

**REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS SIMULTANEAMENTE DE  
POLIURETANO Y POLIESTIRENO. CINÉTICA, MORFOLOGÍA Y  
PROPIEDADES MECANICAS**

**LUIS ENRIQUE FUENTES PEREA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS SIMULTANEAMENTE DE  
POLIURETANO Y POLIESTIRENO. CINÉTICA, MORFOLOGÍA Y  
PROPIEDADES MECANICAS**

**LUIS ENRIQUE FUENTES PEREA**

**Tesis presentada para optar al título de  
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: Prof. Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ph.D**

**Co-director: Prof. Álvaro Ramírez García, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## DEDICATORIA

*Antes que todo, esta tesis se la dedico a Dios porque sin su presencia divina en mi corazón y en mi mente no hubiera sido posible alcanzar este logro.*

*A mi madre Gloria Perea, mi padre Enrique Fuentes y mis hermanos Carolina, Amparo, Ingrid y Pedro, quienes me apoyaron, alentaron y creyeron en mi capacidad para llevar a feliz término esta importante etapa de mi vida.*

*A mi querida esposa Maria Nelly Sandoval por su amor, confianza, paciencia, constante apoyo y por siempre tener una palabra de aliento en los momentos de flaqueza.*

*A mis hijos Maria José, Valentina y Sebastián por ser la luz de mis ojos y la inspiración de mi vida.*

*A mis amigos, compañeros y todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido para el logro de mis objetivos.*

*Luis Enrique Fuentes Perea*

## AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Industrial de Santander UIS por ser el *alma mater* que hizo posible la obtención de este importante título.
- A mis directores Gustavo Ramírez y Álvaro Ramírez por su guía, valiosos consejos, por su aliento y apoyo durante el desarrollo de esta tesis.
- A los evaluadores, los profesores Rubens Maciel Filho, Jairo Perilla, Dionisio Laverde, Julio Pedraza y Fernando Martínez por sus comentarios, sugerencias y por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.
- Al profesor Rubens Maciel Filho de la Universidad Estatal de Campinas – UNICAMP de Brasil, por recibirme en su laboratorio durante mi pasantía doctoral y por su colaboración con la caracterización de los IPNs.
- A los hoy Ingenieros químicos: Aron, Leonardo, Lina, Jenny, Silvia, Angélica, Paola, Fernando, Saúl, Sergio, Iván, Norbey, Susana, Ivonne, Ricardo, David, Claudia y Juan Manuel quienes desarrollaron su trabajo de grado dentro del marco de esta tesis doctoral y colaboraron con la realización de algunos experimentos.
- A los compañeros y profesores del Grupo de Investigación en Polímeros - UIS.
- Al personal administrativo y de laboratorio de la Escuela de Ingeniería Química por su gran apoyo y colaboración durante el desarrollo de mi doctorado.

# CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	13
<b>ABSTRACT</b> .....	14
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	15
<b>1. VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE POLIURETANO PRODUCIDO A PARTIR DE ACEITE DE RICINO MODIFICADO CON PENTAERITRITOL</b> .....	22
1.1. INTRODUCCIÓN .....	22
1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	24
1.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	30
1.4. CONCLUSIONES.....	39
<b>2. VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE POLIESTIRENO ENTRECRUZADO</b> .....	40
2.1. INTRODUCCIÓN .....	40
2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	40
2.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	42
2.4. CONCLUSIONES.....	53
<b>3. VELOCIDAD DE FORMACIÓN DEL IPN EN UN PROCESO DE REACCIÓN SIMULTÁNEA</b> .....	54
3.1. INTRODUCCIÓN .....	54
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	55
3.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	56
3.4. CONCLUSIONES.....	67
<b>4. MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DEL IPN</b> .....	68
4.1. INTRODUCCIÓN .....	68
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	68
4.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	73
4.4. CONCLUSIONES.....	90
<b>5. MODELO CUALITATIVO DE CORRELACIÓN VELOCIDAD RELATIVA FORMACIÓN, MORFOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DEL IPN</b> .....	91
5.1. INTRODUCCIÓN .....	91

5.2. RESUMEN DE RESULTADOS DE VELOCIDAD RELATIVA DE FORMACIÓN, MORFOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS MATERIALES IPN ESTUDIADOS.....	91
5.3. MODELO CUALITATIVO DE CORRELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD RELATIVA DE FORMACIÓN, LA MORFOLOGÍA Y EL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS MATERIALES IPN ESTUDIADOS .....	93
5.4. CONCLUSIÓN.....	95
<b>6. CONCLUSIÓN GENERAL .....</b>	<b>96</b>
<b>7. RECOMENDACIÓN GENERAL.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>106</b>

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Parámetros calculados para el modelo propuesto.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 2. Factor de correlación para el pico 1 y el pico 2.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 3. Condiciones de síntesis tomando variable la velocidad de calentamiento.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 4. Condiciones de polimerización tomando variable el porcentaje de iniciador (PB).....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 5. Condiciones de polimerización tomando variable el porcentaje de entrecruzante.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 6. Temperaturas de inicio de cada pico presente en los termogramas de reacción de PE entrecruzado con DVB.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 7. Parámetros cinéticos calculados para la reacción de PE a diferentes velocidades de calentamiento.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 8. Parámetros calculados para el modelo de poliuretano.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 9. Parámetros calculados para el modelo de poliestireno.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 10. Tabla de tiempo inicial (Tiempo<sub>0</sub>) y temperaturas iniciales (T<sub>0</sub>) de reacción para el PU y PE a diferentes velocidades de calentamiento (Ṫ).....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 11. Parámetros de solubilidad e interacción polímero-solvente para cada red polimérica.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 12. Características morfológicas observadas en las micrografías de SEM para los IPN sintetizados.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 13. Valores de densidad de entrecruzamiento (N) obtenidos a partir de las teorías de elasticidad y de Flory-Rehner.....</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 14. Longitud de cadenas de poliuretano y poliestireno entre puntos de entrecruzamiento.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 15. Resumen de valores numéricos obtenidos a partir de las curvas de los análisis dinámico mecánicos DMTA.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 16. Anexo 1 - Datos calculados a partir de los resultados experimentales, a diferentes velocidades de calentamiento y fijando un valor de conversión.....</i>	<i>107</i>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Esquema de la molécula del aceite de ricino .....</i>	16
<i>Figura 2. Esquema de reacción de transesterificación del aceite de ricino con pentaeritritol para obtener un polirol mezcla de mono y diglicéridos.....</i>	22
<i>Figura 3. Esquema de reacción de formación de poliuretano a partir de isoforona diisocianato y polirol.....</i>	23
<i>Figura 4. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial del barrido para cada una de las velocidades de calentamiento.....</i>	26
<i>Figura 5. Comparativo entre las gráficas del calor liberado por la fracción que ha reaccionado (q) y el calor liberado por toda la muestra después de haber reaccionado completamente (Q).....</i>	27
<i>Figura 6. Termogramas con separación de picos para cada una de las velocidades de calentamiento.....</i>	29
<i>Figura 7. Sistema de reacción en paralelo de mono y diglicéridos para formar poliuretanos .....</i>	30
<i>Figura 8. Gráficas de velocidad de reacción contra temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento. ....</i>	31
<i>Figura 9. Energía de activación calculada y ajustada a una ecuación polinómica de segundo grado para cada uno de los picos.....</i>	32
<i>Figura 10. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre los valores de las frecuencias de Arrhenius y de difusión para cada uno de los picos.....</i>	36
<i>Figura 11. Gráficas de <math>dXAdt</math> contra temperatura para la reacción de formación de PU con NCO/OH=1 a 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34 y 50 °C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos modelo propuesto de resistencias química y física (de difusión).....</i>	37
<i>Figura 12. Comparación de resistencia química y física con la conversión. Velocidad de calentamiento 5°C/min. a: Pico 1; b: Pico1 ampliado entre 0 y 0,1 de conversión; c: Pico 2; d: Pico 2 ampliado entre 0 y 0,1 de conversión.....</i>	38
<i>Figura 13. Termogramas a diferentes velocidades de calentamiento.....</i>	42
<i>Figura 14. Termogramas a diferentes concentraciones de iniciador.....</i>	43
<i>Figura 15. Termogramas a diferente concentración de agente entrecruzante DVB.....</i>	44
<i>Figura 16. Separación de picos de termogramas.....</i>	45
<i>Figura 17. Grafica de conversión contra temperatura para la descomposición térmica del peróxido de benzoilo puro (línea continua) y el estireno puro curado con 1% de peróxido de benzoilo (línea discontinua).....</i>	47

Figura 18. Energía de activación (obtenida por el método de isoconversión) en función de la conversión para la reacción de polimerización iniciada por la descomposición del iniciador (PB). ... 48

Figura 19. Energía de activación (obtenida por el método de isoconversión) en función de la conversión para la reacción de polimerización iniciada térmicamente. .... 49

Figura 20. Gráficas de  $dX/dt$  contra tiempo para la reacción de formación de PE con 1,4% de DVB y 1% de PB, a 1, 3, 5, 8, 21 y 50 °C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo propuesto..... 52

Figura 21. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial del barrido para cada una de las velocidades de calentamiento con proporción en peso PU/PE: 50/50..... 57

Figura 22. Comparativo entre las gráficas del calor liberado por la fracción que ha reaccionado (q) y el calor liberado por toda la muestra después de haber reaccionado completamente (Q)..... 58

Figura 23. Gráficas de velocidad de reacción contra tiempo para cada una de las velocidades de calentamiento con proporción en peso PU/PE: 50/50..... 60

Figura 24. Termogramas con separación de picos para cada una de las velocidades de calentamiento..... 61

Figura 25. Gráficas de  $dX/dt$  contra tiempo para la reacción de formación del IPN50%PU50%PE a 1, 3, 8, 21 y 50 °C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo propuesto (ecuación 43)..... 64

Figura 26. Curvas tiempo, conversión,  $t, X$ , formación de IPN simultáneo de redes de poliuretano y poliestireno a velocidad de calentamiento 210C/min..... 65

Figura 27. Micrografías electrónicas de barrido de PU y PE puros. a: PU100%; b: PE100%..... 73

Figura 28. Micrografías electrónicas de barrido para diferentes relaciones de mezcla. a: 80PU20PE-5000X; b: 80PU20PE-20000X; c: 70PU30PE-5000X y d: 70PU30PE-20000X..... 74

Figura 29. Micrografías electrónicas de barrido de IPN con diferentes relaciones de mezcla: a: 60PU40PE-5000X; b: 60PU40PE-20000X; c: 50PU50PE-5000X; d: 50PU50PE-20000X; e: 40PU60PE-5000X; f: 40PU60PE-20000X. .... 76

Figura 30. Micrografías electrónicas de barrido de IPN con diferentes relaciones de mezcla. a: 35PU65PE-5000X; b: 35PU65PE-20000X; c: 30PU70PE-5000X; d: 30PU70PE-20000X; e: 20PU80PE-5000X; f: 20PU80PE-20000X. .... 78

Figura 31. Módulo de Almacenamiento ( $E'$ ) para las relaciones de mezcla de los IPN sintetizados. a: 100%PU, 80PU20PE, 70PU30PE y 100%PE; b: 100%PU, 60PU40PE, 50PU50PE, 40PU60PE y 100%PE c: 100%PU, 30PU70PE, 20PU80PE y 100%PE. .... 84

Figura 32. Curvas de Amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) para las relaciones de mezcla de los IPN sintetizados. a: 100%PU, 80PU20PE, 70PU30PE y 100%PE; b: 100%PU, 60PU40PE, 50PU50PE, 40PU60PE y 100%PE c: 100%PU, 30PU70PE, 20PU80PE y 100%PE. .... 86

<i>Figura 33. Relación de Temperatura (basado en los datos de temperaturas de transición vítrea <math>T_g</math> de la gráfica de <math>\tan \delta</math>) frente a composición. (■): <math>T_a</math>; (●): <math>T_b</math>; La línea representa la predicción de la ecuación de Fox.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 34. Esquema de diferentes comportamientos de velocidades individuales de reacción de los componentes del IPN en estudio; a: Relación poliuretano a poliestireno de 80/20 a 70/30; b: Relación poliuretano a poliestireno de 60/40 a 40/60; c: Relación poliuretano a poliestireno de 30/70 a 20/80.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 35. Esquema de diferentes estructuras morfológicas identificadas a diferentes relaciones de mezcla del IPN en estudio; a: Relación poliuretano a poliestireno de 80/20 a 70/30; b: Relación poliuretano a poliestireno de 60/40 a 40/60; c: Relación poliuretano a poliestireno de 30/70 a 20/80.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 36. Anexo 1 - Cálculo <math>-E_{ai}/R</math> para cada uno de los picos a partir del método de isoconversión.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 37. Anexo 3. Comparación de resistencia química y física con la conversión a diferentes velocidades de calentamiento.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 38. Anexo 4. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial de barrido a velocidad de calentamiento de 8°C/min con proporciones en peso PU/PE: 70/30; 30/70.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 39. Anexo 5. Gráficas de <math>dX/dt</math> contra tiempo para la reacción de formación de los ipn 70%pu30%pe y 30%pu70%pe a 8 °c/min. Línea continua: datos experimentales; línea discontinua: datos del modelo propuesto (ecuación 43).....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 40. Anexo 6. Curvas tiempo, conversión, <math>(t, X)</math>, formación de IPN simultáneo de redes de poliuretano y poliestireno a velocidad de calentamiento 21oC/min.....</i>	<i>115</i>

# RESUMEN

**TITULO: REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS SIMULTANEAMENTE DE POLIURETANO Y POLIESTIRENO. CINÉTICA, MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES MECANICAS. \***

**AUTOR:** Luis Enrique Fuentes Perea\*\*

**PALABRAS CLAVES:** IPN, simultaneo, poliuretano, aceite de ricino, modificado, pentaeritritol, poliestireno, divinilbenceno, velocidad de reacción, morfología, propiedades mecánicas, relación velocidad de reacción – morfología – propiedades mecánicas.

Se estudió la velocidad de formación, la morfología y propiedades mecánicas del IPN simultáneo formado por poliuretano de aceite de ricino modificado con pentaeritritol y poliestireno entrecruzado con divinilbenceno. Se evaluó la hipótesis “la morfología y el comportamiento dinámico mecánico de un material IPN formado simultáneamente depende de las velocidades relativas de formación de las redes que los conforman”, mediante la correlación de los resultados de velocidad de reacción, morfología y propiedades viscoelásticas. La determinación de las ecuaciones de velocidad de reacción se hizo mediante ajuste de datos experimentales de Calorimetría Diferencial de Barrido DSC. La morfología se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM. El comportamiento viscoelástico fue estudiado mediante Análisis Dinámico Mecánico Térmico DMTA. Las ecuaciones de velocidad de reacción ajustadas a los datos experimentales indican que el componente de la red con mayor proporción másica en la masa reaccionante presenta mayor velocidad relativa de reacción. Del análisis de la relación entre las velocidades de formación de cada red por separado y del IPN se encontró que la velocidad de reacción del IPN es una combinación lineal de la velocidad de formación de cada red, lo cual es indicativo de ausencia de efectos de inhibición o de promoción de las reacciones. De la correlación de los resultados de velocidad de reacción, morfología y propiedades mecánicas se concluyó que la composición másica global determina tres agrupaciones, cada una con velocidad relativa de formación de las redes, morfología (morfología va desde un sistema bifásico de fase continua flexible y fase dispersa rígida a un sistema bifásico bi-continuo flexible y rígido) y comportamientos dinámicos mecánico (comportamiento dinámico mecánico va de un sistema flexible con refuerzo rígido a un sistema bifásico rígido con capacidad de disipación de energía) diferentes.

---

\* Tesis para optar al título de Doctor en Ingeniería Química

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Prof. Gustavo Ramírez, Ph. D. Co-director: Prof. Álvaro Ramírez, Ph. D.

# ABSTRACT

**TITLE: POLYMERIC NETWORKS INTERPENETRATED SIMULTANEOUSLY OF POLYURETHANE AND POLYSTYRENE. KINETICS, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES. \***

**AUTHOR:** Luis Enrique Fuentes Perea\*\*

**KEYWORD:** IPN, simultaneous, polyurethane, castor oil, modified, pentaerythritol, polystyrene, divinylbenzene, reaction rate, morphology, mechanical properties, reaction rate - morphology - mechanical properties.

The formation velocity, morphology and mechanical properties of the simultaneous IPN formed by polyurethane of castor oil modified with pentaerythritol and polystyrene crosslinked with divinylbenzene were studied. We evaluated the hypothesis "the morphology and mechanical dynamic behavior of an IPN material simultaneously formed depends on the relative velocities of formation of the networks that make them", by correlating the results of reaction velocity, morphology and viscoelastic properties. The determination of the reaction rate equations was done by adjusting experimental data from Differential Scanning Calorimetry DSC. The morphology was studied by Scanning Electron Microscopy SEM. The viscoelastic behavior was studied by Thermal Mechanical Dynamic Analysis DMTA. The reaction rate equations adjusted to the experimental data indicate that the component of the network with the highest mass ratio in the reaction mass has a higher relative rate of reaction. From the analysis of the relationship between the formation velocities of each network separately and the IPN it was found that the reaction rate of the IPN is a linear combination of the rate of formation of each network, which is indicative of absence of inhibition effects or promotion of reactions. From the correlation of the results of reaction velocity, morphology and mechanical properties it was concluded that the global mass composition determined three clusters, each with different relative velocity of formation of the nets, different morphology (The morphology ranges from a biphasic system of flexible continuous phase and rigid dispersed phase to a bi-continuous, flexible and rigid biphasic system.) and different dynamic mechanical behavior (The dynamic mechanical behavior goes from a flexible system with rigid reinforcement to a rigid two-phase system with energy dissipation capability).

---

\* Thesis to obtain the degree of Doctor in Chemical Engineering.

\*\* Faculty of Physical-chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Director: Prof. Gustavo Ramírez, Ph. D. Co-director: Prof. Álvaro Ramírez, Ph. D.

# INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta tesis es evaluar si las condiciones de síntesis de un IPN simultáneo determinan la morfología del material obtenido y, por consiguiente, el comportamiento viscoelástico, dinámico mecánico del material.

Condiciones de síntesis se refiere a concentración de especies y temperatura de reacción que se integran en una ecuación de velocidad de reacción.

Los IPN son materiales conformados por dos mallas de polímero que se entre mezclan. Las mallas están interpenetradas; no están unidas por enlaces químicos [1, 2]. Estos materiales se caracterizan por la presencia de dos o más redes fuertemente enredadas solamente por coacciones topológicas, en el caso ideal estos materiales muestran una homogeneidad morfológica isotrópica sin enlaces covalentes y con solo enredamientos físicos producidos por una parcial o total interpenetración entre las diferentes redes [3, 4].

Esta conformación permite combinar, en un sistema estable, materiales normalmente inmiscibles. Las propiedades del IPN resultan de la combinación de las propiedades de cada red [2].

La morfología de IPN hace referencia a la formación de fases continuas y fases discretas, dominios de fase, tamaño, forma, entremezcla de las fases, grado de entrecruzamiento de cada red, longitud de cadena entre puntos de entrecruzamiento. Cada dominio está conformado por mallas entrecruzadas de diferente composición y morfología.

La composición y la morfología del IPN determinan el comportamiento viscoelástico y mecánico, temperatura de transición vítrea, módulos de almacenamiento y de pérdida y  $\tan \delta$ .

Las redes se pueden formar secuencialmente, primero una y luego otra, o simultáneamente [2]. En el caso de esta tesis, se escogió un IPN de formación simultánea de redes de poliestireno y de poliuretano.

