 50 min a T = 50°C hasta alcanzar el punto de gelificación, momento en el cual se aplicó alto vacío y se vertió en un molde rectangular de 24x9 cm y 3 mm de altura, polimerizando en una segunda etapa a T = 90°C durante 24 h (ver

anexo B).

La nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras es IPNXPUYPS, en donde $X+Y = 100$, X indica la masa de polioliol 1 y Y la masa de monómeros de estireno, los IPNs sintetizados son $X/Y = 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80$; por ejemplo para la IPN80PU20PS:

Tabla 2: Cantidad de reactivos en la síntesis de la IPN80PU20PS

Poliol 1 [g]	80,0000	Estireno	20,0000
Isoforona (NCO/OH = 1) [g]	37,0567	DVB (1,4% peso)	0,2800
---	---	POB (1% peso)	0,2000

3.2.3 Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA)

La razón del módulo de pérdida E'' [MPa] sobre el módulo de almacenamiento E' [MPa] se define como el factor de amortiguamiento y permite obtener información relacionada a la energía que un material puede absorber, parámetro que se expresa en términos de la tangente del ángulo de fase o factor de pérdida:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad [\text{MPa}/\text{MPa}] \quad \text{Ec. 1}$$

En donde $\tan(\delta)$ es el factor de pérdida. En la curva de $\tan(\delta)$ vs temperatura el pico se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica, fenómeno que a bajas frecuencias ocurre en las proximidades de la temperatura de transición vítrea del material [10].

Las mediciones de temperatura de transición vítrea permiten analizar entre otras

propiedades, el grado de interpenetración en mezclas de polímeros, de esta forma, en la curva de $\tan(\delta)$ vs temperatura, un pico estrecho indica un alto grado de miscibilidad, mientras que dos transiciones (picos) claramente separadas y con un valor bajo de $\tan(\delta)$ en el intermedio indica una gran separación de fases. La situación intermedia, representada por una única y amplia transición es común para IPNs semi-miscibles, dos picos de $\tan(\delta)$ de la misma altura puede indicar la presencia de dos fases continuas [14].

Para todas las composiciones se realizaron pruebas DMTA en la Universidad Estatal de Campinas en Brasil, utilizando un equipo DMA 242c simple Horders marca Netzsch. La geometría de las muestras fue rectangular, las dimensiones en promedio eran 35.0x9.0x3.60 mm, se trabajó una frecuencia de 1,0 Hz en el intervalo de temperaturas entre -100°C a 150°C a una velocidad de calentamiento igual a 5°C/min, midiendo el módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y $\tan(\delta)$.

Para evaluar la posible miscibilidad entre las redes de la IPNs, se usó la ecuación empírica de Fox [16]:

$$1/T_{g\ IPN} = w_{PU}/T_{g\ PU} + w_{PS}/T_{g\ PS} \quad [1/^\circ\text{C}] \quad \text{Ec. 2}$$

En donde w_{PU} , $T_{g\ PU}$ y w_{PS} , $T_{g\ PS}$ son las fracciones en peso y la temperatura de transición de la fase de Poliuretano y Poliestireno respectivamente

3.2.4 Modelos Mecánicos

Con estos modelos se pretende predecir la dinámica de las propiedades mecánicas en las IPNs a partir de la relación de módulo-composición a

temperatura constante [14], la mayoría de ellos asumen adhesión perfecta entre fases homogéneas e isotrópica; se debe tomar en cuenta que al ajustar la información experimental proveniente de pruebas térmicas dinámico mecánicas con los modelos mecánicos modulo-composición, se obtienen resultados contradictorios si no se tiene en cuenta el efecto de la temperatura y la frecuencia usada durante la prueba, pues en experimentos dinámicos la frecuencia es equivalente a la temperatura [17]. Para eliminar este efecto, se buscó una temperatura de trabajo en función de los siguientes criterios [14]:

- Sobre la curva de modulo de almacenamiento vs temperatura, se estima la temperatura sobre el punto de inflexión para cada homopolímero, luego se promedian las dos temperaturas
- Cada homopolímero debe tener aproximadamente mismo de valor sobre la curva de $\tan \delta$ a la temperatura promediada

3.2.4.1 Modelo de Takayanagi

El modelo de Takayanagi fue utilizado por Frisch y Klempner [26] para describir las propiedades de los IPNs Poliuretano-Poliacrilato (PU/PA), donde PA era la matriz dispersa y PU era la matriz continua [12], únicamente puede ser aplicado en mezclas poliméricas con una morfología tipo sea-island bien definida, en donde la fase dispersa se segrega en dominios esféricos embebidos en la fase continua [12]. El módulo del modelo de Takayanagi es expresado de la siguiente forma:

$$E'_{IPN} = (1 - \lambda) * E'_{pu} + \lambda * \left(\frac{a * c + b * d}{e} \right) \quad [MPa] \quad Ec. 3$$

En donde:

$$\begin{aligned} a &= E'_{pu} * E'_{ps} - E''_{pu} * E''_2 & b &= E''_{pu} * E'_{ps} + E'_{pu} * E''_{ps} \\ c &= E'_{pu} * \phi + E'_{ps} * (1 - \phi) & d &= E''_{pu} * \phi + E''_{ps} * (1 - \phi) \end{aligned}$$

$$e = (E'_{pu} * \phi + E'_{ps} * (1 - \phi))^2 + (E''_{pu} * \phi + E''_{ps} * (1 - \phi))^2$$

Los subíndices pu y ps representan respectivamente la fase de poliuretano continua y la fase de poliestireno dispersa, E'_{IPN} representa el módulo de almacenamiento para el IPN, los parámetros λ y ϕ representan el estado de mezcla [16]. El valor de estos dos últimos parámetros se obtienen a partir de las ecuaciones de Kerner, asumiendo que la fase dispersa está compuesta de partículas, que hay perfecta adhesión entre las dos fases y definiendo V_{ps} como la fracción volumétrica de la fase de poliestireno dispersa:

$$\lambda = \frac{5 * V_{ps}}{3 + 2 * V_{ps}} \quad \phi = \frac{3 + 2 * V_{ps}}{5}$$

3.2.4.2 Modelo de Davies

El modelo de Davies fue utilizado por Aji. P. Mathew y colaboradores [28] para estudiar la mecánica-dinámica del comportamiento del IPN, Caucho natural-Poliestireno (NR/PS). El modelo fue diseñado para sistemas en los que ambos componentes se presentan como fases continuas [12]:

$$G_{IPN}^{1/3} = V_{pu} * G_{pu}^{1/3} + V_{ps} * G_{ps}^{1/3} \quad \text{Ec. 4}$$