La red de poliestireno se obtuvo por polimerización de estireno en presencia de divinilbenceno.

La red de poliuretano se hizo a partir de aceite de ricino modificado e isoforona diisocianato. El aceite de ricino se modificó mediante reacción de transesterificación con pentaeritritol con el objetivo de obtener un polioliol de mayor índice de hidroxilo [5-11].

El aceite de ricino está constituido en un 90% por triglicérido del ácido ricinoleico. Cada rama del triglicérido tiene diecinueve átomos de carbón; un grupo hidroxilo en el carbono siete y un doble enlace *cis* entre los carbonos nueve y diez. Es entonces un polioliol de cadenas carbonadas largas, con dobles enlaces en cada cadena.

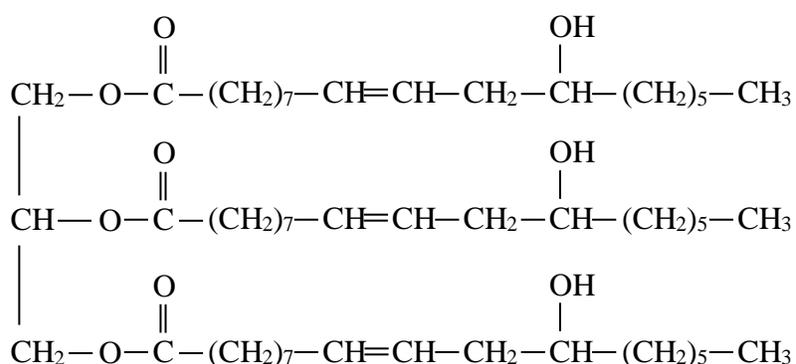


Figura 1. Esquema de la molécula del aceite de ricino

El interés científico y comercial sobre el aceite de ricino se basa en la composición, el precio bajo y las múltiples aplicaciones de este recurso renovable [1, 12-17].

En la Universidad Industrial de Santander, grupo de polímeros, se tiene una amplia trayectoria y tradición de investigación sobre síntesis, caracterización y desarrollo de productos utilizando aceite de ricino [5-11, 18-30]. Esta tesis se enmarca en esa tradición de investigación y desarrollo.

La revisión bibliográfica muestra importantes aportes al estudio de la cinética de formación de IPN, enfocándose en el efecto de la concentración de las especies, catalizadores, iniciadores, agentes entrecruzantes y temperatura de reacción [2] [31-35]. Sin embargo, poca atención se ha puesto en los estudios de velocidades relativas de reacción de síntesis de las dos redes individuales que conforman el IPN y, la influencia de estas velocidades relativas sobre la morfología y propiedades del producto. Investigadores reconocidos como Klempner, Frisch y Sperling han llamado la atención sobre este punto. Suthar [31] presentó una revisión sobre

estudios cinéticos de formación de IPN y señaló la ausencia y la necesidad de estudiar este tema:

“Sperling and coworkers [36-37] and Klempner et al. [38] have achieved very important results from the kinetic studies of IPN formation. However, generally little attention has been paid to the studies on the relative formation rates of the two individual networks in the IPN. The relative reaction rates can appreciably affect the degree of mixing chemical behavior properties and morphology of IPNs.”

En la presente revisión bibliográfica no se encontró respuesta al llamado de estos autores. En el laboratorio de polímeros de la UIS se consideró que la relación entre las velocidades relativas de formación de las redes y la estructura y propiedades del IPN obtenido es un tema de interés científico y práctico que bien merece la dedicación de una investigación al respecto. Este es el tema de la presente investigación.

El tema es de interés científico y práctico. Es de interés científico conocer la relación entre las velocidades de formación de cada red, la morfología y el comportamiento dinámico mecánico. El interés práctico radica en que se puede obtener una morfología y un comportamiento viscoelástico y mecánico predeterminados, mediante el ajuste de las condiciones de síntesis del material.

En este orden de ideas, se propuso el desarrollo de un trabajo de investigación de tipo experimental, inductivo, en el que se pretendía evaluar la hipótesis “la morfología y el comportamiento dinámico mecánico de un material IPN formado simultáneamente depende de las velocidades relativas de formación de las redes que los conforman”.

La determinación de las ecuaciones de velocidad de reacción se hizo mediante ajuste de datos experimentales obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Esta técnica analítica permite obtener la curva de velocidad de reacción y ajustar los datos experimentales a un modelo válido para reacciones heterogéneas utilizando a menudo ecuaciones cinéticas experimentales [39-40]. Con estos modelos se estudia la reacción de curado como un solo proceso cinético, sin tener en cuenta los distintos procesos reactivos, ni las distintas etapas por las que evoluciona el sistema. Los métodos cinéticos empíricos por DSC ofrecen la posibilidad de obtener parámetros cinéticos utilizando modelos cinéticos experimentales, que no requieren el conocimiento de la ecuación de velocidad de reacción y consideran que para un grado de conversión determinado, el proceso reactivo presenta el mismo mecanismo de reacción, independiente de la temperatura de curado.

La morfología de los IPN sintetizados se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM para determinar tamaño, forma, distribución e interacción de los dominios de fases. El comportamiento viscoelástico fue estudiado mediante Análisis Dinámico Mecánico Térmico DMTA.

La evaluación de la hipótesis de trabajo se hizo mediante correlación de los resultados de velocidad de reacción, morfología y propiedades viscoelásticas de IPN formado simultáneamente. Se sintetizaron IPN con diferentes proporciones másicas globales de poliuretano y poliestireno entrecruzados.

Los trabajos experimentales fueron realizados en el laboratorio de polímeros de la Universidad Industrial de Santander – UIS, en el Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración (LRAC) de la facultad de Ingeniería Química y en departamento de Ingeniería de Materiales de la facultad de ingeniería Mecánica de la Universidad Estatal de Campinas – UNICAMP de Brasil.

El libro de tesis consta de cinco capítulos cuyo índice analítico se orienta a mostrar cómo se articulan los capítulos de la tesis en busca de confrontar la hipótesis de investigación.

En el primer capítulo se presentan los resultados y una expresión matemática de la velocidad de reacción de formación de la red de poliuretano. En el segundo capítulo se presentan los resultados experimentales y la expresión matemática de la velocidad de formación de la red de poliestireno. Al conocer las expresiones de velocidad de formación de cada red tenemos elementos para analizar la velocidad relativa de formación de las redes que conforman el IPN.

El análisis de los termogramas y el tratamiento de los datos experimentales obtenidos de la formación de las redes de poliuretano y poliestireno por calorimetría diferencial, condujo a la identificación de cada uno de los picos presentes y a la formulación de las correspondientes ecuaciones de velocidad de reacción.

Surge la pregunta de si la velocidad de formación del IPN es una combinación lineal de la velocidad de formación de cada red o si la ocurrencia simultánea de formación de las dos redes altera la velocidad de formación de cada una y del IPN en el sistema de polimerización simultáneo. En el capítulo tercero se presentan los resultados y las expresiones matemáticas de la velocidad de reacción de formación del IPN. Se hizo un análisis de la relación entre las velocidades de formación de cada red por separado y del IPN simultáneo, con respecto a la composición de la mezcla reaccionante y a la velocidad de calentamiento de la muestra y, se encontró

que la velocidad de reacción de formación del IPN simultáneo se puede expresar como una combinación lineal de las ecuaciones de formación de las redes de poliuretano y poliestireno; un resultado que apunta a dar respuesta a la pregunta formulada.

Conocida las velocidades de formación de cada red por separado y del IPN simultáneo, se procedió a estudiar la morfología y el comportamiento Dinámico-mecánico de los IPN producidos en diferentes condiciones de polimerización, esto es, con diferentes velocidades relativas de formación de las redes. Los resultados se reportan en el capítulo 4. Los datos experimentales fueron complementados con pruebas de hinchamiento en equilibrio que permitieron conocer el grado de entrecruzamiento de las redes en estudio.

En el capítulo 5 se presenta una discusión de los resultados obtenidos para generar un modelo cualitativo de la dependencia de la morfología y el comportamiento dinámico-mecánico de un IPN simultáneo con respecto a la velocidad relativa de formación de las redes que lo conforman. Este análisis refuerza la hipótesis formulada inicialmente.

Con base en los resultados experimentales se pudo concluir que la composición másica global del IPN determina tres agrupaciones, cada una con velocidad relativa de formación de las redes, morfología y comportamientos dinámicos mecánico diferentes.

La primera agrupación tiene una proporción poliuretano a poliestireno de 80/20 a 70/30; la segunda va de una relación poliuretano a poliestireno de 60/40 a 40/60 y la tercera agrupación, relación poliuretano a poliestireno de 30/70 a 20/80.

La velocidad de polimerización es mayor en la red que tiene mayor proporción másica global. Así, en la primera región, la velocidad de formación de la red de poliuretano es mayor que la velocidad de formación de la red de poliestireno, mientras que, en la tercera región, la velocidad de formación de la red de poliestireno es mayor que la velocidad de formación de la red de poliuretano. En la agrupación de composiciones intermedias, la magnitud de la velocidad de formación de cada red es aproximadamente igual. De otra parte, la reacción de polimerización de poliuretano comienza primero en el tiempo y a más baja temperatura que la reacción de polimerización de poliestireno.

Todos los IPN sintetizados son sistemas bifásicos, pero de características diferentes en cada agrupación. En la primera, se presenta una fase continua de mayor proporción másica de poliuretano y una fase dispersa, de mayor proporción másica

de poliestireno, de tamaño pequeño y de distribución homogénea de dominios de forma irregular, angulosa. En las micrografías SEM se insinúa una interfase que liga la fase continua con los dominios dispersos. En la segunda agrupación se observa fase continua con mayor proporción másica de poliuretano y una fase dispersa, con mayor proporción másica de poliestireno, de tamaño comparativamente grande, de distribución no homogénea de dominios de forma esférica. A diferencia de la primera agrupación, la micrografía SEM no presenta interfase continua que ligue los dominios dispersos con la fase continua. En la tercera agrupación, no se distingue fase dispersa, sino dos fases continuas, bi-continuas, una con mayor proporción másica de poliuretano y otra con mayor proporción másica de poliestireno.

La viscoelasticidad y el comportamiento dinámico mecánico de los IPN sintetizados también son diferentes en las agrupaciones descritas. En la primera agrupación, de alta proporción másica global de poliuretano, el módulo de almacenamiento del IPN, a  $-50^{\circ}\text{C}$ , es más alto que el de poliuretano puro; en la tercera agrupación, a alto contenido global de poliestireno, el módulo de almacenamiento del IPN es mayor que el del poliestireno puro, mientras que, a composiciones globales intermedias, el módulo de almacenamiento es menor que el de poliuretano puro.

La presencia de dominios de fase de diferente composición se refleja en la aparición de dos picos  $\text{Tan } \delta$ . El primer pico corresponde al dominio de mayor proporción másica de poliuretano y el segundo pico corresponde al dominio de mayor proporción másica de poliestireno. La posición del máximo del pico  $\text{Tan } \delta$  se toma como la temperatura de transición vítrea del dominio correspondiente. Una menor diferencia de temperatura de transición vítrea entre los dominios de fase es indicativa de mayor grado de mezcla. En la primera y la tercera agrupación, la diferencia de temperatura de transición vítrea entre los dominios de fase es relativamente pequeña, en comparación con el valor de la diferencia en las composiciones intermedias, segunda agrupación.

La altura del pico  $\text{Tan } \delta$  es indicativa de movilidad molecular, de capacidad de disipación de energía, en el dominio correspondiente. Se observa una disminución de la altura del primer pico en la medida en que aumenta el contenido global de poliestireno.

Se analizaron y correlacionaron todos estos resultados experimentales y se propuso un modelo de relación que los explica y abarca.

Según el modelo propuesto, en la primera agrupación, el poliuretano, componente de mayor proporción másica global, presenta mayor velocidad relativa de polimerización, va abarcando una mayor fracción del volumen del sistema por lo

que se convierte en fase continua. El estireno que no ha reaccionado va quedando atrapado en diferentes puntos del sistema, con lo cual se forma una distribución homogénea de dominios pequeños en los que poliestireno está en mayor proporción másica local. Avanzado el proceso de formación de la red de poliuretano, comienza a polimerizar en poliestireno atrapado en la malla de poliuretano y el poliestireno que ha ido ocupando espacios libres. En estos espacios ocupados en mayor proporción másica de poliestireno se forman los dominios pequeños y homogéneamente dispersos de poliestireno. La composición y la morfología de esta agrupación es típica de un sistema compuesto de un material blando reforzado por una dispersión homogénea de material rígido. Las propiedades viscoelásticas confirman esta conclusión.

En la segunda agrupación, los dos componentes del IPN, a proporciones másicas intermedias, presentan velocidades de polimerización cercanas. La continuidad de la fase rica en poliuretano se puede explicar a partir de que la reacción de polimerización de este componente comienza más temprano, a más baja temperatura que la polimerización de poliestireno. La cercanía de las velocidades de formación de las redes explica el tamaño relativamente más grande de los dominios discretos de poliestireno, de forma más definida, esférica y de menor interconexión con la fase continua de predominio de poliuretano, en comparación con la morfología que presenta la primera agrupación. En resumen, la segunda agrupación presenta morfología típica de un sistema compuesto de un componente blando con refuerzos de partículas rígidas, de tamaño relativamente grande, sin mayor interacción entre las fases. El comportamiento viscoelástico confirma esta visión de la morfología de esta agrupación.

En la tercera agrupación, la polimerización del poliuretano comienza antes, pero la velocidad de polimerización del poliestireno es más alta. La primera condición tiende a producir una fase continua con predominio de poliuretano; la segunda condición tiende a producir una fase continua con predominio de poliestireno. El resultado es un sistema de fases bi-continua. Las propiedades viscoelásticas corresponden a esta morfología.

Los resultados de esta tesis sustentan la hipótesis de trabajo de la misma.

# 1. VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE POLIURETANO PRODUCIDO A PARTIR DE ACEITE DE RICINO MODIFICADO CON PENTAERITRITOL

## 1.1. INTRODUCCIÓN

El objeto de esta sección es deducir una ecuación de velocidad de reacción para producir poliuretano (PU) a partir de isoforona diisocianato (NCO) y aceite de higuera modificada con pentaeritritol (Poliol).

Trabajos previos estuvieron dedicados a la modificación de aceite de higuera con pentaeritritol con el fin de aumentar el índice de hidroxilo [5, 7-8, 10-11, 26, 29]. Se obtuvo una mezcla polioliol de mono y diglicéridos de pentaeritritol y de ácido ricinoleico en proporciones que fueron determinadas por espectroscopia de masas MALDI TOF: 21,2% mono-ricinoleato de pentaeritritol, 8,5% di-ricinoleato de pentaeritritol, 40,5% mono-glicérido de ácido ricinoleico y 20,8% di-glicérido de ácido ricinoleico [7-8], ver Figura 2.

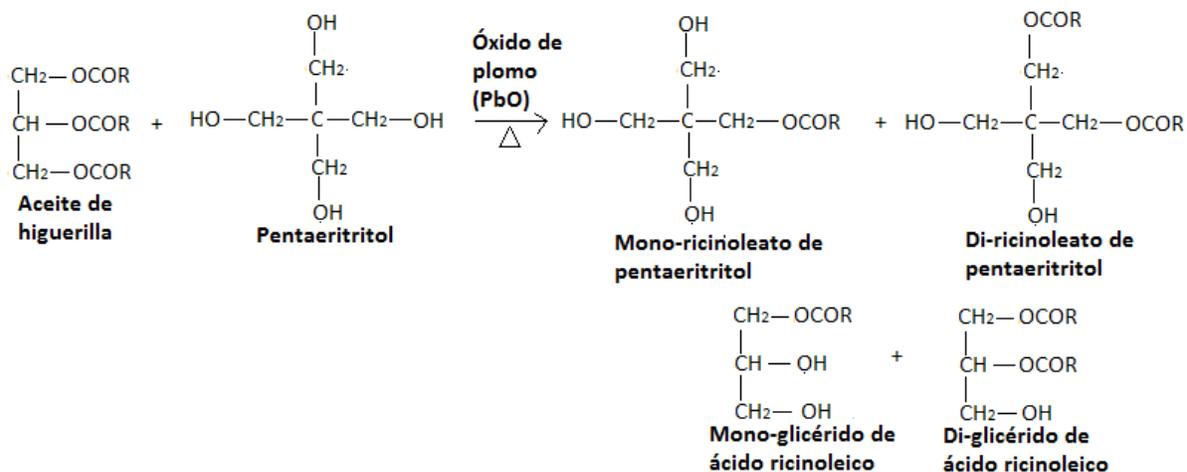


Figura 2. Esquema de reacción de transesterificación del aceite de ricino con pentaeritritol para obtener un polioliol mezcla de mono y diglicéridos

El sistema de reacción objeto del presente trabajo de investigación contiene dos monómeros: uno es la referida mezcla polifuncional, polioliol, de mono y diglicéridos; el segundo monómero es isoforona di-isocianato; el producto de reacción es una mezcla de poliuretanos. La Figura 3 muestra una representación de la reacción de formación de poliuretano [41]:

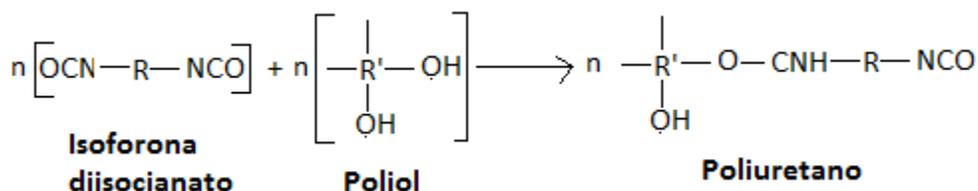


Figura 3. Esquema de reacción de formación de poliuretano a partir de isofoforona diisocianato y poliol.

Se hizo seguimiento de las reacciones de polimerización por calorimetría diferencial de barrido “DSC Q-10 TA-Instruments”. Se obtuvieron termogramas en los que aparecen dos picos solapados que sugieren la ocurrencia secuencial de dos reacciones. Teniendo en cuenta que uno de los monómeros, el poliol, es una mezcla de mono y di-glicéridos, surge la hipótesis de asignar cada pico del termograma a la reacción de cada uno de los monómeros [42]. Con esta hipótesis se calcularon los parámetros cinéticos correspondientes (energía de activación y factor de frecuencia) para las dos reacciones de polimerización. Sin embargo, los datos experimentales no se ajustaron a este modelo, por lo que hubo necesidad de formular una nueva hipótesis que incluyera la ocurrencia de dos reacciones de polimerización, con mono y di-glicéridos, y dos resistencias cinéticas actuando en paralelo, una debida al fenómeno químico y otra debida a un fenómeno físico, la difusión. Las resistencias actúan en ambas reacciones.

La hipótesis condujo a la formulación de preguntas que guiaron el trabajo de investigación: ¿En qué se fundamenta la hipótesis de dos resistencias en paralelo? ¿Cuáles parámetros cinéticos permiten caracterizar y cuantificar las resistencias a la reacción? ¿Cómo derivar una ecuación cinética a partir de la hipótesis formulada? ¿El modelo de ecuación de velocidad de reacción se ajusta a los datos experimentales? ¿Cuál es la resistencia que determina la velocidad de reacción?

En la Universidad Industrial de Santander se ha utilizado extensamente el aceite de higuera para la producción de diferentes materiales poliméricos. El trabajo pionero fue la cinética de transesterificación de aceite de higuera con glicerol, en el que se reportó la formación de una mezcla de mono y di-glicéridos [43]. Se han producido elastómeros a partir de aceite de higuera puro o modificado con diversos polioles con el fin de aumentar el índice de hidroxilo del aceite de higuera y de esa manera generar diferentes grados de entrecruzamiento del elastómero producido [5, 8-9, 28, 30, 44]. Se han realizado estudios de caracterización físico mecánica de los poliuretanos elastómeros producidos [5, 8-9, 28, 30, 44]. Además, se han preparado redes interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de higuera y estireno entrecruzado con divinilbenceno que luego han sido evaluados en cuanto a morfología y propiedades mecánicas [6-7, 10-11, 26, 30]. La calorimetría diferencial de barrido ha sido extensamente utilizada para hacer seguimiento de las reacciones correspondientes en estudios cinéticos y como parte de las técnicas de caracterización de los materiales obtenidos [27, 42, 45]. Todo este trabajo de

investigación ha permitido acumular experiencia en el manejo del aceite de higuierilla puro o modificado, en la realización de reacciones de polimerización para sintetizar materiales de diferentes composiciones y morfologías que conducen a materiales de diferentes propiedades mecánicas. El interés actual en el estudio de la cinética de estas reacciones surge a partir de la hipótesis de la posible relación entre las condiciones de velocidad de reacción y la morfología del material sintetizado. Eventualmente se podría determinar el comportamiento de un material a partir de las condiciones de reacción de síntesis del material.

La síntesis de poliuretanos a partir de aceite de higuierilla y la utilización de la calorimetría diferencial de barrido como técnica de seguimiento de la reacción y de caracterización del polímero obtenido también es objeto de investigación en otros laboratorios del mundo [31, 46-51].

## **1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **1.2.1. Modificación del aceite de ricino (preparación de polioli).**

Un polioli mezcla de mono y digliceridos (Polioli, número hidroxil 233,8 mg KOH/g) fue preparado en el laboratorio [7, 10, 44, 46]. Para ello, un reactor de cuatro bocas equipado con agitador, termómetro, condensador y entrada de nitrógeno para asegurar una atmósfera inerte fue cargado con aceite de ricino grado USP (AR, número hidroxil 160mg KOH/g, Laboratorios Leon S. A., Colombia.) y pentaeritritol (PTOL, Fisher) en una proporción previamente establecida, junto con el catalizador óxido de Plomo (OP, Merck) en una proporción de 0,05% basada en la cantidad de aceite de ricino. La reacción fue llevada a cabo a una temperatura de 210°C +/- 5°C durante 2.5 horas.

### **1.2.2. Preparación de las muestras**

Para la preparación de los poliuretanos se utilizaron como reactivos, Isoforona diisocianato (IPDI, al 99%, Aldrich) y el polioli cuya preparación fue descrita en el numeral anterior. Se mezclaron muestras de 1g de polioli y 0,4632g de isoforona diisocianato (composición equimolar NCO/OH = 1) en tubos de ensayo y se agitaron hasta homogeneización de la mezcla

$$C_{A_0} = C_{NCO_0} = 2811,43 \frac{mol}{m^3}$$

La concentración inicial de reactivos se mantuvo igual, en proporción estequiométrica, en todas las pruebas realizadas.

Se utilizaron muestras de 10 a 20mg en cápsulas de aluminio herméticas para su posterior polimerización en el Calorímetro Diferencial de Barrido DSC.

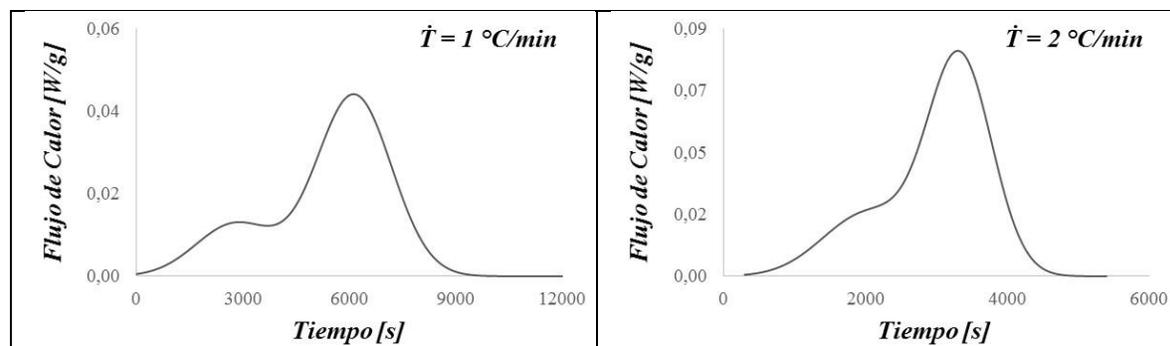
### 1.2.3. Polimerización monitoreada por DSC

Cada ensayo de polimerización se hizo a velocidad constante de calentamiento en un intervalo de temperatura entre -10 y 240°C. Se realizaron pruebas a diferentes velocidades de calentamiento, 1°C/min, 2°C/min, 3°C/min, 5°C/min, 8°C/min, 13°C/min, 21°C/min, 34°C/min y 50°C/min en un calorímetro diferencial de barrido DSC-Q 10 TA Instrument, (DSC) con equipo de enfriamiento (“DSC Refrigerated Cooling System, TA-Instruments”). Durante las pruebas se mantuvo flujo de nitrógeno a razón de 50ml/min. Cada ensayo se hizo por duplicado o triplicado.

### 1.2.4. Tratamiento de datos experimentales.

El termograma que se obtiene de cada ensayo de polimerización en el calorímetro diferencial es una curva de flujo de calor en watio/gramo vs temperatura en grados centígrados, ( $T, \dot{q}$ ). El flujo de calor representa la velocidad de calor liberado por la muestra a medida que ocurre la reacción.

La Figura 4 muestra los termogramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.



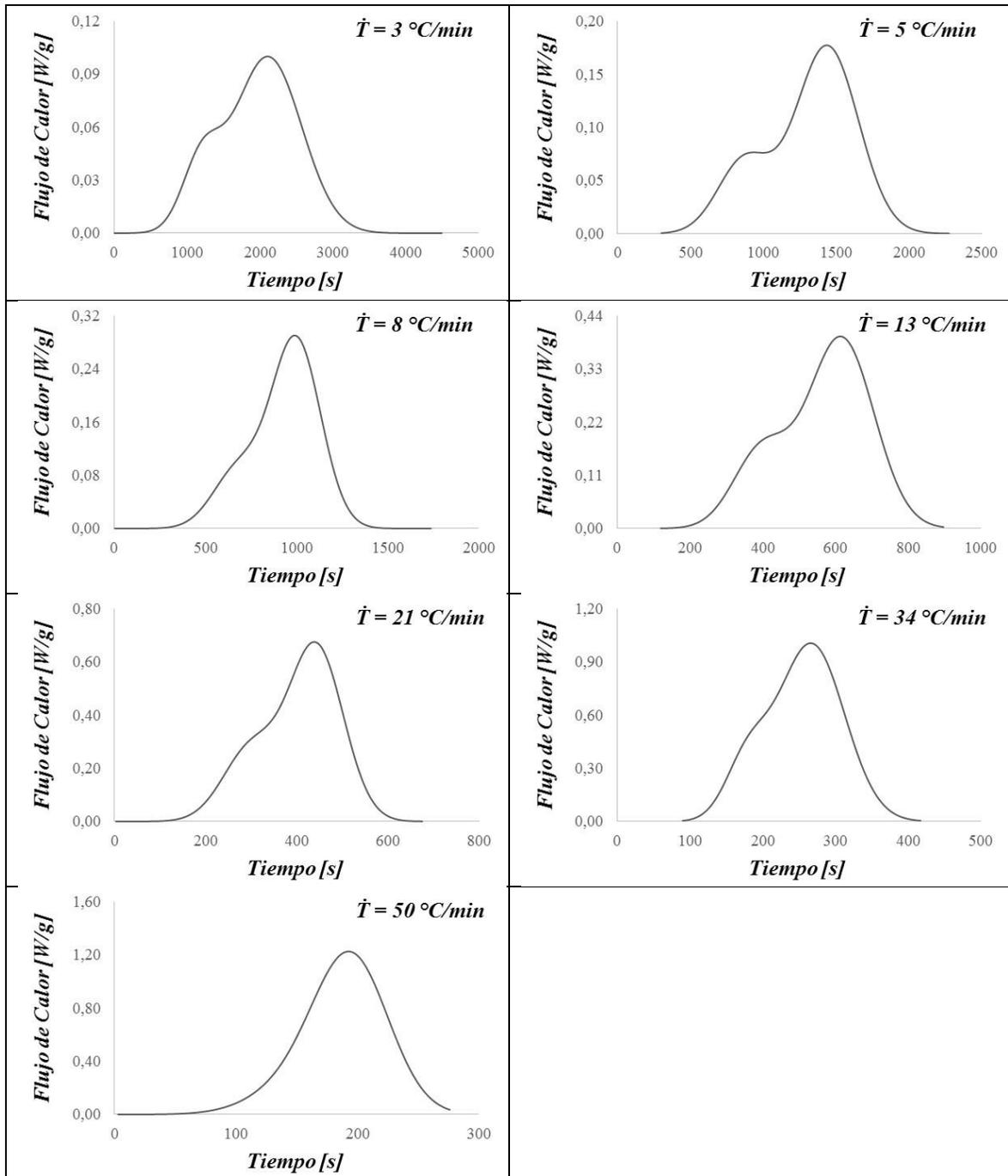


Figura 4. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial del barrido para cada una de las velocidades de calentamiento.

Tiempo de reacción:

Puesto que cada ensayo ocurre a una determinada velocidad de calentamiento,  $\dot{T}$ , la temperatura, T, está directamente relacionada con el tiempo de reacción:

$$T = -10 + \dot{T} * (t - 0) = -10 + (\dot{T} * t) [=]^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$t = \frac{T + 10}{\dot{T}} \quad (2)$$

Conversión:

A partir de cada curva  $(T, \dot{q})$  y la ecuación 1, se puede construir una curva tiempo, flujo de calor  $(t, \dot{q})$  como se muestra en la Figura 5. El área bajo la curva representa calor liberado, que corresponde a la reacción de toda la muestra si se considera todo el pico de reacción, o al calor liberado por la fracción que ha reaccionado si se considera una parte de la superficie del pico.

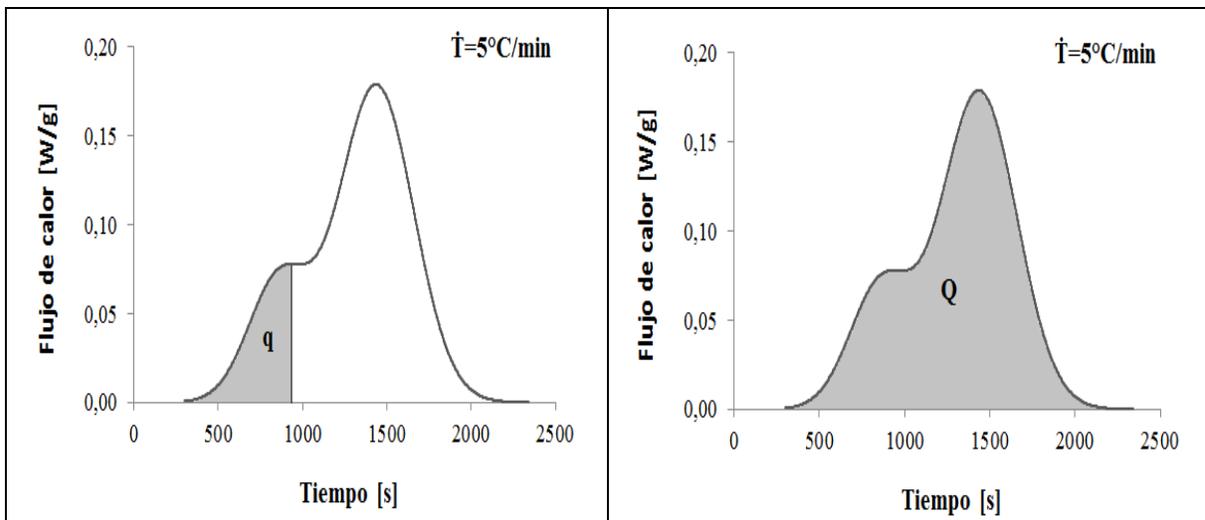


Figura 5. Comparativo entre las gráficas del calor liberado por la fracción que ha reaccionado ( $q$ ) y el calor liberado por toda la muestra después de haber reaccionado completamente ( $Q$ ).

Área parcial:

$$\int_{t_0}^t \dot{q} dt = q [=] \frac{J}{g} \quad (3)$$

Área total, de todo el pico:

$$\int_{t_0}^{t_f} \dot{q} dt = Q [=] J/g \quad (4)$$

El calor de reacción se calcula convirtiendo masa en mol de monómero A:

$$\Delta H = Q \cdot M_A [=] J/molA \quad (5)$$

Donde:  $M_A$  es la masa molecular de A

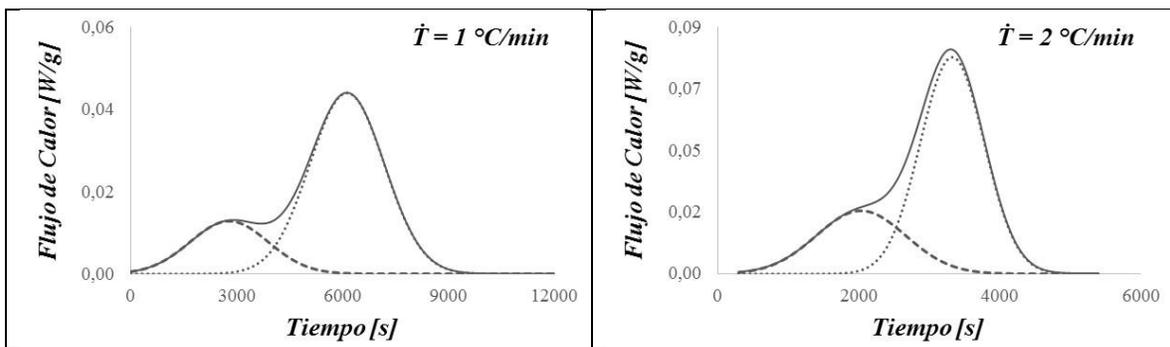
La conversión de monómero es la relación entre el número de moles de monómero que ha reaccionado y el total de moles de monómero en el alimento; en términos de calor liberado, la conversión de monómero es la relación entre el calor liberado por reacción del monómero que ha reaccionado y el total de calor que se libera por reacción completa:

$$X_A = \frac{q}{Q} = \frac{qM_A}{\Delta H} \quad (6)$$

Se obtiene un vector [tiempo, temperatura, conversión]  $[t, T, X_A]$ , del que se puede obtener, en hoja de cálculo, la velocidad de cambio de conversión para cada tiempo de reacción  $[t, dX_A/dt]$ .

De esta manera, a partir de los datos del termograma se obtiene el vector  $[t, T, X_A, dX_A/dt]$ .

Las curvas  $(t, q)$ , Figura 5, lo mismo que los correspondientes termogramas, Figura 4, sugieren la presencia de dos picos solapados. Por esta razón, se hizo un procedimiento de separación de picos, utilizando un software especializado (deconvolución). La Figura 6 muestra los resultados.



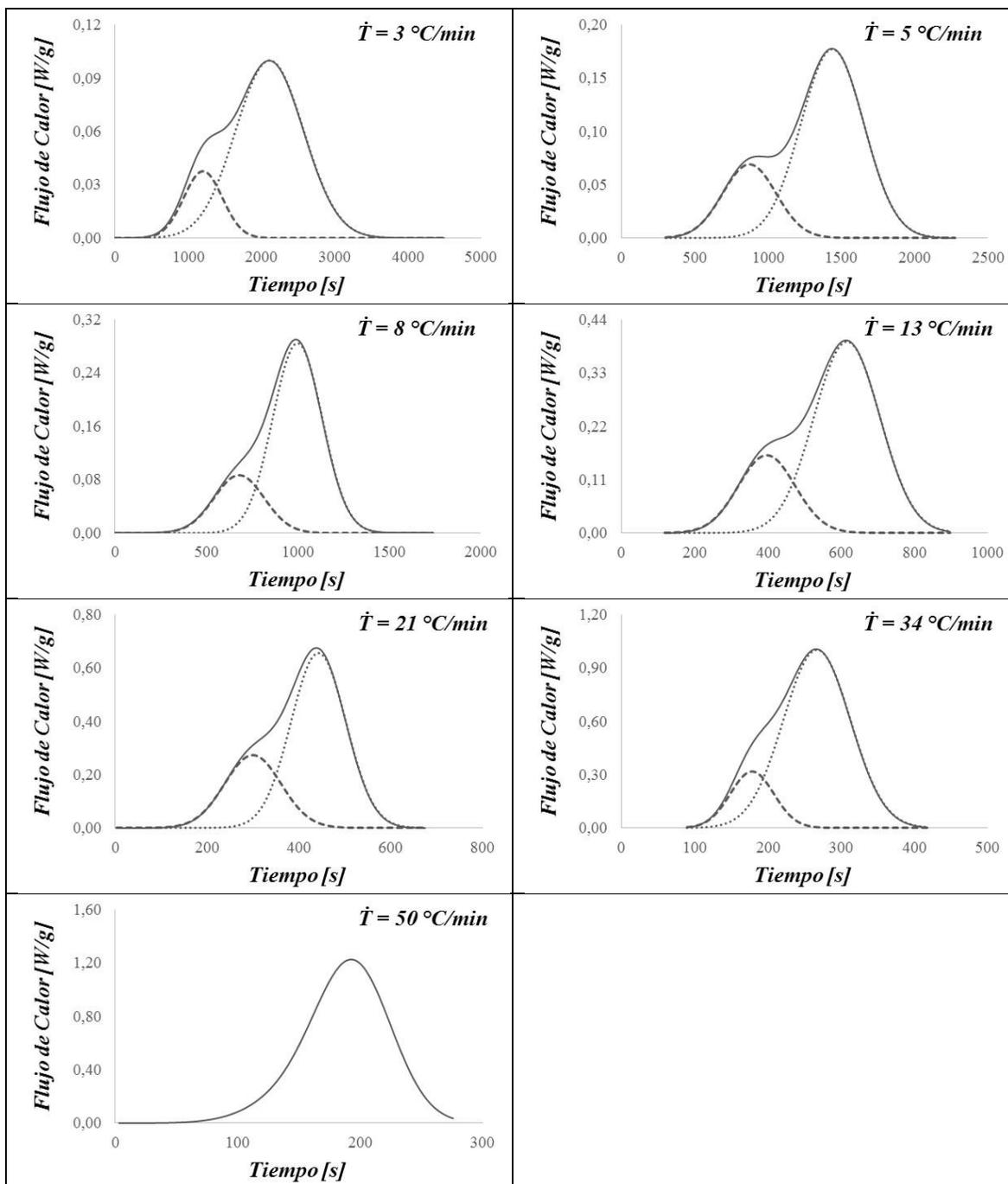


Figura 6. Termogramas con separación de picos para cada una de las velocidades de calentamiento.

Con el tratamiento de datos descrito, es posible calcular para cada pico un vector  $[t, X_A, dX_A/dt, T]$ . Este vector contiene los datos necesarios para hacer un análisis de la velocidad de reacción.

## 1.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 1.3.1. Análisis de los Termogramas

La aparición de dos picos en los termogramas se puede interpretar como indicativo de la existencia de dos reacciones paralelas de polimerización de di-isocianato con la mezcla de mono glicéridos (X1) y di glicéridos (X2) que conforman el polioli, Figura 7. La reactividad de los grupos hidroxilo no es igual si se trata de mono o diglicéridos, puesto que la reactividad depende del ambiente cercano que afecta al grupo hidroxilo [52-53].