En donde V_{pu} y V_{ps} representan las fracciones volumétricas de cada fase, G_{IPN} el módulo de corte del IPN, G_{pu} y G_{ps} los módulos de corte de cada fase. El módulo de corte se relaciona con el modulo en tensión E mediante la expresión [29]: $E_{IPN} = 2 * G_{IPN} * (1 - \nu_{IPN})$, en donde ν_{IPN} es la relación de Poisson del IPN, que se calculó empleando una regla de mezcla lineal a partir de cada una de las redes,

tomando $v_{pu} = 0.5$ para la red de Poliuretano y $v_{ps} = 0.35$ para la red de Poliestereno [18]:

$$v_{IPN} = V_{pu} * v_{pu} + V_{ps} * v_{ps} \quad Ec. 5$$

3.2.4.3 Modelo de Budiansky

El modelo de Budiansky fue utilizado por Ramis y colaboradores [15] para estudiar la dinámica del sistema de fases del IPN Poliéster-Poliuretano (PE/PU). En diversos estudios [14,16] el cambio de concavidad en la curva generada por el modelo en el intervalo medio de composición se ha asociado al punto de inversión de fases. El modelo está diseñado para materiales multifásicos compuestos por una mezcla coherente de varios materiales elásticos e isotrópicos asumiendo que el material consiste de granos irregulares y contiguos de los compuestos constituyentes, en donde la forma de los granos no se desvía mucho de la esférica, por lo tanto las formas filamentosas y de platos planos quedan explícitamente excluidas. El tamaño de los granos no necesariamente debe ser uniforme, sin embargo, a gran escala la distribución de tamaños debe ser uniforme [27] (anexo C). El modelo supone que la energía elástica de deformación para el material como un todo es igual a la energía elástica estimada a partir de la contribución de cada una de las fases calculada en términos del modulo de corte de cada red polimérica.

$$\frac{V_{pu}}{1 + \beta^* * \left(\frac{G_{pu}}{G_{IPN}} - 1\right)} + \frac{V_{ps}}{1 + \beta^* * \left(\frac{G_{ps}}{G_{IPN}} - 1\right)} = 1 \quad Ec. 6$$

En donde:

$$\beta^* = \frac{2(4 - 5v_{IPN})}{15(1 - v_{IPN})} \quad Ec. 7$$

3.2.5 Ensayos de hinchamiento en equilibrio

La densidad de entrecruzamiento se define en términos de la masa molecular promedio entre entrecruzamientos M_c , o la densidad de moles de entrecruzamiento por unidad de volumen ν_e [30]. Para analizar cualitativamente la densidad de entrecruzamiento en las IPNs sintetizadas, se realizaron pruebas de resistencia al ataque químico usando acetona como solvente, elección que se debe a observaciones realizadas en trabajos previos [9, 10]. La prueba se realizó según la norma ASTM D 543–06, se tomaron muestras cilíndricas de los IPNs sintetizados cuyas dimensiones en promedio son de 19.15 ± 0.05 mm de diámetro y 1.93 ± 0.05 mm (anexo D), las muestras se sumergieron en el solvente por un periodo de 7 días, tiempo suficiente para alcanzar el hinchamiento en equilibrio y durante el cual registraron posibles cambios cada 24 horas.

La termodinámica de la red polimérica hinchada se describe usando el modelo de Flory-Rehner, en el equilibrio la estructura entrecruzada es insoluble mientras que la no entrecruzada puede disolverse [30]. Durante el proceso de hinchamiento el cambio total en energía libre del sistema es una combinación de la energía libre de mezclado (proceso de disolución) y la energía libre elástica que impide el rompimiento de la red, alcanzado el equilibrio el cambio total en la energía libre del sistema se desvanece y los dos términos son aditivos y separables [30]:

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{\text{mezclado}} + \Delta G_{\text{elastica}} = 0 [J]$$

Dependiendo de la descripción específica de cada término (la teoría y sus limitaciones) se obtienen distintas ecuaciones que describen el fenómeno anterior, una de las más conocidas la ecuación de Flory-Rehner [10]:

$$\frac{v_c}{V_0} = \frac{-2 [v + \chi_{\text{solvente-polímero}} v^2 + \ln(1 - v)]}{V_1 [2 v^{\frac{1}{3}} - v]} \quad [\text{mol/cm}^3] \quad \text{Ec. 9}$$

En donde:

V_0 = Volumen del polímero sin hinchar (seco) [cm³]

V = Volumen del polímero hinchado en el punto de equilibrio [cm³]

$v = \frac{V_0}{V}$, relación de volúmenes [adimensional]

V_{solvente} = Volumen molar del solvente [cm³]

$\chi_{\text{solvente-polímero}}$ = Parámetro de interacción Solvente-polímero [adimensional]

v_c = Número efectivo de cadenas entrecruzadas [adimensional]

$\frac{v_c}{V_0}$ = densidad de moles de entrecruzamiento por unidad de volumen [mol/cm³]

El parámetro $\chi_{\text{solvente-polímero}}$ se calcula mediante la siguiente expresión [11]:

$$\chi_{\text{solvente-polímero}} = 0.34 + \frac{V_{\text{solvente}}}{R * T} * (\delta_{\text{solvente}} - \delta_{\text{polímero}})^2 \quad \text{Ec. 10}$$

En donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura, δ_{solvente} y $\delta_{\text{polímero}}$ son los parámetros de solubilidad del solvente y polímero a una temperatura absoluta de 298 K respectivamente, estas dos últimas cantidades permiten correlacionar y predecir las propiedades cohesivas y adhesivas de los materiales a partir únicamente de las características de los componentes, $\delta_{\text{polímero}}$ se estimó a partir del método de contribución de grupos mediante la siguiente expresión[11]:

$$\delta_{\text{polímero}} = \rho * \frac{\sum_i F_i}{M} \quad [\text{MPa}^{\frac{1}{2}}] \quad \text{Ec. 11}$$

En donde M es la masa molar del polímero, ρ es la densidad del polímero, y F_i es la constante de atracción molar para cada grupo químico en la estructura molecular del polímero, los valores de esta constante han sido determinados por Hoy [31], Konstam y Feairlieller [32] y Van krevelen [33]. El parámetro de interacción solvente polímero para la IPN se calcula a partir de la siguiente regla de mezcla propuesta en el presente trabajo:

$$\chi_{IPN-acetona} = x_{pu} * \chi_{acetona-PU} + (1 - x_{pu}) * \chi_{acetona-PS} \quad Ec. 12$$

3.2.6 Tensión-Deformación

Las pruebas se realizaron según la norma ASTM D 638-08 en la Universidad Industrial de Santander usando la máquina universal de ensayos Trinius Oslen de capacidad 25 kN, con celda de carga de 500 N y mordaza plana. La velocidad de deformación fue de 2,5 cm/min a una temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$, empleando muestras rectangulares cuyas dimensiones en promedio fueron 40x6.5x3 mm (Anexo E). Mediante la teoría de la elasticidad se determinó la densidad de entrecruzamiento usando el modulo de Young [34] y la siguiente ecuación [12]:

$$E_r = \varphi * v_e * R * T \text{ [MPa]} \quad Ec. 13$$

En donde E_r es el módulo elástico de equilibrio, φ es el factor frontal y se toma igual a 1 [14], R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y v_e es la densidad de entrecruzamiento [35].