En el caso en estudio, los grupos hidroxilo de las cadenas largas de ácidos grasos, están más libres, tienen menos interacciones con grupos vecinos y por consiguiente mayor reactividad que los grupos hidroxilo de las cadenas de mono glicéridos que tiene otro grupo hidroxilo vecino con el cual puede formar puentes de hidrógeno que estabilizan el sistema y disminuyen la reactividad.

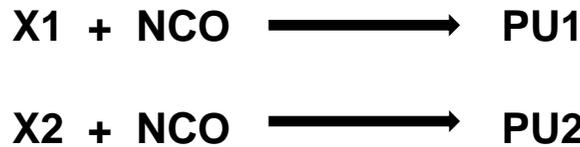
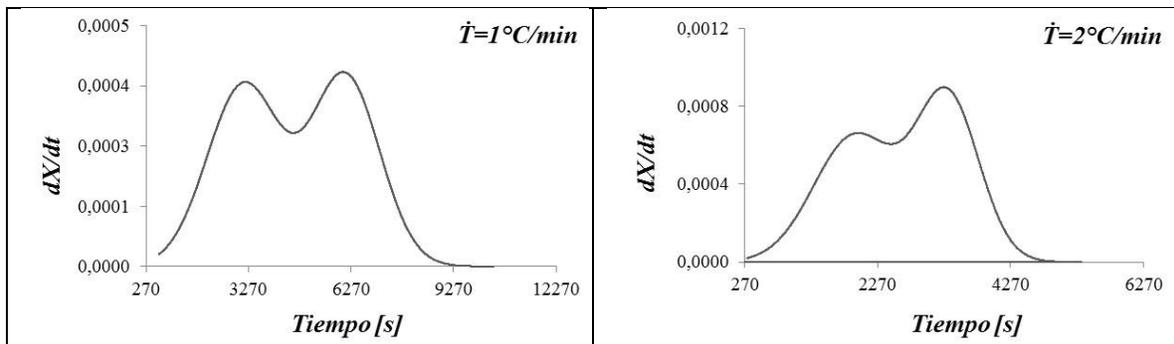


Figura 7. Sistema de reacción en paralelo de mono y diglicéridos para formar poliuretanos

### 1.3.2. Modelo Cinético

A partir del vector  $[t, X_A, dX_A/dt, T]$  se grafica la curva  $[T, dX_A/dt]$  correspondiente a cada velocidad de calentamiento, Figura 8.



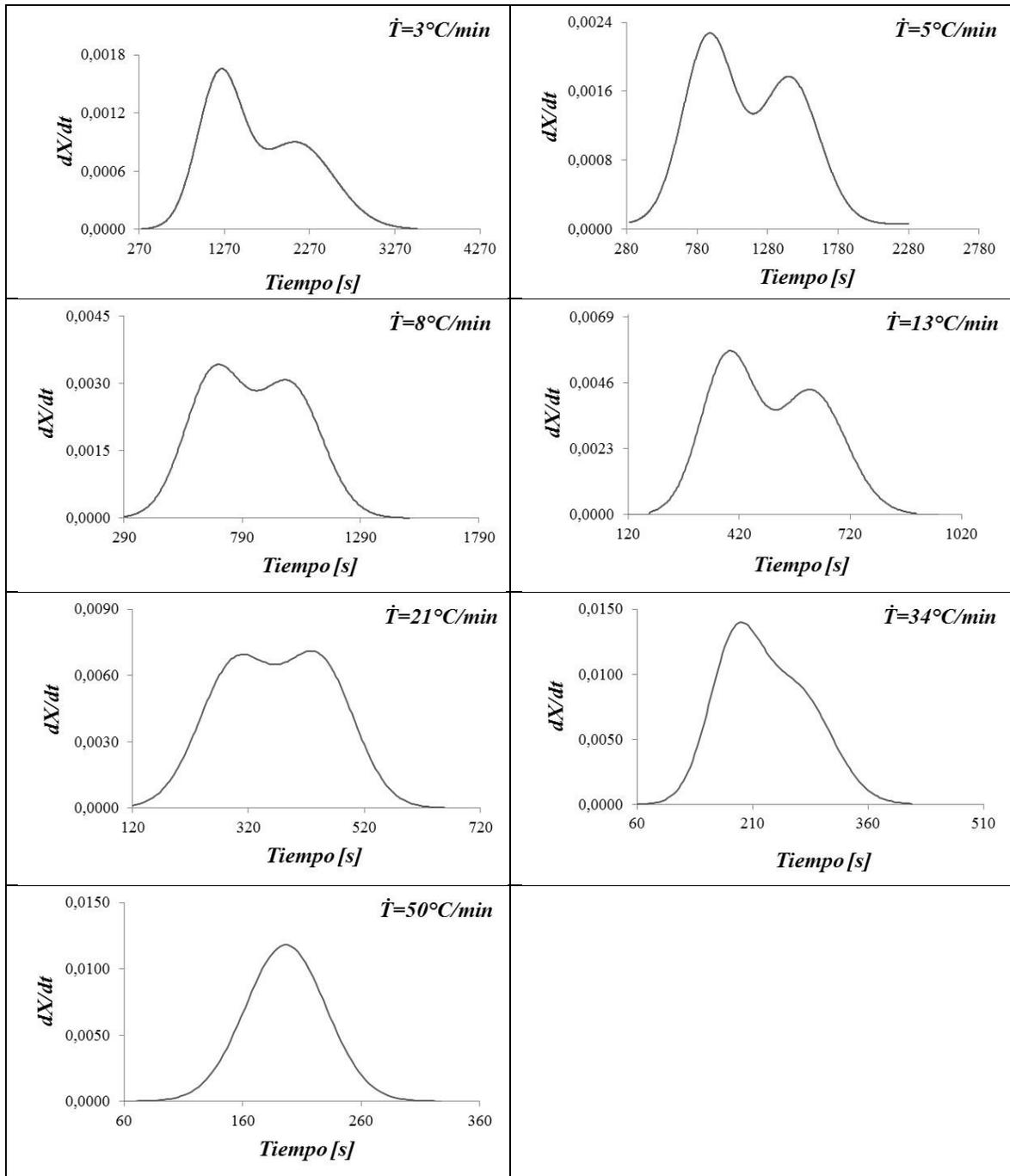


Figura 8. Gráficas de velocidad de reacción contra temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento.

El objetivo es formular un modelo de velocidad de reacción que se ajuste a los datos de la Figura 8.

La ocurrencia de dos reacciones y la aparición de dos picos en el termograma sugieren que cada pico corresponde a una reacción. Un modelo cinético sencillo de orden  $n$  y velocidad específica que sigue la ecuación de Arrhenius:

$$r = kC_{A0}^n(1 - X_A)^n \quad (7)$$

Donde:

$$k = A * \exp(-E_a/RT) \quad (8)$$

La velocidad total de consumo de monómero,  $r_p$ , en la polimerización será igual a la suma de las velocidades de gasto de monómero en cada reacción:

$$r_p = r_1 + r_2 \quad (9)$$

De acuerdo con este modelo, la ecuación velocidad de polimerización sería:

$$r_p = (A_1 \exp(-E_{a1}/RT) + A_2 \exp(-E_{a2}/RT)) * C_{A0}^n(1 - X_A)^n \quad (10)$$

Mediante el método de isoconversión [27, 47, 54-55] se calculó la energía de activación a igual conversión y diferentes velocidades de calentamiento. En el Anexo 1 se presenta el método de cálculo. Se repitió el procedimiento a varias conversiones para todos los valores disponibles de velocidad de calentamiento. Se encontró que para cada pico, el valor de la energía de activación calculada dependía de la conversión, como se muestra en la Figura 9. Debe notarse que a cada conversión corresponde una temperatura en el vector  $[t, X_A, dX_A/dt, T]$ . En consecuencia, el valor de la energía de activación calculada no es constante con la temperatura, sino que depende de la temperatura.

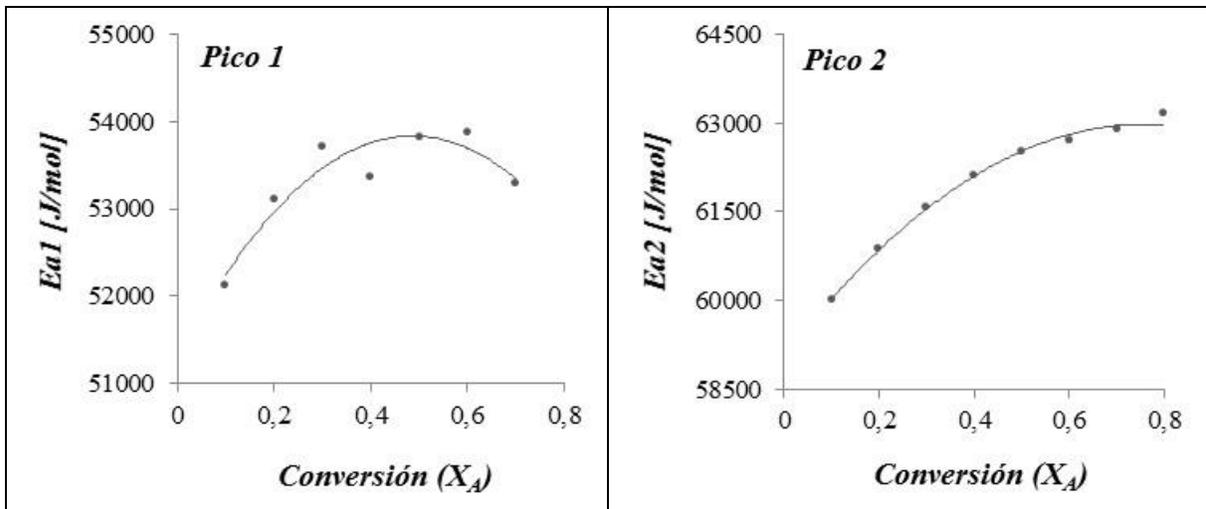


Figura 9. Energía de activación calculada y ajustada a una ecuación polinómica de segundo grado para cada uno de los picos.

La variación observada de energía de activación con conversión no es muy significativa numéricamente (menor a 10% en el intervalo de conversión de 0,1 a 0,9), pero no es al azar sino que marca una tendencia creciente para los dos picos. La dependencia de la energía de activación con respecto a la conversión contradice las bases de la ecuación de Arrhenius puesto que la energía de activación es una barrera energética que no depende de la conversión ni de la temperatura sino solamente de cada reacción en particular. Sin embargo, se intentó tomar un valor fijo de energía de activación para cada pico (promedio y valores alrededor del promedio) y se recalcularon los parámetros de la ecuación 10. Sin embargo, los datos experimentales no se ajustaron a la ecuación de velocidad de reacción (factores de correlación menores que 0,5). Con base en todo lo anterior, se consideró que el modelo propuesto no era adecuado.

En busca de un nuevo modelo, se partió del concepto de energía de activación como barrera energética que debe ser superada para que ocurra la reacción. Los datos indican que ambos picos presentan una resistencia neta creciente. Una función creciente se puede considerar como la suma de dos funciones, una constante y otra creciente. Una resistencia que cambie a medida que ocurra la reacción puede ser la resistencia a la difusión. La variación de la resistencia por difusión se puede explicar por los cambios progresivos de viscosidad del medio debido al aumento del tamaño molecular y a la complejidad creciente del sistema por la ocurrencia de ramificaciones y entrecruzamiento de cadenas, fenómenos propios de la polimerización de un monómero polifuncional. Las dos resistencias actúan simultáneamente, luego se trata de resistencias en paralelo.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_{Dp}} \quad (11)$$

El inverso de la resistencia total sería la suma de los inversos de la resistencia química  $R_A$ , y la resistencia a la difusión,  $R_{Dp}$ ,

El inverso de la resistencia química es la velocidad específica de reacción que, a su vez, es función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius,

$$\frac{1}{R_A} = k_A = A * \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

El inverso de la resistencia a la difusión es la velocidad específica de difusión que se puede considerar función de la temperatura análoga a la ecuación de Fick:

$$\frac{1}{R_{D\rho}} = k_{D\rho} = -D\rho * f(X_A) \quad (13)$$

El coeficiente de difusión,  $D\rho$ , es una función de temperatura de acuerdo con las ecuaciones de Nernst-Einstein y la ecuación empírica de Wilke [56]. En forma general y para efectos de hallar una relación empírica que se ajuste a los datos experimentales, se toman las siguientes expresiones:

$$D\rho = B'T^s \quad (14)$$

$$k_{D\rho} = -BT^s \quad (15)$$

La ecuación (11) se puede reescribir en términos de velocidad específica:

$$k = k_A + k_{D\rho} \quad (16)$$

Retomando la ecuación (9) con la hipótesis de dos reacciones y dos resistencias en paralelo se tendría la siguiente expresión general de velocidad de reacción:

$$r_p = (A_1 \exp(-E_1/RT) + B_1 T^s + A_2 \exp(-E_2/RT) + B_2 T^s) * C_{A0}^n (1 - X_A)^n \quad (17)$$

Se hizo una estimación de parámetros de la ecuación (17) haciendo uso del método Levenberg-Marquardt [57] para ajustar la ecuación a los datos experimentales.

Los resultados se presentan en la Tabla 1. El análisis dimensional para determinar las unidades de los coeficientes  $A_i, B_i$  se presenta en el Anexo 2.

**Tabla 1. Parámetros calculados para el modelo propuesto**

$\dot{T}$ [°C/min]	$Ea_1$ [J/mol]	$Ea_2$ [J/mol]	$A_1$ [mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> s]	$A_2$ [mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> s]	$B_1$ [mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> sK <sup>1,1</sup> ]	$B_2$ [mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> sK <sup>1,1</sup> ]	s	n
1	40000	53000	1614,15	14740,04	-5,81E-8	-3,49E-8	1,1	1,1
2	40000	53000	1408,14	20165,98	-5,99E-8	-8,44E-8	1,1	1,1
3	40000	53000	4889,18	26362,45	-6,03E-7	-2,82E-9	1,1	1,1
5	40000	53000	4916,13	27320,00	-7,56E-7	-1,01E-7	1,1	1,1
8	40000	53000	3003,53	28420,44	-9,85E-7	-3,03E-7	1,1	1,1
13	40000	53000	6672,22	40348,14	-2,22E-6	-3,38E-7	1,1	1,1

21	40000	53000	3423,22	27229,80	-1,29E-6	-5,75E-7	1,1	1,1
34	40000	53000	5767,95	39823,41	-2,64E-6	-2,71E-7	1,1	1,1
50	40000	-	949,36	-	-1,53E-6	-	1,1	1,1

**Tabla 2. Factor de correlación para el pico 1 y el pico 2**

<b>Velocidad de calentamiento. [°C/min]</b>	<b><math>R^2_1</math></b>	<b><math>R^2_2</math></b>
1	0,99	0,98
2	0,99	0,94
3	0,96	0,97
5	0,98	0,94
8	0,97	0,95
13	0,98	0,98
21	0,99	0,97
34	0,97	0,99
50	0,98	-

De la Tabla 1 y 2 se puede anotar las siguientes observaciones:

- El ajuste logrado está entre 94% y 99%.
- El ajuste de datos se hizo sobre la base de un valor fijo de energía de activación para cada reacción.
- El valor de los exponentes  $s$  y  $n$  se ajustó constante para todas las condiciones de velocidad de calentamiento.
- Los factores  $A_i$  y  $B_i$ , son independientes de la temperatura en cada prueba, y varían con la velocidad de calentamiento.

La Figura 10 presenta la variación de los coeficientes  $A_i$  y  $B_i$  con la velocidad de calentamiento. Obsérvese una tendencia creciente hasta un cierto valor, alrededor de 10°C/min, y luego se nota una tendencia a estabilizarse. Se propone una explicación del comportamiento observado: estos parámetros aumentan con la velocidad de calentamiento a bajas velocidades de calentamiento debido al aumento en agitación térmica y en complejidad morfológica del polímero en formación. A altas velocidades de calentamiento, estos efectos se saturan y en consecuencia los factores en consideración tienden a estabilizarse.

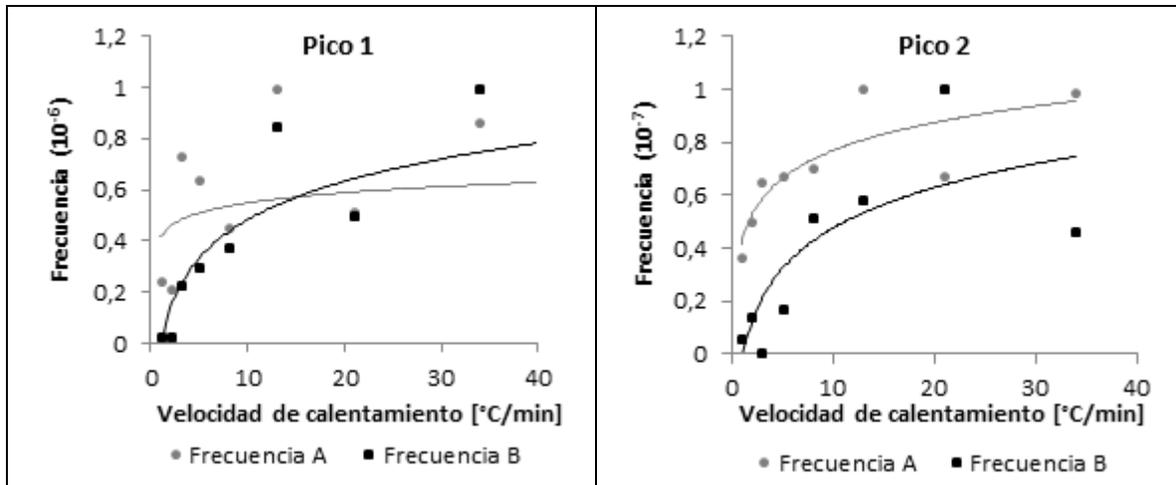
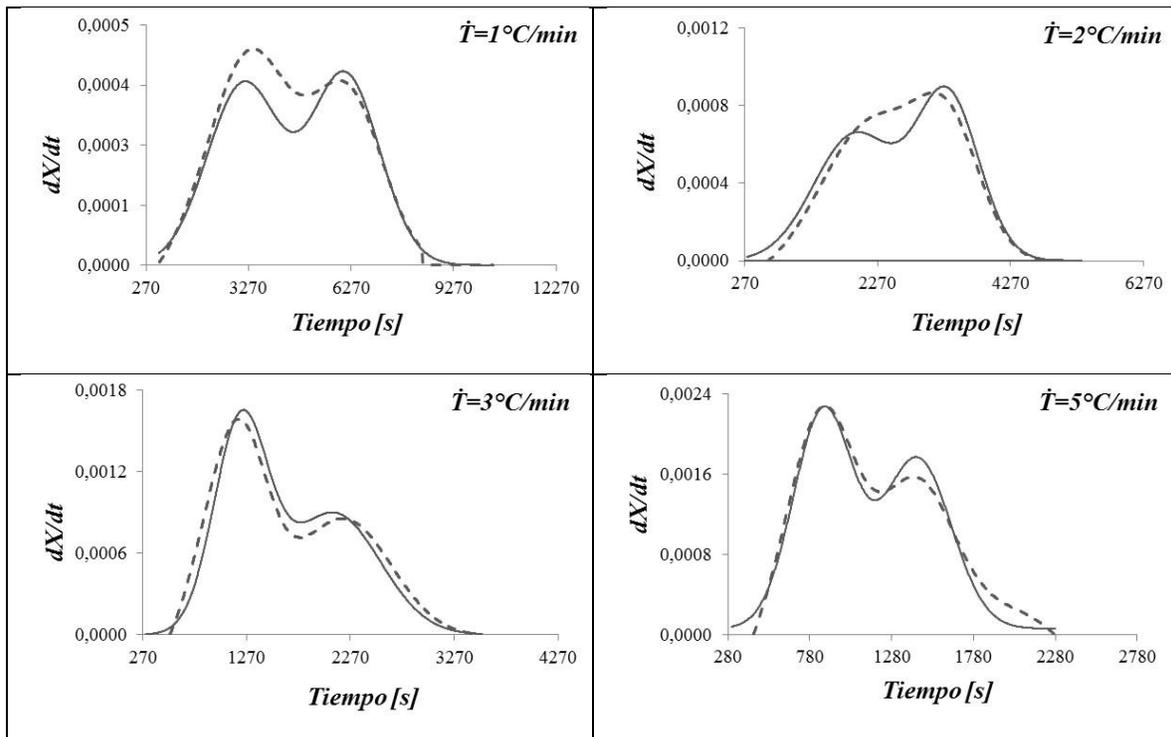


Figura 10. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre los valores de las frecuencias de Arrhenius y de difusión para cada uno de los picos.

Con los parámetros estimados se puede recalculer el vector  $[T, dX_A/dt]$  para comparar los datos experimentales con los estimados mediante el modelo propuesto, como se muestra en la Figura 11 para cada velocidad de calentamiento.



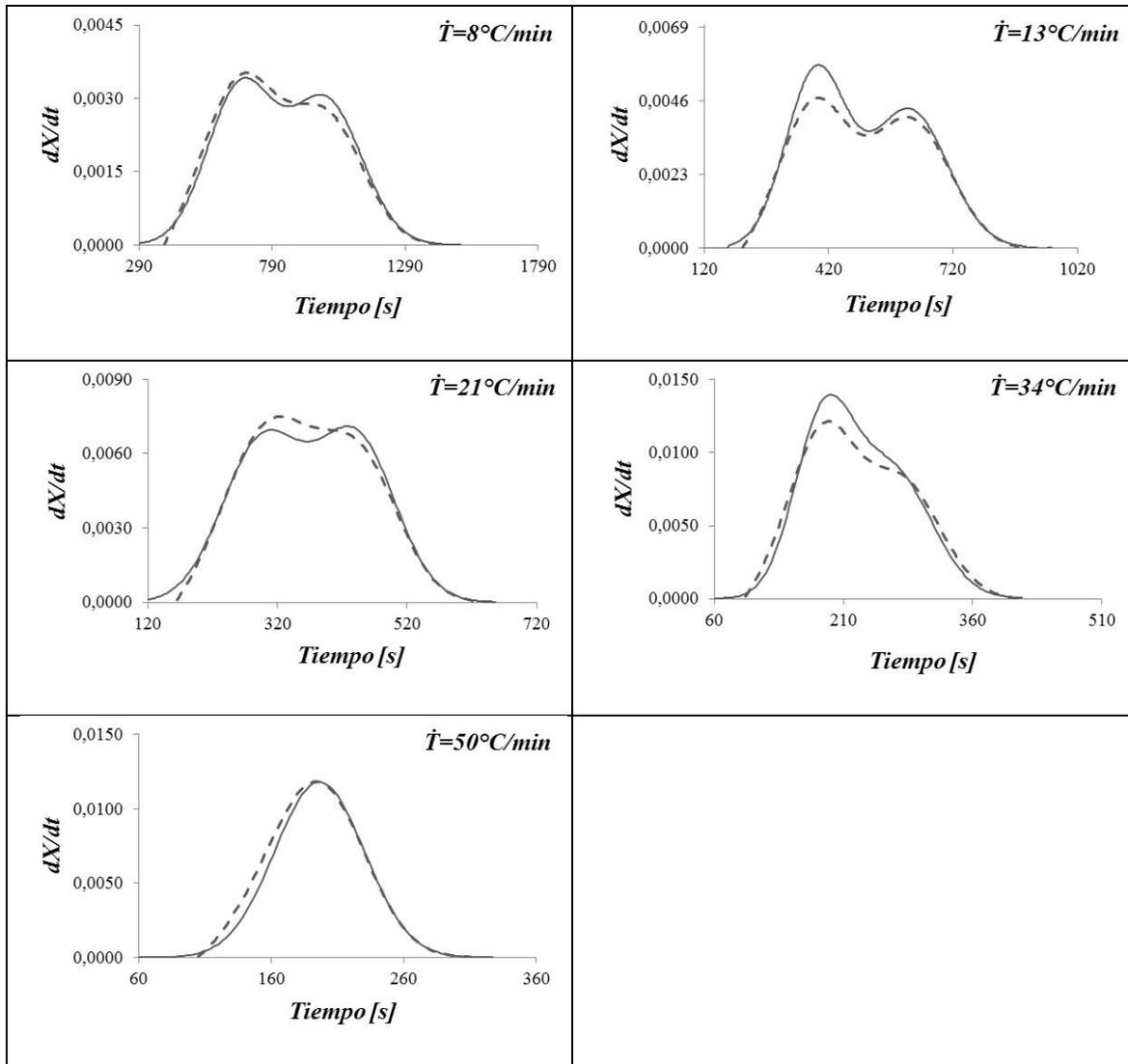


Figura 11. Graficas de  $dX_A/dt$  contra temperatura para la reacción de formación de PU con  $\text{NCO}/\text{OH}=1$  a 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34 y  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos modelo propuesto de resistencias química y física (de difusión).

En este punto resulta interesante analizar cuál sería el comportamiento esperado de cada resistencia del modelo propuesto, con respecto al aumento de temperatura y de conversión y, confrontar esas expectativas con los resultados experimentales. Se espera que la resistencia química disminuya a medida que aumenta la temperatura. De otra parte, se espera que la resistencia física disminuya por aumento de temperatura y aumente con la conversión.

La Figura 12 muestra la variación de cada resistencia con la conversión para el caso de velocidad de calentamiento  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se observa que, a bajas conversiones, o a bajas temperaturas, la resistencia química es mayor que la resistencia a la difusión (Figura 12b y d). A medida que aumenta la conversión o la temperatura, ambas

resistencias disminuyen, aunque el efecto sobre la resistencia química es mucho más acelerado, resultando que en un punto se invierte la relación y la resistencia por difusión es mayor que la resistencia química. De ese punto en adelante, en casi todo el intervalo de conversión, se puede afirmar que la resistencia a la difusión es mayor que la resistencia química.

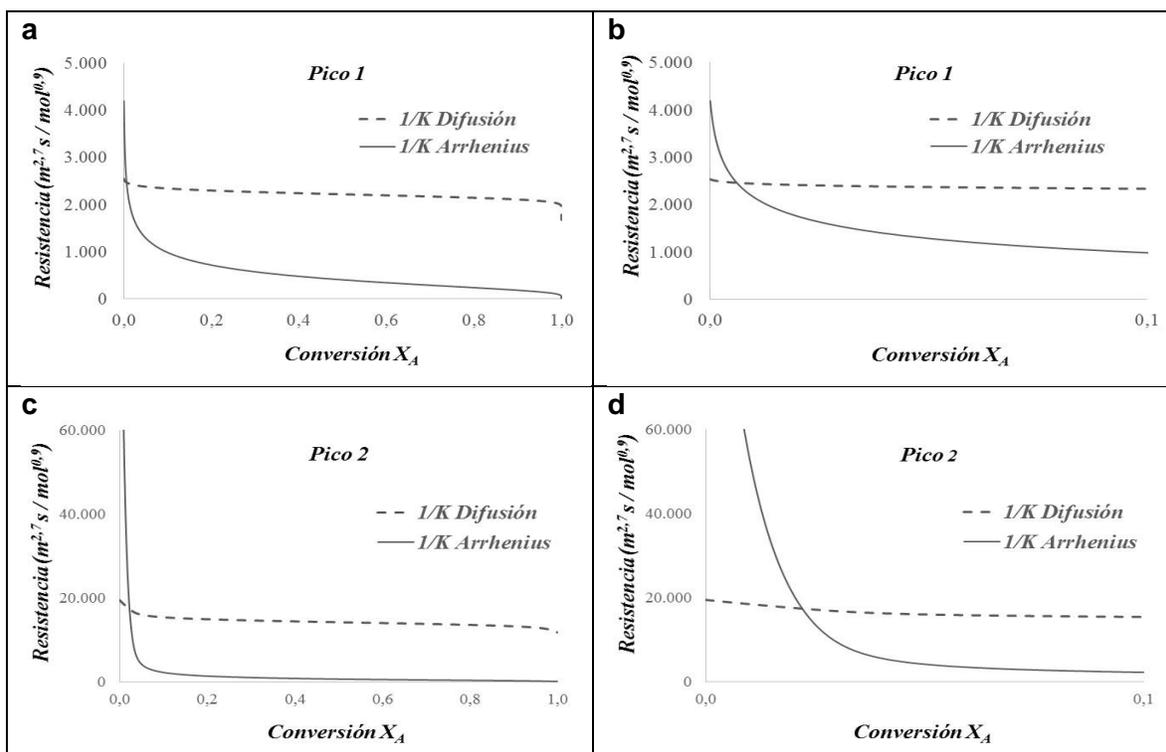


Figura 12. Comparación de resistencia química y física con la conversión. Velocidad de calentamiento  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . a: Pico 1; b: Pico1 ampliado entre 0 y 0,1 de conversión; c: Pico 2; d: Pico 2 ampliado entre 0 y 0,1 de conversión.

En el Anexo 3 se presentan las gráficas de resistencia química y física para diferentes valores de velocidad de calentamiento, en función de la conversión. Se observa el mismo comportamiento descrito para el caso de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 1.4. CONCLUSIONES

Se propone un modelo de reacción de polimerización de aceite de higuera modificado e isoforona diisocianato, basado en la ocurrencia de dos reacciones correspondientes a los compuestos mono y diglicéridos y dos resistencias en paralelo, una química y otra física por difusión. Fue posible ajustar los datos experimentales al modelo de reacción propuesto.

La resistencia química es mayor que la resistencia física a baja temperatura de reacción y a baja conversión, es decir, al inicio de las reacciones correspondientes a cada pico del termograma. Sin embargo, esta tendencia se invierte resultando que la resistencia física es mayor que la resistencia química a alta temperatura de reacción y a alta conversión durante la mayor parte de la reacción de polimerización

## **2. VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE POLIESTIRENO ENTRECruzADO**

### **2.1. INTRODUCCIÓN**

Se presenta un estudio de la cinética de formación de una red de poliestireno a partir del monómero estireno, iniciador peróxido de benzoilo y de un agente entrecruzante, divinilbenceno.

### **2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **2.2.1. Reactivos**

Se utilizaron Estireno 99% de Aldrich, Divinilbenceno (DVB) y peróxido de benzoilo (PB) de Merk.

#### **2.2.2. Monitoreo de polimerización por DSC y obtención de termogramas**

Los ensayos de polimerización se realizaron y se monitorearon en un equipo DSC-Q10 TA Instrument utilizando muestras de 10 a 20 mg en cápsulas herméticas de aluminio. Varios sistemas fueron analizados: mezclas de monómero estireno con 0, 0.7 y 1.4 % de divinilbenceno, DVB; 1, 2 y 3% en peso de peróxido de benzoilo, PB como iniciador. Se corrieron rampas de temperatura de 0°C hasta 260 °C con velocidades de calentamiento de 1, 3, 5, 8, 21 y 50 °C/min. Se suministró nitrógeno como gas de purga a razón de 50 ml/min.

#### **2.2.3. Condiciones de polimerización**

Con el fin de analizar el efecto de las condiciones de reacción: velocidad de calentamiento, porcentaje de iniciador y porcentaje de divinilbenceno, sobre la cinética de polimerización, se ordenaron tres series de experimentos, dejando dos condiciones fijas en cada serie y variando la tercera condición, como se muestra en las Tablas 1, 2 y 3.

**Tabla 3. Condiciones de síntesis tomando variable la velocidad de calentamiento**

<b>Ensayos</b>	<b>Nombre Muestra</b>	<b>°C/min</b>	<b>% PB</b>	<b>% DVB</b>
1	PE14DVB1IN1C	1	1	1,4
2	PE14DVB1IN3C	3	1	1,4
3	PE14DVB1IN5C	5	1	1,4
4	PE14DVB1IN8C	8	1	1,4
5	PE14DVB1IN21C	21	1	1,4
6	PE14DVB1IN50C	50	1	1,4

**Tabla 4. Condiciones de polimerización tomando variable el porcentaje de iniciador (PB)**

<b>Ensayos</b>	<b>Nombre Muestra</b>	<b>°C/min</b>	<b>% PB</b>	<b>% DVB</b>
1	PE14DVB1IN5C	5	1	1.4
2	PE14DVB2IN5C	5	2	1.4
3	PE14DVB3IN5C	5	3	1.4

**Tabla 5. Condiciones de polimerización tomando variable el porcentaje de entrecruzante**

<b>Ensayo</b>	<b>Nombre Muestra</b>	<b>°C/min</b>	<b>% PB</b>	<b>% DVB</b>
1	PE0DVB1IN10C	10	1	0
2	PE1DVB1IN10C	10	1	1
3	PE14DVB1IN10C	10	1	1,4

## 2.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 2.3.1. Análisis del efecto de las condiciones de reacción

La Figura 13 muestra los termogramas a diferentes velocidades de calentamiento. Se observa que a partir de 3°C/min, aparece un pico grande al inicio de la reacción y un pico pequeño a altos tiempos de reacción. A 1°C/min, aparece un solo pico.

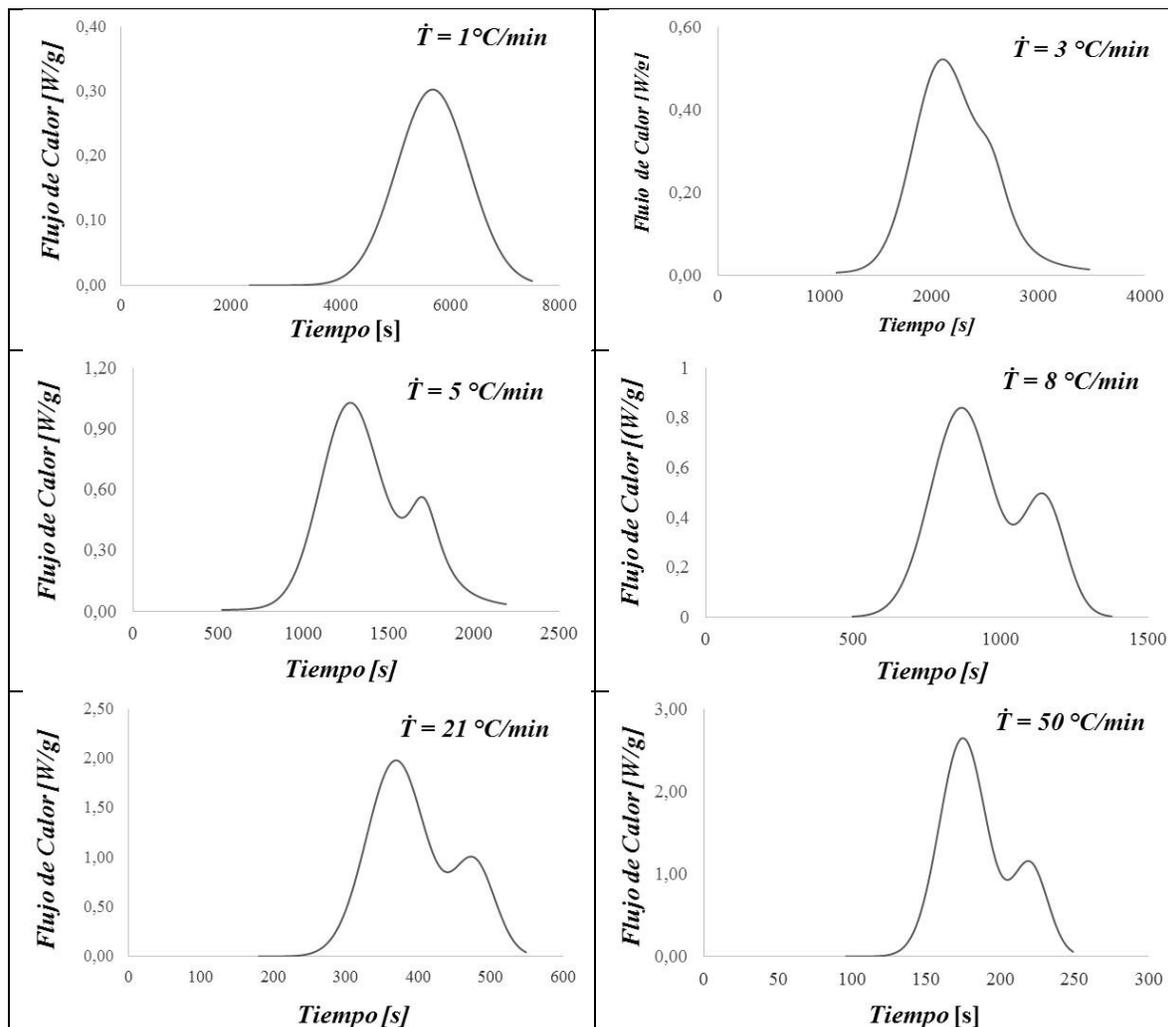


Figura 13. Termogramas a diferentes velocidades de calentamiento.

La Figura 14 muestra los termogramas de la reacción a diferentes concentraciones de iniciador (1, 2 y 3%), ver Tabla 4. Se observa que, al aumentar el porcentaje de iniciador, disminuye el segundo pico, hasta desaparecer a 3% de iniciador.

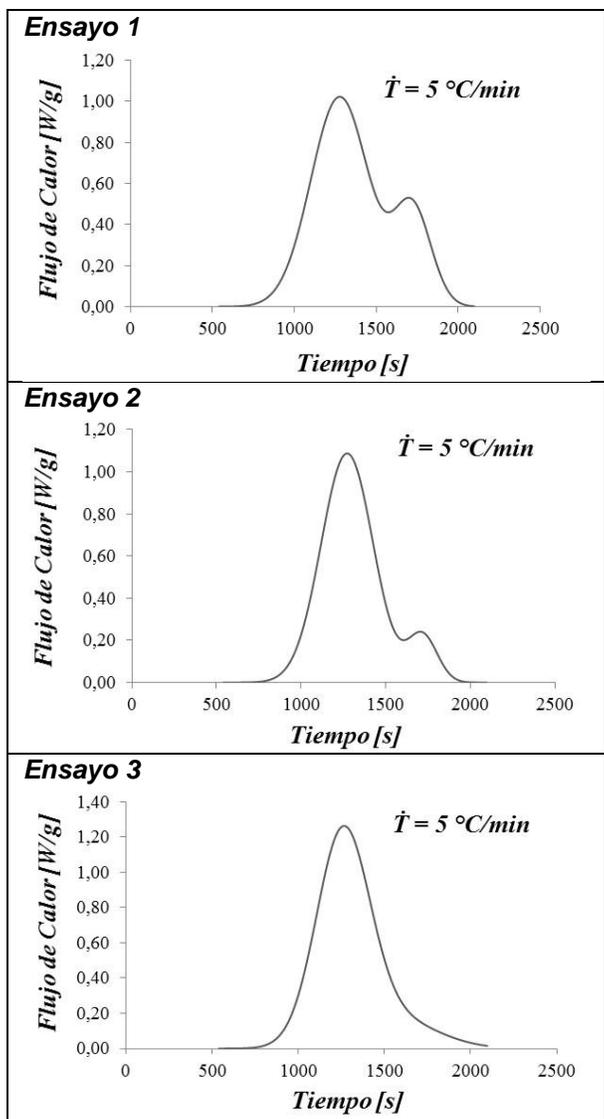


Figura 14. Termogramas a diferentes concentraciones de iniciador

La Figura 15 muestra que al aumentar el porcentaje de entecruzante, ver Tabla 5, aumenta el tamaño del segundo pico.