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Análisis de Miscibilidad

En la Figura 3 se observan las curvas de $\tan(\delta)$ vs temperatura para cada IPN, en ellas se puede ver la formación definida de dos picos en el rango medio de composiciones (IPN40PU60PS, IPN50PU50PS, IPN60PU40PS) lo cual indica pérdida de miscibilidad [14,16]. El IPN80PU20PS muestra un pico único dominante en las proximidades de la transición del PU lo cual muestra que a esta composición la fase de poliuretano es continua y que la miscibilidad e interpenetración es alta.

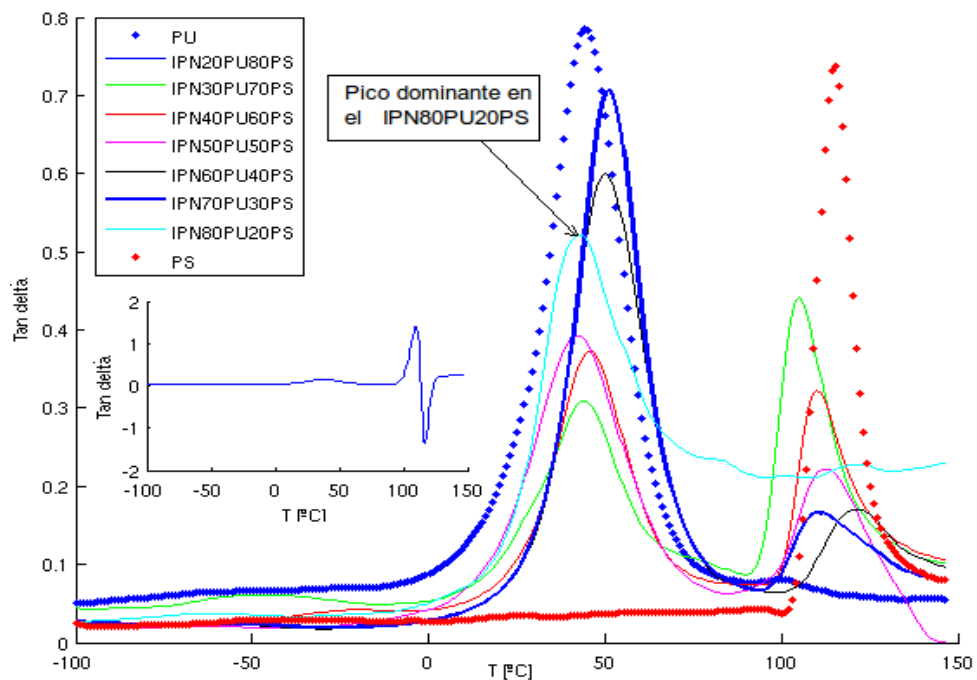


Figura 3: $\tan \delta$ vs Temperatura para IPNs de Poliuretano-Poliestireno

En la Figura 4 se muestran las temperaturas de relajación (transición vítrea) T_{pu} y T_{ps} en función de la fracción másica de PU (x_{pu}) en el IPN, en donde los subíndices PU y PS se refieren a cada red polimérica, estas temperaturas se

comparan con la ecuación empírica de Fox (ecuación 4) que predice la temperatura de transición en mezclas poliméricas totalmente miscibles.

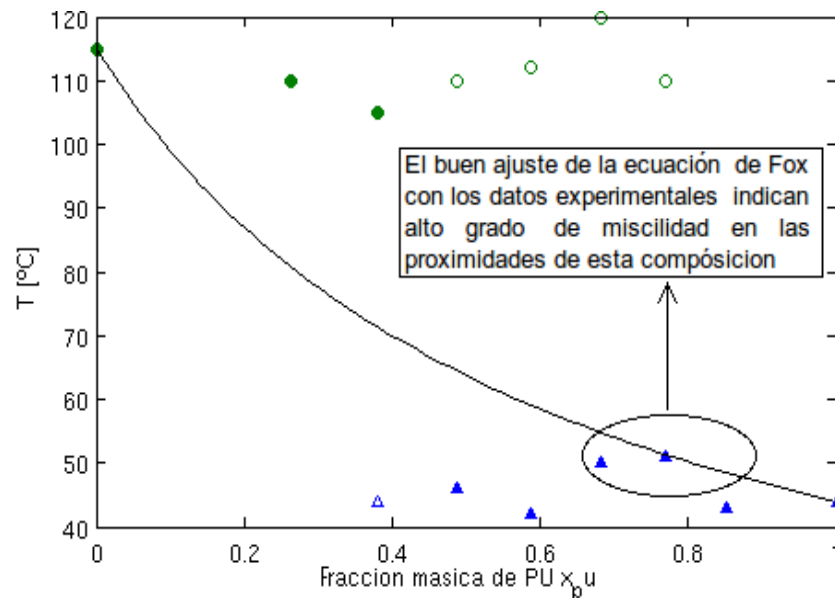


Figura 4: Temperaturas de relajación a 1Hz (basado en los picos de la curva $\tan(\delta)$ vs Temperatura): ● Relajación principal T_{PS} , ○ Relajación secundaria T_{PS} , ▲ Relajación principal T_{PU} , △ Relajación secundaria T_{PU} , — Predicción empírica de la ecuación de Fox.

La ecuación de Fox no ajustó con los datos experimentales en el intervalo medio de composición debido a la presencia de dos temperaturas de relajación (principal y secundaria), lo cual claramente indica pérdida de miscibilidad y separación de fases en este intervalo, sin embargo, a altas concentraciones de PU se observa un ajuste más aproximado de la ecuación y para $x_{pu} = 0.8511$ (IPN80PU20PS) este es óptimo, evidenciando alto grado de miscibilidad y por tanto alto grado de interpenetración en las proximidades de esta composición, lo cual indica la posibilidad de bicontinuidad de fases, resultado que coincide con el análisis de miscibilidad realizado anteriormente.

4.2 Ajuste de los modelos mecánicos

Con el fin de comparar los modelos con la relación modulo de almacenamiento-composición a temperatura constante obtenida de las pruebas DMTA se ha elegido una temperatura de trabajo igual a 69.03 °C, el procedimiento para elegir esta temperatura se llevó a cabo en base a los dos criterios anteriormente mencionados [14] y se puede apreciar en la figura 5, este procedimiento es necesario para eliminar el efecto de la temperatura y la frecuencia usada durante las prueba DMTA, si esto no se tiene en cuenta los resultados podrían ser contradictorios [17].