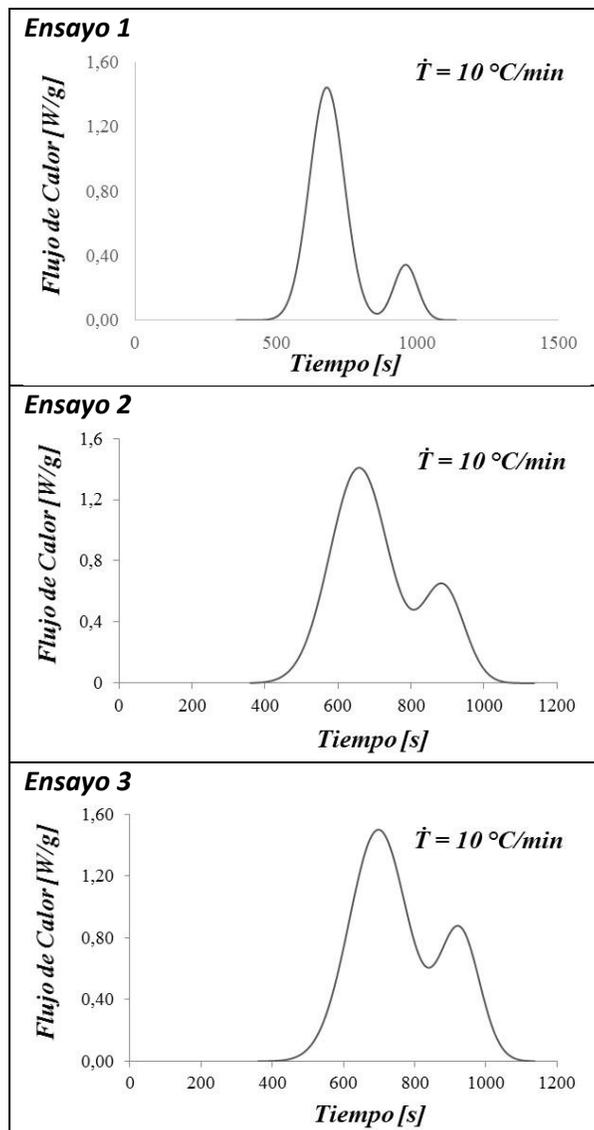


Figura 15. Termogramas a diferente concentración de agente entrecruzante DVB

En resumen, los termogramas de polimerización de poliestireno presentan dos picos, el segundo a tiempos altos de reacción, dependiendo de las condiciones de reacción: el segundo pico aparece a velocidad de calentamiento por encima de  $3^\circ\text{C/min}$ , tiende a disminuir de tamaño al aumentar la concentración de iniciador y, tiende a aumentar de tamaño al aumentar la concentración de agente entrecruzante.

La reacción de polimerización de estireno ocurre vía radicales libres. Puesto que se trata de un solo monómero, no podría explicarse el segundo pico por reacción de un monómero diferente. De otra parte, la producción de radicales libres sí puede ocurrir por más de una reacción: rompimiento del iniciador y rompimiento del doble enlace, vinílico, del estireno. En el caso en estudio se pueden presentar dos mecanismos de iniciación: uno por descomposición térmica del iniciador y otro por

activación térmica del monómero. El segundo ocurriría principalmente a relativa alta temperatura.

Para facilitar el análisis de los resultados experimentales, es conveniente aplicar un proceso de de-convolución de los termogramas para obtener los picos separados [58-61]. La Figura 16 muestra la separación de picos correspondiente a la Figura 13.

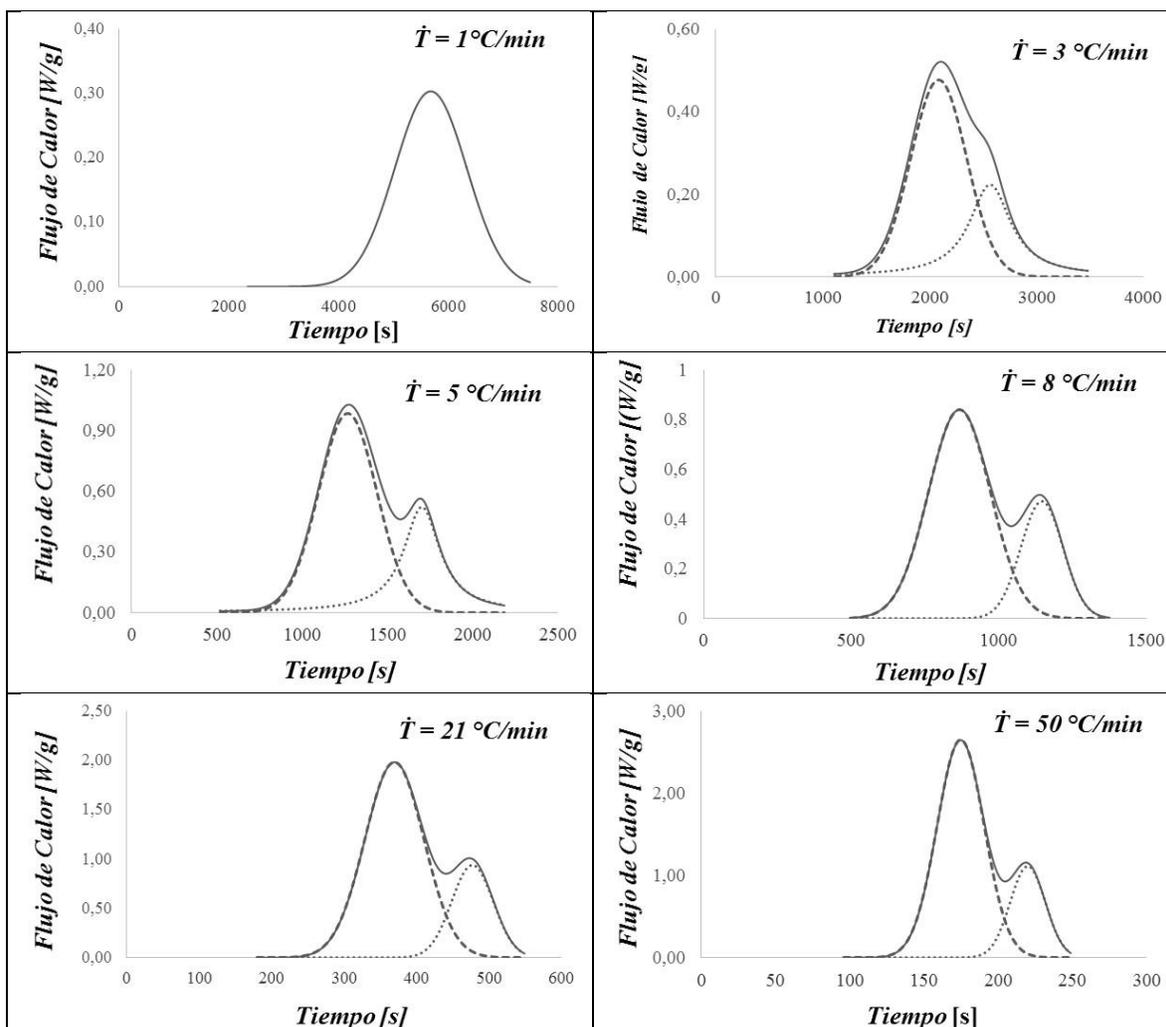


Figura 16. Separación de picos de termogramas

De otra parte, a cada tiempo en el termograma corresponde una temperatura de reacción:

$$T = \dot{T} * (t - 0) = \dot{T} * t [=]^\circ\text{C} \quad (18)$$

Con base en los resultados experimentales y el tratamiento de datos, se presentan los argumentos para explicar la existencia de dos picos en algunas isotermas: en la

Tabla 6 se presenta la temperatura de inicio de cada pico a diferentes velocidades de calentamiento.

**Tabla 6. Temperaturas de inicio de cada pico presente en los termogramas de reacción de PE entrecruzado con DVB**

<b>Temperatura de Inicio PE + DVB</b>		
<b>°C/min</b>	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>
1	61	---
3	62	100
5	70	119
8	79	131
21	91	144
50	108	160

Inicialmente se puede suponer que los dos tipos de iniciación que se presentan en la reacción del estireno están relacionados con la iniciación por descomposición térmica del PB para el primer pico y con la iniciación por descomposición térmica del estireno para el segundo pico. Resultados similares fueron reportados por Cuadrado [62] y Ramis [63-64].

Para confrontar esta teoría se hizo un barrido en el calorímetro diferencial a una muestra de peróxido de benzoilo. Se encontró que la descomposición comienza alrededor de 80°C. Luego se hizo un barrido en el calorímetro diferencial a una muestra de estireno con 1% de PB. Se encontró que la polimerización comienza alrededor de 80°C, ver Figura 17, lo que sugiere que el primer pico del termograma está relacionado con la polimerización iniciada por descomposición térmica del iniciador.

Por otro lado, el estireno puro sin iniciador polimeriza, por activación térmica del monómero, a 146°C. Este dato corrobora la hipótesis de iniciación de la polimerización por descomposición térmica del monómero, a temperatura relativamente alta, a la cual aparece el segundo pico del termograma.

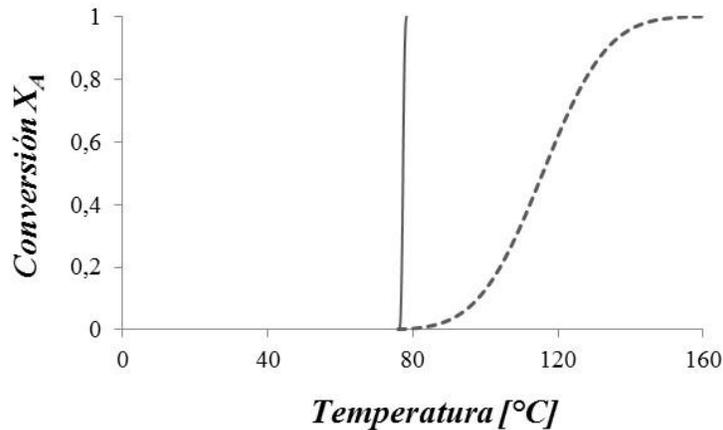


Figura 17. Grafica de conversión contra temperatura para la descomposición térmica del peróxido de benzoilo puro (línea continua) y el estireno puro curado con 1% de peróxido de benzoilo (línea discontinua)

### Efecto de la velocidad de calentamiento

En la Figura 13 se observa que el tamaño del segundo pico aumenta con la velocidad de calentamiento. Los resultados se pueden explicar considerando que, a baja velocidad de calentamiento, hay más tiempo disponible para la descomposición térmica del iniciador, antes de alcanzar la temperatura de inicio de descomposición del monómero. Y lo contrario, a mayor velocidad de calentamiento, hay menos tiempo de proceso disponible para la reacción de descomposición del iniciador, que es una reacción relativamente lenta. Se alcanza la temperatura de descomposición del monómero antes de completar la descomposición térmica del iniciador.

### Efecto de la concentración de iniciador

En la Figura 14 se observa que a menor concentración de iniciador aumenta el tamaño del segundo pico y a mayor concentración de iniciador disminuye el tamaño del segundo pico. Es decir, a mayor concentración de iniciador aumenta la velocidad de descomposición térmica de iniciador, aumenta la cantidad de estireno que reacciona por descomposición térmica del iniciador y disminuye la cantidad de estireno que reacciona por descomposición térmica del monómero.

### Efecto del agente entrecruzante (DVB)

En la Figura 15 se observa que a medida que aumenta la concentración de agente de entrecruzamiento, aumenta el tamaño relativo del segundo pico. En el marco de la discusión precedente, al aumentar la concentración de DVB, aumenta la

formación de poliestireno a partir de la descomposición térmica del monómero. Esta condición se puede explicar considerando que, a mayor grado de entrecruzamiento, aumenta la viscosidad del sistema, aumenta la resistencia a la difusión, haciendo más difícil la reacción de estireno con el iniciador descompuesto y aumentando la probabilidad de iniciación por descomposición térmica del monómero.

### 2.3.2. Análisis de la Cinética a partir de datos de DSC

#### 2.3.2.1. Cálculo de la Energía de Activación

Para calcular la energía de activación de la reacción se utilizó el método de isoconversión [27, 47, 54-55].

Los valores de la energía de activación fueron calculados para reacciones de monómero estireno con 1.4% de DVB y 1% de PB, a velocidades de calentamiento de 1, 3, 5, 8, 21 y 50 °C/min. Los resultados se presentan en la Figura 18 para el primer pico y la Figura 19 para el segundo pico.

Para la reacción de polimerización iniciada por descomposición de iniciador, la energía de activación varía entre 77 y 90 KJ/mol. Para la reacción de polimerización iniciada por descomposición térmica del monómero, la energía de activación varía entre 82 y 103 KJ/mol. La tendencia al incremento en ambos casos, se puede entender como causada por el aumento de la viscosidad del sistema, que dificulta la difusión de las especies presentes a medida que aumenta la conversión.

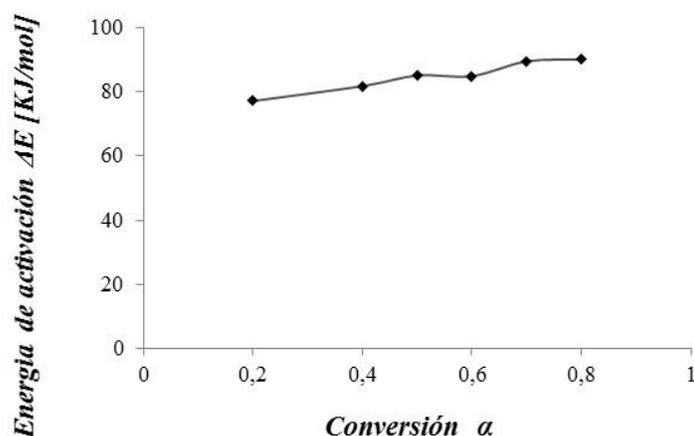


Figura 18. Energía de activación (obtenida por el método de isoconversión) en función de la conversión para la reacción de polimerización iniciada por la descomposición del iniciador (PB).

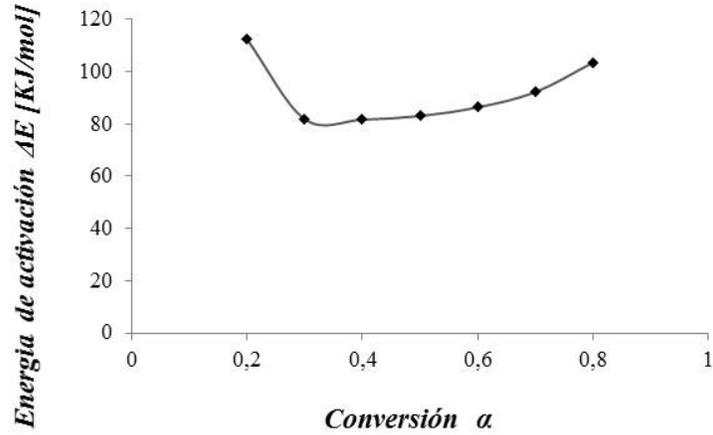


Figura 19. Energía de activación (obtenida por el método de isoconversión) en función de la conversión para la reacción de polimerización iniciada térmicamente.

### 2.3.2.2. Modelo cinético

Supóngase una ecuación de velocidad de reacción del tipo:

$$r_p = K [S]^n [S_k]^m = K [S]^n [S]^m \quad (19)$$

Donde:

$[S]$  = concentración de estireno

$[S_k]$  = concentración de radicales activos

De acuerdo con la hipótesis de trabajo, los radicales activos se forman por dos vías: descomposición térmica del iniciador y activación térmica del monómero:



Entonces

$$S \cdot = S_i + S_k \quad (22)$$

La concentración de radicales activos producidos por descomposición térmica del iniciador es relativamente pequeña y tiende a ser constante, de acuerdo con la suposición del estado pseudo estacionario [65-66].

Así  $S_i \cong \text{constante, pequeña}$

La concentración de monómero en la mezcla reaccionante depende de la conversión:

$$S = S_0 - S_0 X \quad (23)$$

El monómero que ha reaccionado se puede calcular de la ecuación 23 como:

$$S_0 - S = S_0 X \quad (24)$$

Del monómero que ha reaccionado, solamente una fracción  $f$  se habrá activado térmicamente para formar radicales libres activos:

$$S_k = f S_0 X \quad (25)$$

La ecuación 22 se puede re escribir:

$$S \cdot = S_i + S_k = \text{constante pequeña} + f S_0 X \approx g S_0 X \quad (26)$$

Así:

$$[S \cdot]^m \cong (g S_0 X)^m \quad (27)$$

Y reemplazando las ecuaciones 23 y 27 en 19

$$r_p = K S_0^n (1 - X)^n (g S_0 X)^m \quad (28)$$

Donde  $K g S_0^{n+m}$  es otra constante  $\tilde{K}$

$$r_p = \tilde{K}(1 - X)^n(X)^m \quad (29)$$

Para el cálculo de la velocidad de reacción del sistema en estudio se asumió que la conversión total del monómero estireno ( $X_{ET}$ ), es igual a la conversión del monómero estireno que polimerizó por descomposición térmica del iniciador ( $X_{EPB}$ ) más el monómero estireno que polimerizo térmicamente ( $X_{ET}$ ), es decir:

$$X_{ET} = X_{EPB} + X_{ET} \quad (30)$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción total puede ser expresada como la suma de las velocidades de reacción de cada uno de los procesos de polimerización presentes en el sistema.

$$\frac{dX_{ET}}{dt} = \frac{dX_{EPB}}{dt} + \frac{dX_{ET}}{dt} \quad (31)$$

Con los valores de energía de activación calculados por el método de isoconversión, y las ecuaciones 29 y 31, se procedió a evaluar los parámetros de la ecuación 29 haciendo uso del algoritmo de *Levenberg-Marquardt* [57]. La Tabla 7 presenta los resultados de cálculo de parámetros de la ecuación 29.

**Tabla 7. Parámetros cinéticos calculados para la reacción de PE a diferentes velocidades de calentamiento**

Nombre de la Muestra	%PB	%DVB	$\dot{T}$ [°C/min]	Pico	A [1/s]	$\Delta E$ [KJ/molK]	n	m	R <sup>2</sup>
PS14DVB1IN1C	1	1,4	1	---	1,02E+11	97	1,1	0,3	0,93
PS14DVB1IN3C	1	1.4	3	1	5,30E+07	74	1,1	0,3	0,97
				2	1,40E+10	97	1,1	0,3	0,99
PS14DVB1IN5C	1	1.4	5	1	7,10E+07	74	1,1	0,3	0,94
				2	9,60E+09	97	1,1	0,3	0,95
PS14DVB1IN8C	1	1.4	8	1	6,20E+07	74	1,1	0,3	0,97
				2	8,80E+09	97	1,1	0,3	0,99
PS14DVB1IN21C	1	1.4	21	1	7,10E+07	74	1,1	0,3	0,99
				2	9,10E+09	97	1,1	0,3	0,96
PS14DVB1IN50C	1	1.4	50	1	7,50E+07	74	1,1	0,3	0,98
				2	8,10E+09	97	1,1	0,3	0,88

La Figura 20 muestra las gráficas de velocidad de reacción vs tiempo a diferentes velocidades de calentamiento. Se observa que los resultados del modelo propuesto se ajustan muy bien a los resultados derivados de los datos experimentales. La última columna de la Tabla 1 muestra los respectivos índices de correlación.