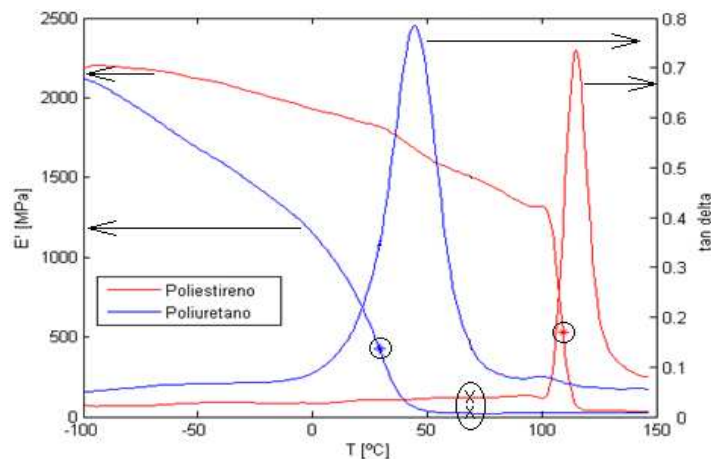


Figura 5: Temperatura para evaluar los modelos mecánicos. Criterio 1. Punto de inflexión en las curvas E' vs T: ● T_{PS} = 109°C, ● T_{PU} = 29°C. Criterio 2: X: Valor de Tangente Delta aproximadamente igual en ambos homopolimeros en T = T_{media} = (109+29)/2 = 69.03°C

Para estimar el modulo de corte G'_{IPN} en un IPN a partir del modelo de Budiansky se redefinió la ecuación 8 reemplazando la igualdad a 1 por una función $f(G'_{IPN}(T))$ tal y como se muestra en la ecuación 14, para evaluar esta ecuación a una composición dada se reemplazan los datos experimentales V_{PU} , V_{PS} , G'_{PU} y G'_{PS} a T

= 69.03°C y se procede a asignar valores arbitrarios a G_{IPN}^I hasta cuando $f(G_{IPN}(T))$ se iguale a 1. En la figura 6 se muestra este procedimiento para el IPN50PU50PS, como se observa, el módulo del IPN E^I [MPa] estimado por el modelo tiende a infinito a medida que $f(G_{IPN}(T))$ tiende asintóticamente a 1, en principio se puede afirmar que el modelo no funciona, pues con predicciones mínimamente coherentes no es posible obtener la igualdad de la ecuación 8, esto podría deberse a que la suposición inicial del modelo no se cumple, es decir, la energía elástica de deformación en un volumen V de material no es igual a la contribución aditiva de la energía elástica de deformación de cada una de las fases [27].

$$f(G_{IPN}(T)) = \frac{V_{pu}}{1 + \beta^* * \left(\frac{G_{pu}}{G_{IPN} - 1}\right)} + \frac{V_{ps}}{1 + \beta^* * \left(\frac{G_{ps}}{G_{IPN} - 1}\right)} \quad Ec.14$$

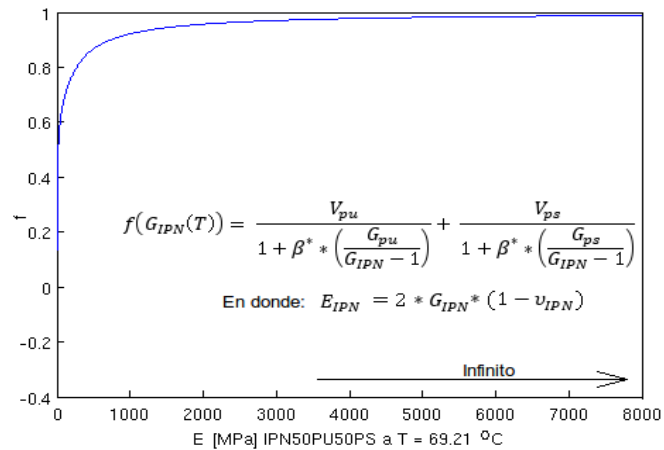


Figura 6: E^I según modelo Budiansky

Sin embargo al evaluar la función $f(G_{IPN}(T))$ para cada composición de IPN tomando la información experimental de G_{IPN} , G_{pu} y G_{ps} en el todo intervalo de temperatura en donde se realizaron las pruebas DMTA se obtiene la Figura 7, en

donde se observa que aunque no se cumple la igualdad a 1 en ninguna composición, las curvas muestran una tendencia definida; en base a esto se promediaron las N curvas que se muestran según la ecuación 15 obteniendo una curva promedio, tal y como se muestra en la figura 8:

$$f_{promedio}(T) = \frac{\sum_{i=1}^N f_i(T)}{N} \quad \text{Ec. 15}$$

A esta curva $f_{promedio}$ se le realizó un ajuste polinómico por segmentos que reemplazo la igualdad a 1 expresada en la ecuación 8, esto permitió redefinir el modelo de Budiansky según la información obtenida experimentalmente, tal y como se muestra en la ecuación 16, la Tabla 3 y la Figura 8:

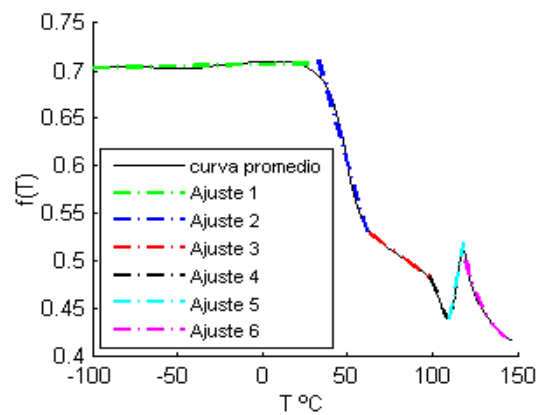
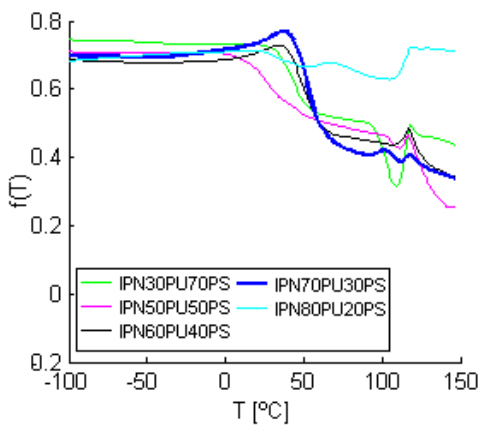


Figura 7: Modelo de Budiansky, ecuación 14

Figura 8: Ajuste del modelo de Budiansky

$$f_{ajuste}(T) = a_0 * T^2 + b_0 * T + c_0 \quad \text{Ec. 16}$$

Tabla 3: Coeficientes del ajuste experimental del modelo de Budiansky según la ecuación 16

	Temperatura	a_0	b_0	c_0	R^2
Ajuste 1	$-99 < T < 32$	---	$3.6504 * 10^{-5}$	0.70666	0.98
Ajuste 2	$33 \leq T < 62$	---	$-0.63353 * 10^{-3}$	0.93103	0.96
Ajuste 3	$63 \leq T < 98$	---	$-1.2937 * 10^{-3}$	0.61077	0.99
Ajuste 4	$99 \leq T < 109$	---	$-3.9644 * 10^{-3}$	0.87320	0.98
Ajuste 5	$110 \leq T < 118$	---	$9.9355 * 10^3$	-0.65511	0.99
Ajuste 6	$119 \leq T < 146$	$1.0422 * 10^{-4}$	$3.0666 * 10^{-2}$	2.67533	0.99

Una vez obtenido el modelo redefinido de Budiansky se evaluaron los modelos mecánicos para cada composición a $T = 69.03^{\circ}\text{C}$ obteniendo la Figura 9, se observa que la información experimental no ajustó exactamente con ningún modelo en todo el intervalo de composición, sin embargo se puede ver que el modelo de Takayanagi se distancia de los valores experimentales para composiciones x_{pu} menores a 0.6, indicando que la fase de PU solo es continua en el intervalo $0.6 < x_{\text{pu}} < 1$. También se puede observar que el modelo redefinido de Budiansky muestra un cambio de concavidad en el intervalo $0.75 < x_{\text{PU}} < 0.85$ (IPN70PU30PS, IPN80PU20PS) sugiriendo que en este intervalo se presenta el fenómeno de inversión de fases [14,16], coincidiendo así con los resultados de la curva de $\tan(\delta)$ vs Temperatura junto co la ecuación de Fox que indican alta miscibilidad en la IPN80PU20PS.

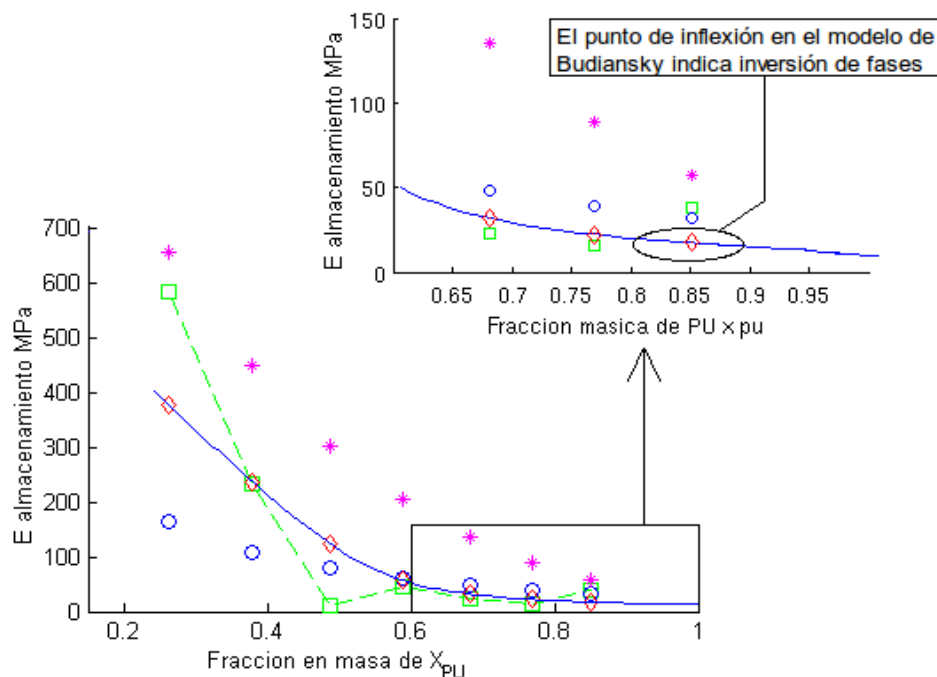


Figura 9: Modulo de almacenamiento vs composición para los modelos mecánicos: \square Datos experimentales, $*$ Modelo de Davies, \circ Modelo Takayanagi, \diamond Modelo redefinido de Budiansky

4.3 Densidad de entrecruzamiento

El volumen molar y parámetro de solubilidad de la Acetona son $V_{\text{solvente}} = 66.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $\delta_{\text{acetona}} = 20.1 \text{ MPa}^{1/2}$ [11]. En la tabla 4 se presentan $\chi_{\text{solvente-polímero}}$ y $\delta_{\text{polímero}}$, estimados para cada red polimérica según las ecuaciones 10 y 11 respectivamente (anexo D), donde los valores de la constante de atracción molar F_i se tomaron a partir de los datos reportados por Hoy [11]. La Figura 10 muestra la densidad de entrecruzamiento estimada a partir de ensayos de hinchamiento en equilibrio (ecuación 9), y de la teoría de la elasticidad (ecuación 13), se puede apreciar que las dos curvas presentan una tendencia similar, pues la densidad de entrecruzamiento aumenta proporcionalmente con la concentración de Poliestireno en cada IPN, indicando así, que la red de PS tiene mayor densidad de entrecruzamiento y que efectivamente el parámetro de interacción solvente polímero obedece a una regla de mezcla, tal y como se planteo en la ecuación 12.

Tabla 4: Parámetros de solubilidad e interacción solvente polímero para cada red

Red Polimérica	$\delta_{\text{polímero}} [\text{MPa}^{1/2}]$	$\chi_{\text{solvente-polímero}}$
PU	19.7866	0.3426335
PS	18.0622	0.451391

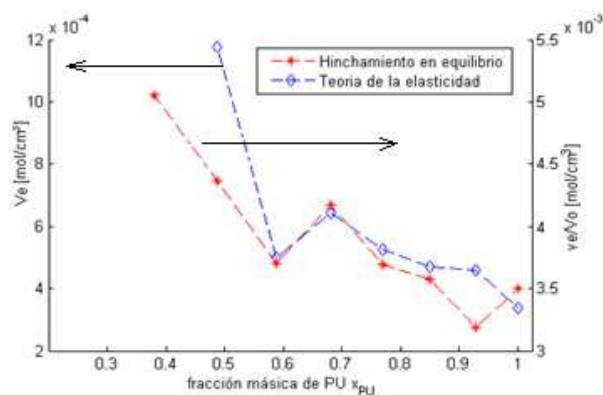


Figura 10: Densidad de entrecruzamiento en función de la composición

De los ensayos Tensión-Deformación se han obtenido las figuras 11 y 12 y se observa en ambas un máximo en las propiedades de elongación y esfuerzo de ruptura en el intervalo de composiciones $0.75 < x_{PU} < 0.85$ (IPN70PU30PS, IPN80PU20PS), lo cual, junto con los resultados obtenidos de la curva de $\tan(\delta)$ vs Temperatura (Figura 3) y la ecuación empírica de Fox (Figura 4), permite ver claramente que el intervalo en donde se presenta el punto de inversión de fases ocurre un máximo en las propiedades mecánicas, indicativo de una mayor miscibilidad entre las redes de PU y PS [4]. Al aumentar la concentración de Poliestireno la tendencia en las propiedades mecánicas de los IPN disminuyen, evidenciando que la fase de PS se vuelve continua a altas concentraciones de PS y confirmando la pérdida de miscibilidad e interpenetración en el intervalo medio de composición encontrado en el análisis DMTA.