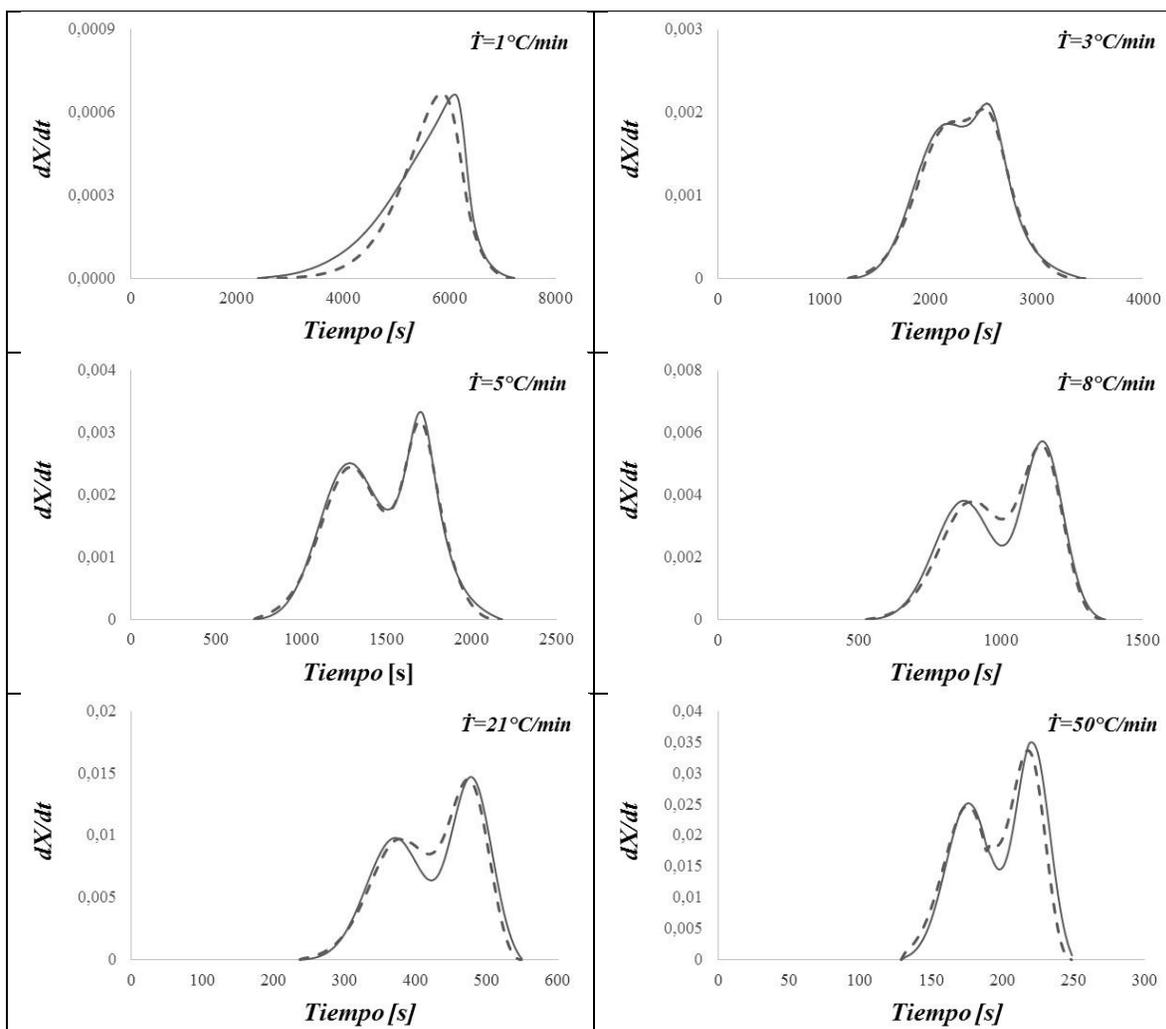


Figura 20. Gráficas de  $dX/dt$  contra tiempo para la reacción de formación de PE con 1,4% de DVB y 1% de PB, a 1, 3, 5, 8, 21 y 50 °C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo propuesto.

## 2.4. CONCLUSIONES

Se formuló un modelo de reacción y una ecuación de velocidad de reacción para la síntesis de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno. Según el modelo propuesto, la reacción ocurre por radicales libres que se generan por dos vías: descomposición térmica de iniciador y activación térmica del grupo vinilo del monómero. La primera vía comienza a más baja temperatura en comparación con el inicio de la segunda vía. La presencia de dos picos en los termogramas de síntesis se explica por la ocurrencia de esas dos vías de generación de radicales libres. Se analizó el efecto de la velocidad de calentamiento, de la concentración de iniciador y de la concentración de divinilbenceno, sobre la ocurrencia de la iniciación por activación térmica del monómero.

La ecuación de velocidad de reacción propuesta, se ajustó a los datos experimentales y se obtuvo excelente correlación.

## **3. VELOCIDAD DE FORMACIÓN DEL IPN EN UN PROCESO DE REACCIÓN SIMULTÁNEA**

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presenta un estudio de la velocidad de formación de un IPN formado por dos redes, poliuretano de aceite de higuera modificado con pentaeritritol (PU) y poliestireno entrecruzado (PE), sintetizados simultáneamente.

El objetivo fundamental es obtener IPN con propiedades mecánicas que se puedan controlar mediante manipulación de las condiciones de síntesis. La hipótesis es: el control de las condiciones de síntesis determina la velocidad de formación de las redes que conforman el IPN, que a su vez determina la morfología del material, de la cual depende el comportamiento mecánico.

En el caso particular de los IPN de poliuretano del aceite de higuera y poliestireno se han desarrollado trabajos preliminares considerados pioneros en este campo y en donde se orientó inicialmente la investigación hacia materiales de alta resistencia al impacto y elastómeros reforzados. Estos trabajos se realizaron conjuntamente entre la UIS, entidad proponente de la presente propuesta de investigación y el grupo del Profesor L.H. Sperling en Lehigh University [18-25]. En estos trabajos se utilizó el aceite de higuera sin ningún tipo de modificación química para obtener la red de poliuretano por reacción con di-isocianato de tolueno (TDI) y con hexametileno di-isocianato (HDI) y posteriormente formar el IPN secuencial con la red de poliestireno. Los resultados mostraron un amplio espectro de productos que van desde elastómeros reforzados hasta plásticos de alta resistencia al impacto y a la fatiga cuyas composición y morfología de fases se encuentran reguladas por la densidad de reticulación de la red de poliuretano.

Posteriormente, otros autores han seguido estudiando con interés creciente este tipo de IPN derivados del aceite de higuera, especialmente los de tipo elastomérico por su buena aplicación para suelas de zapato y para elucidar las condiciones en las cuales ocurre la inversión de fases de poliuretano y de poliestireno, aspecto que influye notablemente en las propiedades mecánicas de los IPN [67-72].

A pesar de la voluminosa literatura disponible sobre los IPN con base en poliuretanos del aceite de higuera, muy poca atención se ha puesto en modificar químicamente la estructura del aceite para incrementar su funcionalidad y aplicarlo en esta forma para obtener nuevas redes de poliuretano que sirvan de base para ampliar las aplicaciones de estos IPN.

Algunos trabajos recientes como los realizados por Prashanta et al. [46], Kaushik et al. [73], Vivec [74] y otros trabajos realizados por el Grupo de Investigación en

Polímeros de la UIS [5-11, 26-30] realizaron estudios sobre la síntesis química, propiedades mecánicas y térmicas de IPNs obtenidos utilizando poliuretanos sintetizados a partir de aceite de ricino con diferentes modificaciones (glicerol, trimetilol propano, pentaeritritol y almidón de yuca). Los IPNs obtenidos a través de las distintas modificaciones del aceite de ricino presentaron un aumento en el peso molecular del prepolímero, en la densidad de entrecruzamiento, en el módulo mecánico y en la resistencia química a ácidos y álcalis. Sin embargo, estos trabajos no presentaron resultados que incluyeran la realización de estudios cinéticos. La revisión bibliográfica realizada en la presente investigación, solo permitió identificar un estudio cinético del IPN obtenido a partir de poliuretano de aceite de ricino modificado con glicerol y cardanol [35]. En este trabajo se estudió la cinética de formación a través de la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier y se estimaron los parámetros cinéticos energía de activación y orden de reacción a partir del método Freeman – Anderson's. En esta investigación no se estudió el comportamiento de las velocidades individuales de formación de cada uno de los componentes que conforman el IPN, ni mucho menos se presentó una expresión cinética que representara la velocidad de reacción del IPN a partir de las velocidades individuales de formación de cada red que conforma el IPN [35].

En el presente trabajo de investigación, el seguimiento de las reacciones se hizo mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC. El análisis de los resultados experimentales permitió calcular los parámetros cinéticos necesarios para deducir una expresión algebraica que representara las velocidades de formación de cada red y del IPN, basadas en la concentración de las especies y en la temperatura de operación.

## **3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3.2.1. Preparación de Reactivos para síntesis del IPN simultáneo**

Para la síntesis de IPN con formación simultánea de las redes de poliuretano y de poliestireno se utilizaron los mismos materiales reportados en el capítulo uno, utilizados en la formación de cada red por separado.

En tubo de ensayo se mezclaron los ingredientes para la síntesis simultánea de la red de poliuretano y de poliestireno así: proporción equimolar de isocianato e hidroxilo ( $NCO/OH = 1$ ); estireno monómero con 1.4 % de DVB y 1% de PB (porcentajes en peso con respecto a estireno). Se prepararon mezclas en diversas proporciones en peso poliuretano/poliestireno, PU/PE: 70/30; 0,5/0,5; 30/70 Cada mezcla se sometió a agitación y se tomaron muestras de 10 a 20 mg para realizar la prueba de polimerización en el calorímetro diferencial.

### 3.2.2. Polimerización en Calorímetro Diferencial

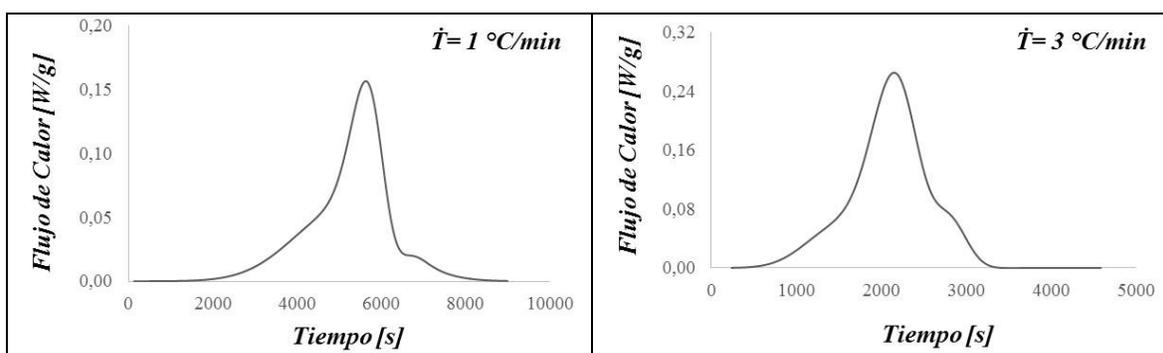
Las pruebas de polimerización se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC-Q 10 TA Instrument, (DSC) con equipo de enfriamiento (“DSC Refrigerated Cooling System, TA-Instruments”). Cada ensayo de polimerización se hizo en un intervalo de temperatura entre -10 y 240°C a velocidad de calentamiento constante. Se realizaron pruebas a diferentes velocidades de calentamiento, 1°C/min, 3°C/min, 8°C/min, 21°C/min y 50°C/min.

Durante las pruebas se mantuvo flujo de nitrógeno a razón de 50ml/min. Cada ensayo se hizo por duplicado o triplicado.

## 3.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 3.3.1. Termogramas

El termograma obtenido en cada ensayo de polimerización en el calorímetro diferencial es una curva de temperatura y flujo de calor ( $T, \dot{q}$ ), como los mostrados en la Figura 21, para diferentes velocidades de calentamiento. La presencia de “hombros” en los termogramas sugiere la existencia de varios picos solapados producto de las reacciones simultáneas de poliuretano y poliestireno. En la Figura 20 se muestran los termogramas para el caso del IPN simultáneo de composición 50PU50PE. Termogramas a otras composiciones másicas globales se presentan en el Anexo 4.



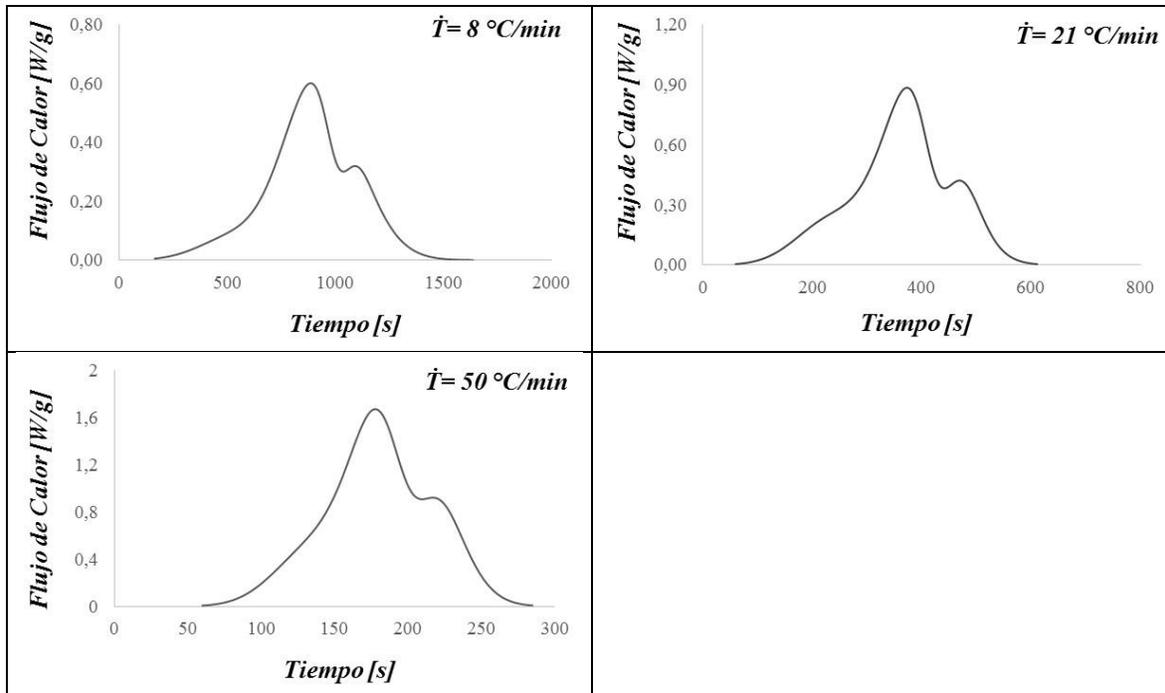


Figura 21. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial del barrido para cada una de las velocidades de calentamiento con proporción en peso PU/PE: 50/50

### 3.3.2. Tratamiento de datos experimentales para la determinación de la cinética de reacción

El flujo de calor representa la velocidad de calor liberado por la muestra a medida que ocurre la reacción. Puesto que cada ensayo ocurre a una determinada velocidad de calentamiento,  $\dot{T}$ , la temperatura,  $T$ , está directamente relacionada con el tiempo:

$$T = -10 + \dot{T} * (t - 0) = -10 + (\dot{T} * t) [=]^\circ\text{C} \quad (32)$$

A partir de cada curva ( $T, \dot{q}$ ) se puede construir una curva tiempo, flujo de calor ( $t, \dot{q}$ ) como se muestra en la Figura 22. El área bajo la curva representa calor liberado, que corresponde al calor de reacción por unidad de masa de la muestra si se considera todo el pico de reacción, o al calor liberado por la fracción que ha reaccionado si se considera una parte de la superficie del pico.

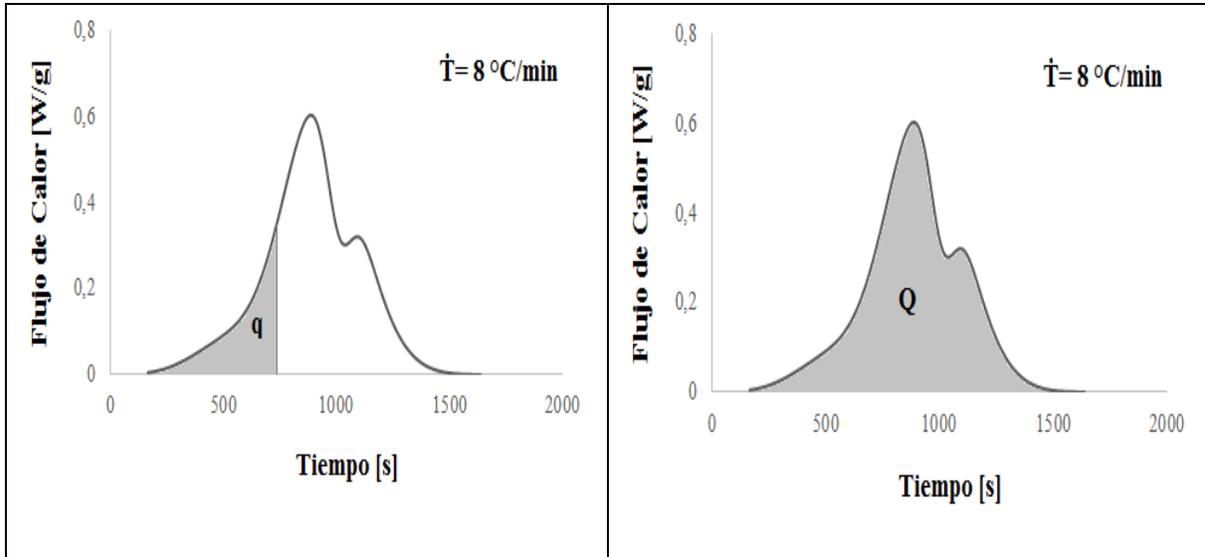


Figura 22. Comparativo entre las gráficas del calor liberado por la fracción que ha reaccionado ( $q$ ) y el calor liberado por toda la muestra después de haber reaccionado completamente ( $Q$ ).