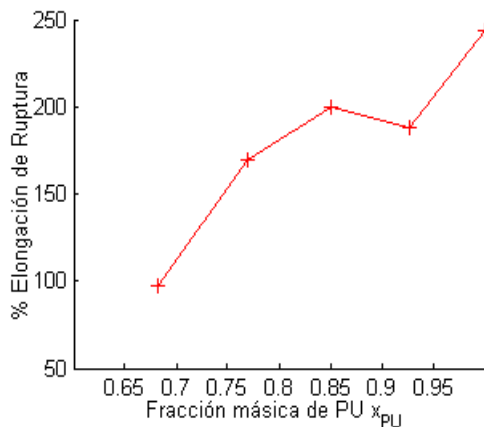


Figura 11: Elongación a ruptura vs composición

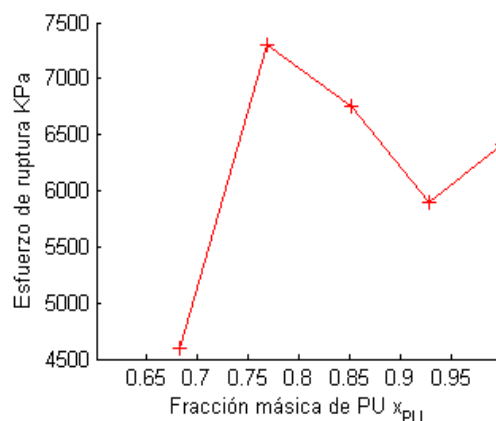


Figura 12: Esfuerzo de ruptura vs composición en IPNs

Las relajaciones moleculares y la capacidad de absorción de energía en los IPNs están estrechamente relacionadas con la curva de $\tan(\delta)$ [11,25] por tal motivo en la figura 13 ($\tan(\delta)$ evaluada a $T = 69.03^\circ\text{C}$ vs X_{PU}), se aprecia claramente que en el intervalo de composiciones en donde se presenta la inversión de fases, las

propiedades de los IPNs superan las de las redes poliméricas puras, evidenciando de esta forma un efecto sinérgico en el material y alto grado de interpenetración [14,16].

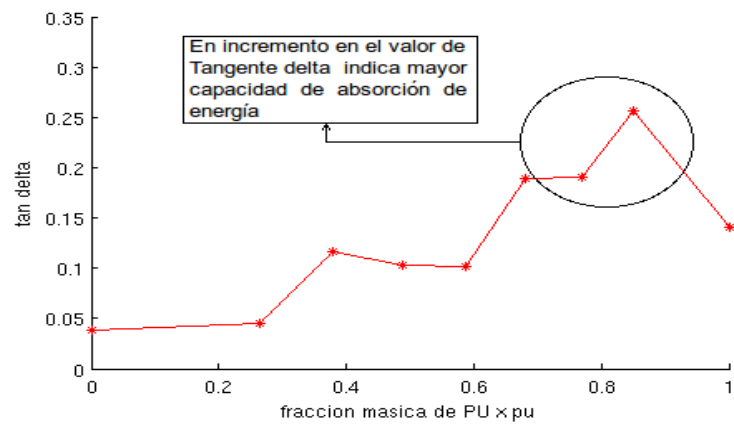


Figura 13: $\tan(\delta)$ vs X_{pu} a $T = 69.03^{\circ}\text{C}$

5. CONCLUSIONES

- Del análisis de la curva $\tan(\delta)$ se concluye que en los IPNs sintetizados hay pérdida de miscibilidad en el intervalo medio de composición y que en los extremos del intervalo la miscibilidad es mayor, a través de la ecuación de Fox se confirmó también que en el IPN80PU20PS está en las proximidades del punto de mayor miscibilidad y por ende mayor interpenetración alcanzada
- En el intervalo de composiciones evaluado se demostró mediante experimentos de hinchamiento en equilibrio y la teoría de la elasticidad junto con las pruebas de tensión deformación, que la densidad de entrecruzamiento varía en función de la composición y aumenta al incrementar la concentración de Poliestireno, también se comprobó que el parámetro de interacción solvente polímero cumple efectivamente la regla de mezcla planteada.
- La información experimental del módulo de almacenamiento a Temperatura igual a 69.03°C no ajustó exactamente con ninguno de los modelos módulo-composición, sin embargo se logró redefinir el modelo de Budiansky gracias a la información experimental obtenida de las pruebas DMTA y con este modelo fue posible encontrar el punto de inversión de fases en el intervalo 0.75 a 0.85 en fracción másica de Poliuretano coincidiendo con los resultados obtenidos del análisis de miscibilidad.
- Se demostró que existe una clara relación entre la elongación o esfuerzo de ruptura y el factor de pérdida, indicando que en el intervalo de composición en donde se presenta la inversión de fases las propiedades de las IPNs superan las de las redes poliméricas puras, evidenciando un efecto sinérgico en el material y confirmando el alto grado de interpenetración encontrado en el análisis DMTA

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio detallado de la cinética de polimerización de cada red polimérica durante la formación del IPN, con el fin de estudiar posibles variaciones en el mecanismo de polimerización y obtener así mayor conocimiento sobre el proceso de separación de fases.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Penco, A. M. Villa, C. Gobbi, M. Pegoraro, G. Di Silvestro, F. Speroni "Rubber modification of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/crosslinked polystyrene semi-interpenetrating polymer networks: morphology and impact behavior". *Makromol. Chem.* 194, 330. **1993**.
- [2] L. H. Sperling, Interpenetrating polymer network. In: G. Allen, J.C. Bevington, editors. *Comprehensive polymer science*, vol. 2. New York: Pergamon Press, **1989**.
- [3] J. A. Manson, L. H. Sperling, *Polymer blends and composites*. New York: Plenum, Chapter 8, **1976**.
- [4] D. Klemperer, L. Bercowsky, In: H. Mark, N. M. Bikales, C. G. O. Verberger, G. Menges, editors. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. 8. New York: Wiley, **1988**.
- [5] I.D. Gómez, N. J. Arias. Estudio de la cinética de formación de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificado con glicerina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. **2009**.
- [6] Susheela Bai, D. V. Khakhar, V. M. Nadkarni. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer*. Vol 38. pp. 4319-4323. **1997**

- [7] K. Prashantha, K. Vasanth Kumar Pai, B. S. Sherigara, S. Prasannakumar “Interpenetrating Polymer Networks based on polioli modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties” Bull. Mater. Sci. 24, 535. **2001**.
- [8] Athawale V y Kolekar S. Interpenetrating polymer networks based on polioli modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate. *European Polymer Journal*. Vol. 34, No. 10, p.p 1447-1451. **1998**.
- [9] M. A. Martínez, H .P. Ramírez. Síntesis y caracterización de redes Interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de Higuierilla modificado y estireno. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. **2005**.
- [10] M.F. Valero. Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de Higuierilla modificado, estireno y almidón de yuca. Trabajo Doctoral (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. **2009**.
- [11] James E. Mark. Physical Properties of Polymers Handbook, Segunda edición. Editorial Springer, 2007. ISBN-10: 0-387-31235-8
- [12] Y.S Lipatov, T.T Alekeeva. Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks. Institute of Macromolecular Chemistry, National academy of Sciences of Ukraine, Adv Polym Sci, 208: 1-227, **2007**.
- [13] L.Z Rogovina, A.T. Dembo, P.R. Skitanth Sharma, H.L. Frisch, M. Schulz. Swollen interpenetrating polymer networks. *Polymer* Vol. 41. pp 2893–2898. **2000**.

- [14] X. Ramis. A. Cadenato. J. M. Morancho. J. M. Salla. Polyurethaneunsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical Thermal behavior. *Polymer*. Vol. 42. pp. 9469-9479. **2001**
- [15] Jean-Marc Chenal, Jean-Michel Widmaier. Entanglements in interpenetrating polymer networks evidenced by simple physicochemical investigations. *Polymer*. Vol 46. 671-675. **2005**.
- [16] Douglas J. Hourston. Franz-Ulrich Schafer. John S. Bates. Michael H. S. Gradwell. TMXDI-based poly(ether urethane)/polystyrene Interpenetrating Polymer Networks: 1. morphology and thermal properties. *Polymer*. Vol. 39 No. 15, pp. 3311-3320. **1998**
- [17] Douglas J. Hourston, Franz-Ulrich Schäfer. Poly(ether urethane)/poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: Morphology, phase continuity and mechanical properties as a function of composition. *Polymer*. Vol 37 pp. 3521-3530. **1996**
- [18] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. 3. Viscoelastic Properties of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecules*, Vol. 10, pp 1187–1191. **1977**.
- [19] L. H. Sperling, "Interpenetrating polymer network and related materials". New York: Plenum Press. **1981**.
- [20] C. C. M. Ma, D. Y. Goang, J. L. Han, K. H. Hsieh "Interpenetrating polymer networks of polyurethane and furfuryl alcohol. I. Morphology and mechanical properties" *Makromol. Chem.* 214, 39 **1994**.

- [21] H. Djomo, A. Morin, D. Damyanidu, G. Meyer "Polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks" *Polymer*, 24, 65 **1983**.
- [22] J. M. Zeigler, F. W. Gordon Fearon, editors. Silicon-based polymer science A. Comprehensive resource Advances in Chemistry Series. Vol. 224. Washington. D. C.: American Chemistry Society. 1990.
- [23] D. Klempner "Interpenetrating Polymer Networks" *Angew Chem. Int. Edn. Engl.* 17, 97. **1978**.
- [24] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks 4. Volume Resistivity Behavior of Polyurethane-Polyurethane Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecules*. Vol. 10, No 6, **1977**
- [25] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. II. Density and Glass Transition Behavior of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) and Polyurethane-Polystyrene IPN'S. *Macromolecules* Vol. 9, No. 2, **1976**
- [26] W-Seung Kim, Hyun-Sung Min, Woo-Jin Choi, Sung-Chul Kim, Dynamic Mechanical Modeling of PEI/Dicyanate Semi-IPNs, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, No. 3, **2000**.
- [27] B. Budiansky. On elastic moduli of some heterogeneous materials, *Mech. Phys. Solids*. Vol 13, pp 223-227. **1965**

[28] 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. *Journal of polymer science*. vol. 41, no14, pp. 16au80-1696. **2003**.

[29] L.A Utracki. Polymer Blends Handbook Kluwer Academic Publishers. Vol. 1. **2002**

[30] J. L. Valentín, J. C González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, K. Saalwächter. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules*. Vol 41, pp 4717-4729. **2008**

[31] K. L. Hoy. New values of the solubility parameters from vapor pressure data. *J. Paint Technol*. Vol. 42, pp 76-118. **1970**.

[32] A. H. Konstam and W. R. Fairheller, Jr., Am. Calculation of solubility parameters of polar compounds. *Inst. Chem. Eng. J*. Vol. pp. 16, 837. **1960**.

[33] D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Correlations with Chemical Structure. 2nd ed. Elsevier Amsterdam. **1976**

[34] Binyao Li, Xiping Bi, Donghua Zhang, Fosong Wang. Mutual entanglements in poly(vinyl acetate)/poly(methyl acrylate) interpenetrating polymer networks. *Polymer*. Vol. 33. pp 2740-2743. **1992**

[35] Luciano L. Monteavaro. Eduardo O. Da Silva. Ana Paula O. Costa. Dimitiros Samios. Annelise E. Gerbase. Cesar L. Petzhold. Polyurethane Networks from

formiated soy polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)*. May 82 (5). **2005**

ANEXOS

ANEXO A: PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE RICINO CON PENTAERITRITOL. (POLIOL 1)

Se requiere de un matraz de cuatro bocas equipado con agitador, corchos, termómetro, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno para asegurar una atmósfera inerte. Se utiliza una manta de calentamiento para balones con regulador de temperatura.

- 1- Se adiciona al balón reactor la cantidad necesaria de aceite a transesterificar. Se comienza a calentar y a agitar hasta llegar a una temperatura de 110 ± 5 °C; y se mantiene esta temperatura por un tiempo aproximado de 15 minutos, con el fin de retirar las trazas de agua que puedan estar presentes en el aceite.
- 2- A continuación se agrega la cantidad requerida de pentaeritritol y de catalizador (PbO) al 0,05% en peso del aceite.
- 3- Se hace fluir el nitrógeno hacia el balón para la creación del ambiente inerte y se eleva la temperatura hasta 210 ± 5 °C
- 4- Se mantiene la temperatura en este intervalo durante dos horas, el cual es el tiempo de la reacción. Es importante controlar la temperatura y evitar que esta sobrepase los 220 °C, para evitar la sublimación del pentaeritritol. Durante todo el proceso se debe continuar agitando el líquido para asegurar un calentamiento uniforme.

ANEXO B. SÍNTESIS DE LOS IPN'S TIPO SIN A PARTIR DE ESTIRENO Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO

Se requiere de tubos de ensayo tapa-rosca, plancha de calentamiento, vaso de precipitados de 1000 mL.

- 1- Se sumerge el tubo de ensayo, en un baño de agua a 70 °C durante 2 horas, con el fin de realizar una prepolimerización y evitar que el estireno se evapore.
- 2- En un reactor de 250 mL se adiciona el aceite de higuera modificado, la Isoforona Diisocianato, en una relación estequiométrica NCO/OH = 1, y el estireno prepolimerizado.
- 3- Se procede a agitar durante aproximadamente dos minutos. Es importante mantener el reactor correctamente tapado con un corcho para evitar la pérdida por evaporación del estireno.
- 4- A continuación se sumerge el reactor de 250 mL en un baño de agua a una temperatura de 50 °C durante aproximadamente 50 minutos o hasta que se alcance el punto de gelificación.
- 5- Se procede a eliminar las burbujas presentes en el polímero, aplicando alto vacío al reactor durante el tiempo que sea necesario.
- 6- Finalmente se vierte el prepolímero en el molde correspondiente, y se deja polimerizar a una temperatura de 90 °C durante 24 horas.

ANEXO C: DEDUCCIÓN DEL MODELO DE BUDIANSKY

El modelo de Budiansky fue utilizado por Ramis y colaboradores [15] para estudiar la dinámica del sistema de fases del IPN Poliéster-Poliuretano (PE/PU). Predice el módulo elástico global en materiales multifásicos compuestos por una mezcla coherente de varios materiales elásticos e isotrópicos, asume que el material consiste de granos irregulares y contiguos de los compuestos constituyentes en donde la forma de los granos no se desvía mucho de la esférica, por lo tanto las formas filamentosas y de platos planos quedan explícitamente excluidas. El tamaño de los granos no necesariamente debe ser uniforme, sin embargo, a gran escala la distribución de tamaños debe ser uniforme [13]. Para determinar el modulo de corte efectivo G [MPa], se toma un cubo macroscópico de material compuesto de N fases, con sus límites paralelos a los ejes coordenados (x,y,z) y de volumen V . Sobre la superficie del cubo se aplica un corte puro y uniforme $\tau_{xy} = \tau_0$ [MPa], en principio, la correspondiente deformación ingenieril en corte γ_{xy} no es uniforme a través del cubo, sin embargo se asume la siguiente definición:

$$G = \tau^0 / \bar{\gamma} \text{ [MPa]}$$

En donde $\bar{\gamma}$ es el valor medio de γ_{xy} en el volumen V . Se supone que la energía elástica de deformación para el material como un todo es igual a la energía elástica estimada a partir de la contribución de cada una de las fases calculada en términos del modulo de corte individual G_i ($i = 1, 2, \dots, N$).

Para el volumen total V :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \int \tau^0 \gamma_{xy} dV = \frac{1}{2} V \tau^0 \bar{\gamma} = \frac{V (\tau^0)^2}{2 G^*} [J]$$

Para las contribuciones de cada fase:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \int \tau^0 \frac{\tau_{xy}}{G_N} dV + \frac{1}{2} \int \tau^0 \left(\gamma_{xy} - \frac{\tau_{xy}}{G_N} \right) dV = \frac{V (\tau^0)^2}{2} \left[\frac{1}{G_N} + \sum_{i=1}^{N-1} c_i \left(1 - \frac{G_i}{G_N} \right) \left(\frac{\bar{\gamma}_i}{\tau^0} \right) \right] \quad \text{D)}$$

Donde $\bar{\gamma}_i = \frac{1}{V_i} * \int_{V_i} \gamma_{xy} dV$ es el valor medio de γ_{xy} en la i-ésima fase. Se igualan las dos expresiones anteriores y $\bar{\gamma}_i$ se aproxima a la deformación en corte que ocurre en una inclusión esférica aislada de material i-ésimo embebida en una matriz elástica e isotrópica sometida a un esfuerzo cortante puro $\tau_{xy} = \tau_0$ en el infinito, empleando la solución exacta de Eschelby para este tipo de deformación se obtiene el modulo de corte efectivo:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_N} + \sum_{i=1}^{N-1} \left(1 - \frac{G_i}{G_N} \right) \frac{c_i}{G + \beta^* (G_i - G)}$$

En donde:

$$\beta^* = \frac{2(4 - 5\nu_{IPN})}{15(1 - \nu_{IPN})}$$

Mediante manipulación algebraica el término G_N se elimina y finalmente, para un sistema bifásico se obtiene:

$$\frac{V_1}{1 + \beta^* * \left(\frac{G_1}{G} - 1 \right)} + \frac{V_2}{1 + \beta^* * \left(\frac{G_2}{G} - 1 \right)} = 1$$

ANEXO D. ENSAYOS DE HINCHAMIENTO EN EQUILIBRIO

RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO: según norma ASTM D 543-06

La realización de esta prueba permite analizar cualitativamente la densidad de entrecruzamiento de los IPNs sintetizados.

Equipos: Deshumidificador y un recipiente de vidrio que proporcione un sellado hermético.

Reactivos: Acetona.

Procedimiento: Se procede a cortar cilindros con dimensiones aproximadas de 19 ± 0.05 mm de diámetro y 1.9 ± 0.05 mm de espesor. A continuación se realiza el pesado de cada uno, la medición de su diámetro y espesor.

Se sumerge cada cilindro en un recipiente con acetona en una proporción de 4 mL de solvente por cada cm^2 , asegurándose que la muestra quede totalmente sumergida y que no tenga contacto con las paredes y fondo del recipiente.

La muestra debe permanecer en solución durante 168 horas y se aconseja agitar el recipiente cada 24 horas.

A continuación se retira el cilindro muestra del solvente y se procede inmediatamente a pesarlo y medir sus dimensiones (espesor y diámetro). Después se introduce a un deshumidificador en el cual debe permanecer por

24 horas, posteriormente se pesa y se miden sus dimensiones (espesor y diámetro).

Tabla 5: Datos correspondientes a las muestras empleadas en ensayos hinchamiento en equilibrio antes de realizar la prueba

IPN	Peso [g]	Diámetro +/- 0.05 [mm]	Espesor +/- 0.05 [mm]	Volumen [mm ³]
IPN20PU80PS	0,3580	19,25	1,23	356,52
IPN30PU70PS	0,3170	19,21	1,08	311,65
IPN40PU60PS	0,5162	19,21	1,78	514,58
IPN50PU50PS	0,5021	19,13	1,65	474,00
IPN60PU40PS	0,5688	19,20	1,90	550,11
IPN70PU30PS	0,6550	19,11	2,20	631,17
IPN80PU20PS	0,6234	19,14	2,10	604,06
IPN90PU10PS	0,7282	19,06	2,45	699,22
IPN100PU0PS	0,5712	19,09	1,85	529,37

Tabla 6: Datos correspondientes a las muestras empleadas en ensayos hinchamiento en equilibrio después de permanecer 7 días en acetona

IPN	Peso [g]	Diámetro +/- 0.05 [mm]	Espesor +/- 0.05 [mm]	Volumen [mm ³]
IPN20PU80PS	0,5688	23,03	1,58	655,80
IPN30PU70PS	0,5100	22,75	1,25	508,12
IPN40PU60PS	0,8300	23,10	2,10	880,36
IPN50PU50PS	0,8161	23,07	2,05	856,67
IPN60PU40PS	0,9000	23,00	2,33	965,98
IPN70PU30PS	1,0796	23,25	2,73	1156,92
IPN80PU20PS	1,0216	23,37	2,63	1125,68
IPN90PU10PS	1,2232	23,25	3,20	1358,58
IPN100PU0PS	0,9208	23,08	2,40	1004,38

ANEXO E: RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN EN IPNs

La velocidad de prueba fue 2.5cm/min a una temperatura 19 °C. Según la norma ASTM D638-08. Modulo elástico medido a un 25% de elongación.

Tabla 7: Datos experimentales de las pruebas de tensión

Muestra	Área transversal Inicial de la muestra [m²]	Módulo Elástico [kPa]	% Elongación a ruptura	Esfuerzo de Ruptura [kPa]
IPN30PU70PS	6,39E-06	1220,34	178,31	6610,16
IPN40PU60PS	1,1273E-05	2927,41	169,31	12800,75
IPN50PU50PS	1,1238E-05	1248,02	152,43	5679,50
IPN60PU40PS	1,2925E-05	1589,98	97,50	4595,84
IPN70PU30PS	1,4663E-05	1312,87	169,31	7306,05
IPN80PU20PS	1,3938E-05	1162,31	199,8	6751,43
IPN90PU10PS	1,63E-05	1126,15	187,8	5901,54
IPN100PU0PS	1,59E-05	840,14	2440	6414,88