Área parcial:

$$\int_{t_0}^t \dot{q} dt = q [=] \frac{J}{g} \quad (33)$$

Área total, de todo el pico:

$$\int_{t_0}^{t_f} \dot{q} dt = Q [=] J/g \quad (34)$$

El calor molar de reacción y el calor por unidad de masa calculado del termograma se relacionan según la ecuación:

$$\Delta H = Q \cdot M_A [=] J/molA \quad (35)$$

Donde:  $M_A$  masa molecular de  $A$

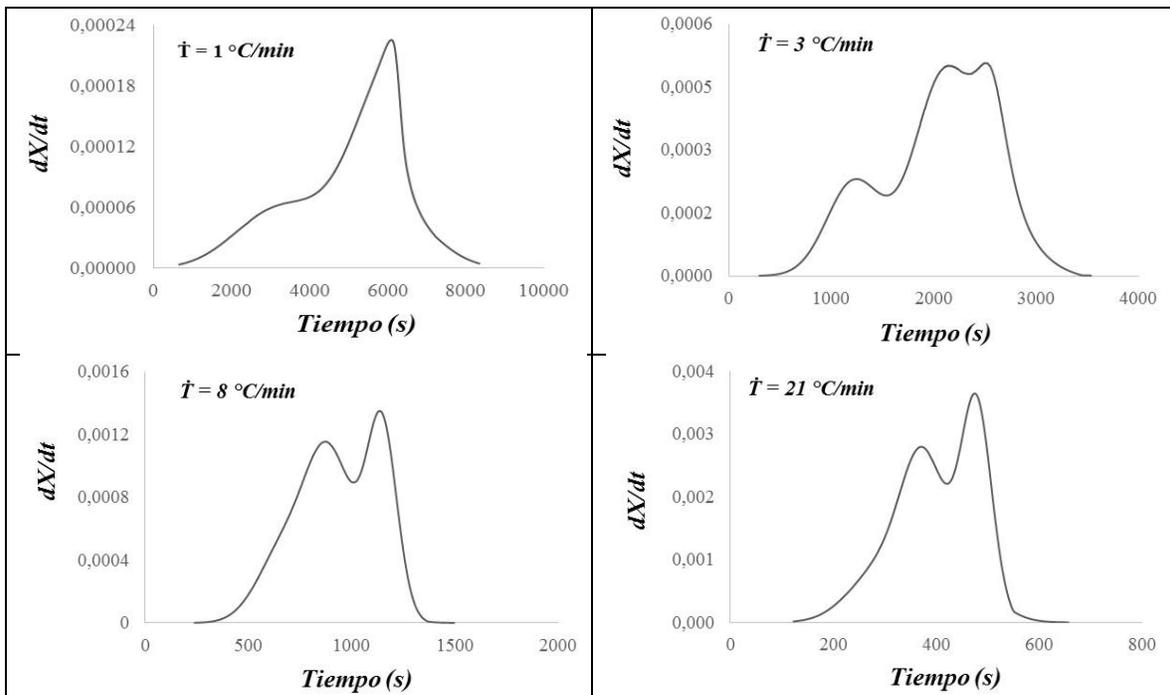
La conversión de monómero es la relación entre el número de moles de monómero que ha reaccionado y el total de moles de monómero en el alimento. En términos de calor liberado, la conversión de monómero es la relación entre el calor liberado por reacción del monómero que ha reaccionado y el total de calor que se libera por reacción completa:

$$X_A = \frac{q}{Q} = \frac{qM_A}{\Delta H} \quad (36)$$

Se tiene un vector [tiempo, temperatura, conversión]  $[t, T, X_A]$ , del que se puede obtener, en hoja de cálculo, la velocidad de cambio de conversión para cada tiempo de reacción  $[t, dX_A/dt]$ .

Con el tratamiento de datos descrito, es posible calcular para cada pico un vector  $[t, X_A, dX_A/dt, T]$  que contiene los datos necesarios para hacer un análisis de la velocidad de reacción.

A partir del vector  $[t, X_A, dX_A/dt, T]$  se grafica la curva  $[t, dX_A/dt]$  correspondiente a cada velocidad de calentamiento, como se muestra en la Figura 23. Cada una de estas curvas representa la cinética resultante, agregada, de las reacciones de formación del IPN. Se trata ahora de hallar una ecuación cinética que se ajuste a los datos experimentales. Curvas  $[t, dX_A/dt]$  a otras relaciones de mezcla son mostradas en el anexo 5.



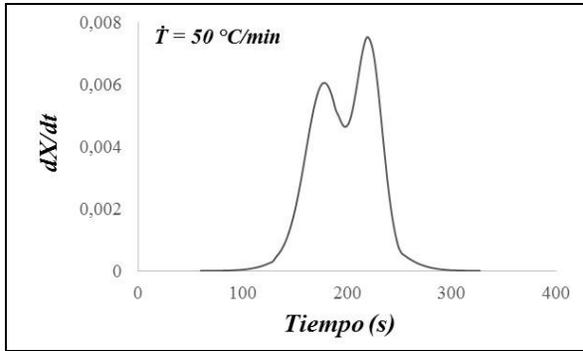


Figura 23. Gráficas de velocidad de reacción contra tiempo para cada una de las velocidades de calentamiento con proporción en peso PU/PE: 50/50

El análisis que se presenta a continuación se basa en la aplicación del principio de conservación de la energía, en la formación simultánea de IPN PU/PS: el calor liberado en cada momento en el sistema de formación de IPN, será igual a la suma de calor liberado en la formación de cada red independiente, en ese mismo tiempo de reacción simultánea. Consecuencia de lo anterior, la suma del calor liberado por formación de cada red, desde el comienzo de la reacción y hasta un cierto tiempo (o hasta una cierta conversión), es igual al calor liberado en la formación de la red de IPN, en el mismo intervalo de tiempo [75-76]. Por consiguiente,

$$w_{IPN}Q_{IPN} = w_{PU}Q_{PU} + w_{PE}Q_{PE} \quad (37)$$

$$Q_{IPN} = W_{PU}Q_{PU} + W_{PE}Q_{PE} \quad (38)$$

$W_{PU}$  y  $W_{PE}$  son las fracciones en peso de cada una de las redes que conforman el IPN. La suma de esas fracciones es la unidad:

$$W_{PU} + W_{PE} = 1 \quad (39)$$

En los capítulos 1 y 2 de esta tesis se presentan las curvas  $(t, \dot{q})$  correspondientes a la síntesis de la red de poliuretano, Figura 4, y de la red de poliestireno, Figura 13 y los correspondientes resultados de deconvolución de picos, Figuras 6 y 16.

A manera de prueba y error, y con base en la hipótesis de trabajo, se procedió a superponer en la curva  $(t, \dot{q})$  de IPN, los picos de deconvolución correspondientes a la red de poliestireno en línea de puntos y a la red de poliuretano en línea de trazos. Los resultados se presentan en la Figura 24 para el caso de mezclas PU/PE

= 50/50 en peso, y diferentes velocidades de calentamiento. Se comprobó en cada caso que, a un tiempo dado y como consecuencia del principio de conservación de energía, la suma de las alturas ponderadas en peso de cada curva de deconvolución es igual a la altura de la curva de IPN; además, la suma de áreas ponderadas en peso de cada curva de deconvolución es igual al área de la curva de IPN [42].

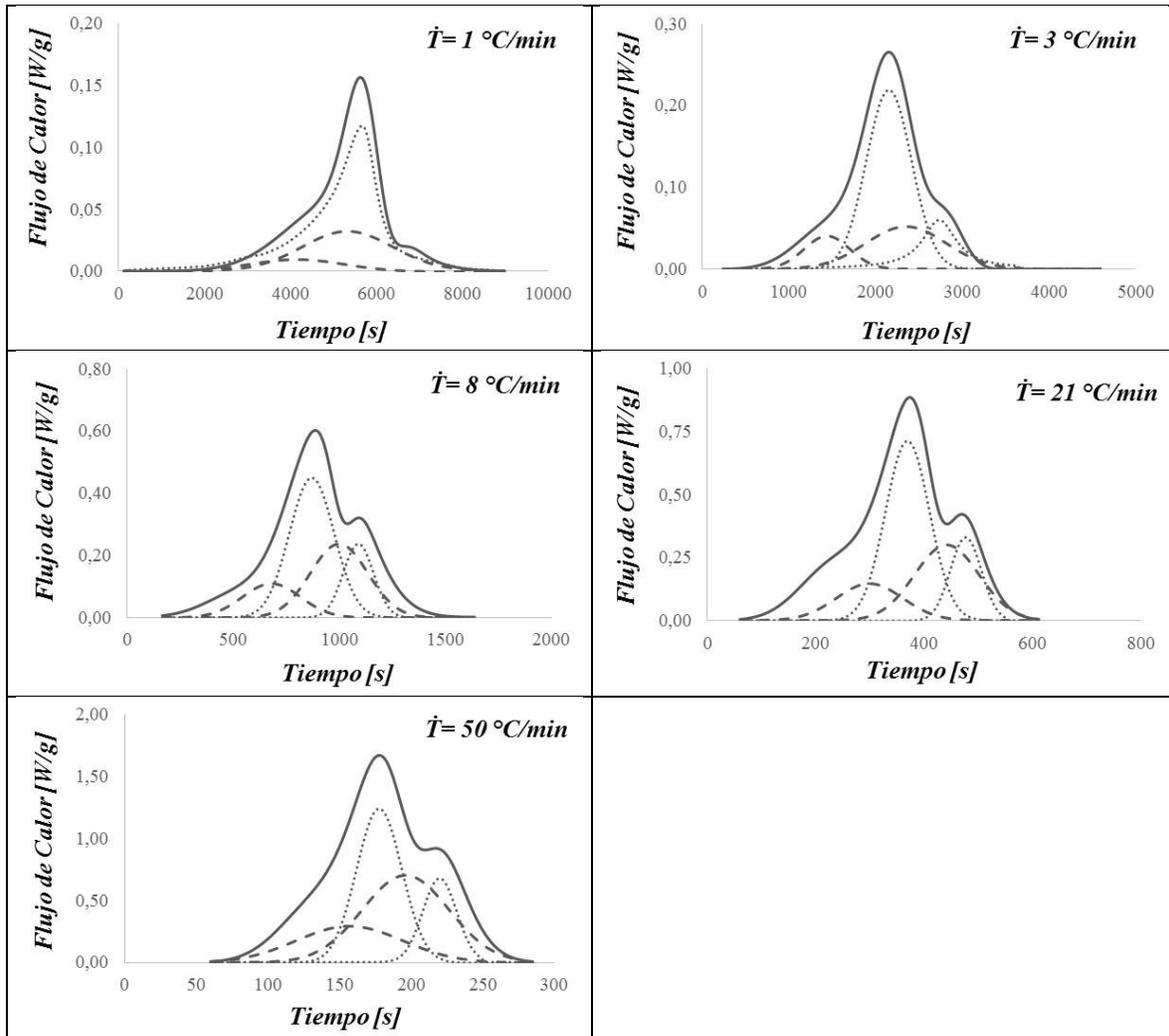


Figura 24. Termogramas con separación de picos para cada una de las velocidades de calentamiento.

La altura de cada curva representa el flujo de calor que, a su vez, se puede expresar en términos de la velocidad de reacción:

$$\dot{q}_i = (r\Delta H)_i V \quad (40)$$

En esta ecuación,  $r$  es la velocidad de reacción y  $V$  es el volumen de la mezcla reaccionante.

De acuerdo con el principio de conservación de la energía:

$$\dot{q}_{IPN} = W_{PU}\dot{q}_{PU} + W_{PE}\dot{q}_{PE} \quad (41)$$

Por consiguiente:

$$(r\Delta HV)_{IPN} = W_{PU}(r\Delta HV)_{PU} + W_{PE}(r\Delta HV)_{PE} \quad (42)$$

Despejando  $r_{IPN}$  de la ecuación (42)

$$r_{IPN} = \frac{W_{PU} * r_{PU} * (\Delta H * V)_{PU} + (1 - W_{PU}) * r_{PE} * (\Delta H * V)_{PE}}{(\Delta H * V)_{IPN}} \quad (43)$$

En esta ecuación,  $r_{PU}$  y  $r_{PE}$  corresponden a las expresiones cinéticas de las reacciones de formación de poliuretano y poliestireno presentadas en los capítulos 1 y 2 del presente trabajo:

$$r_{PU} = (A_1 \exp(-E_1/RT) + B_1 T^s + A_2 \exp(-E_2/RT) + B_2 T^s) * C_{NCO}^n (1 - X_{NCO})^n \quad (44)$$

$$r_{PE} = (A_1 \exp(-E_1/RT) + A_2 \exp(-E_2/RT)) C_{E_0}^{m+z-1} (1 - X_E)^z (X_E)^m \quad (45)$$

Las Tablas 8 y 9 contienen los parámetros cinéticos de las ecuaciones 44 y 45 respectivamente.

**Tabla 8. Parámetros calculados para el modelo de poliuretano**

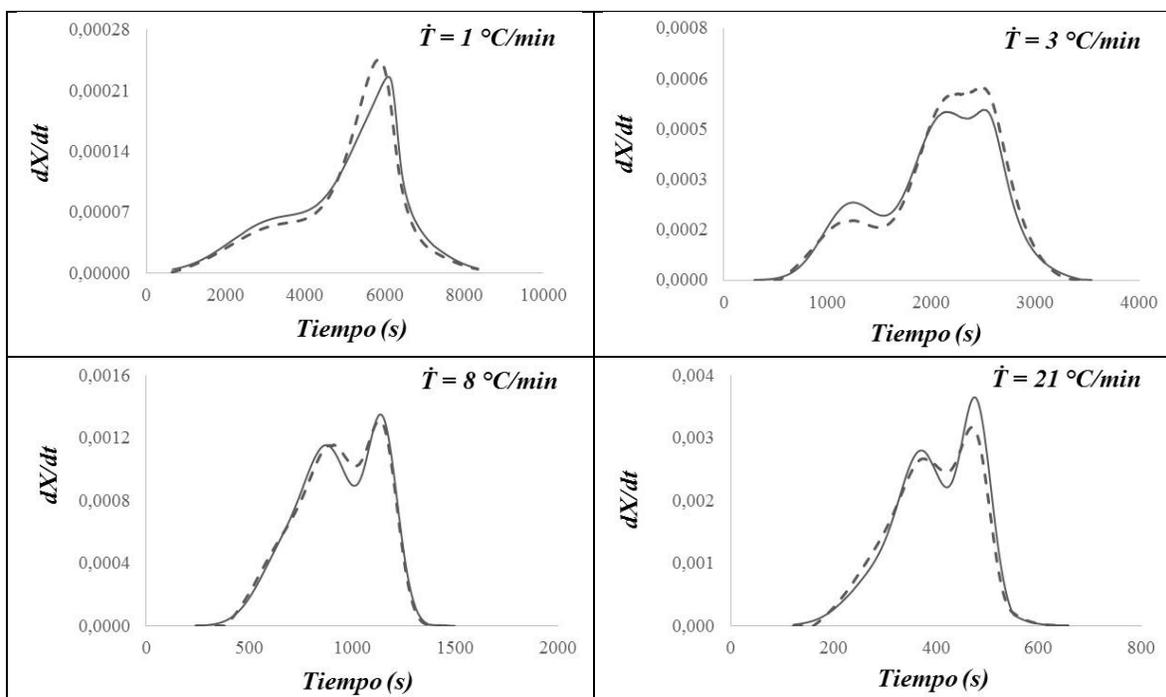
$\dot{T}$ (°C/min)	$Ea_1$ (J/mol)	$Ea_2$ (J/mol)	$A_1$ (mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> s)	$A_2$ (mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> s)	$B_1$ (mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> sK <sup>1,1</sup> )	$B_2$ (mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> sK <sup>1,1</sup> )	n	s
1	40000	53000	1614,15	14740,04	-5,81E-8	-3,49E-8	1,1	1,1
3	40000	53000	4889,18	26362,45	-6,03E-7	-2,82E-9	1,1	1,1
8	40000	53000	3003,53	28420,44	-9,85E-7	-3,03E-7	1,1	1,1
21	40000	53000	3423,22	27229,80	-1,29E-6	-5,75E-7	1,1	1,1
50	40000	--	949,36	--	-1,53E-6	--	1,1	1,1

**Tabla 9. Parámetros calculados para el modelo de poliestireno**

$\dot{T}$ (°C/min)	$E_{a1}$ (J/mol)	$E_{a2}$ (J/mol)	$A_1$ (mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> s)	$A_2$ (mol <sup>0,9</sup> /m <sup>2,7</sup> s)	$z$	$m$
1	97000	--	1,02E11	--	1,1	0,3
3	74000	97000	5,3E7	1,4E10	1,1	0,3
8	74000	97000	6,2E7	8,8E9	1,1	0,3
21	74000	97000	7,1E7	9,1E9	1,1	0,3
50	74000	97000	7,5E7	8,1E9	1,1	0,3

Los valores de los exponentes  $s$ ,  $n$ ,  $m$  y  $z$  de cada reacción se ajustaron a valores constantes para todas las condiciones de velocidad de calentamiento. Los factores  $A_i$  y  $B_i$ , de las reacciones son independientes de la temperatura en cada prueba, y varían con la velocidad de calentamiento.

Utilizando las ecuaciones 43, 44 y 45 y los parámetros cinéticos, Tablas 8 y 9, se puede recalcular el vector  $[t, dX_A/dt]$  y comparar las curvas de los datos experimentales (Figura 23) con los datos calculados o estimados mediante el modelo propuesto (ecuación 43), como se muestra en la Figura 25 para cada velocidad de calentamiento.



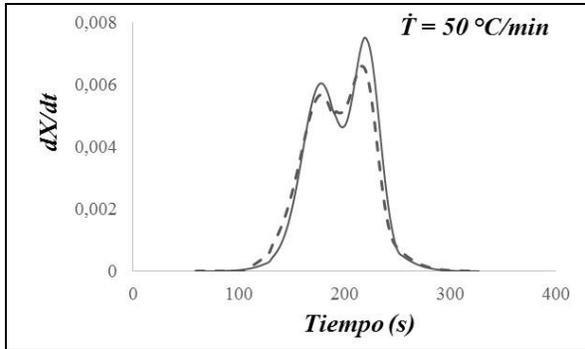
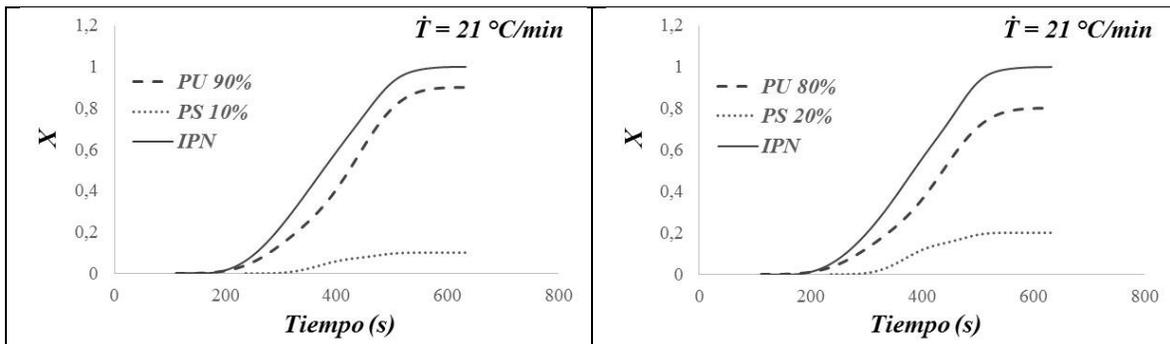


Figura 25. Gráficas de  $dX/dt$  contra tiempo para la reacción de formación del IPN50%PU50%PE a 1, 3, 8, 21 y 50 °C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo propuesto (ecuación 43).

El factor de correlación de datos experimentales y modelo propuesto fue entre 0,88 y 0,98 para todas las velocidades de calentamiento.

Obtenidas las ecuaciones de velocidad de reacción de cada red y del IPN simultáneo y formulado un modelo de relación entre esas velocidades de polimerización, surge la pregunta sobre posibles tendencias de las velocidades de reacción con respecto a la composición de la mezcla o con respecto a la velocidad de calentamiento.

A partir de los vectores  $[t, X_A, \dot{T}]$  para la formación de poliuretano entrecruzado (capítulo 1), de poliestireno entrecruzado (capítulo 2) y de IPN simultánea, se puede construir gráficas de  $(t, X)$  para cada velocidad de calentamiento y a diferentes proporciones másicas globales, PU/PE. La Figura 26 muestra los datos para el caso de velocidad de calentamiento 21°C/min. A otras velocidades de calentamiento se muestran en el Anexo 6.



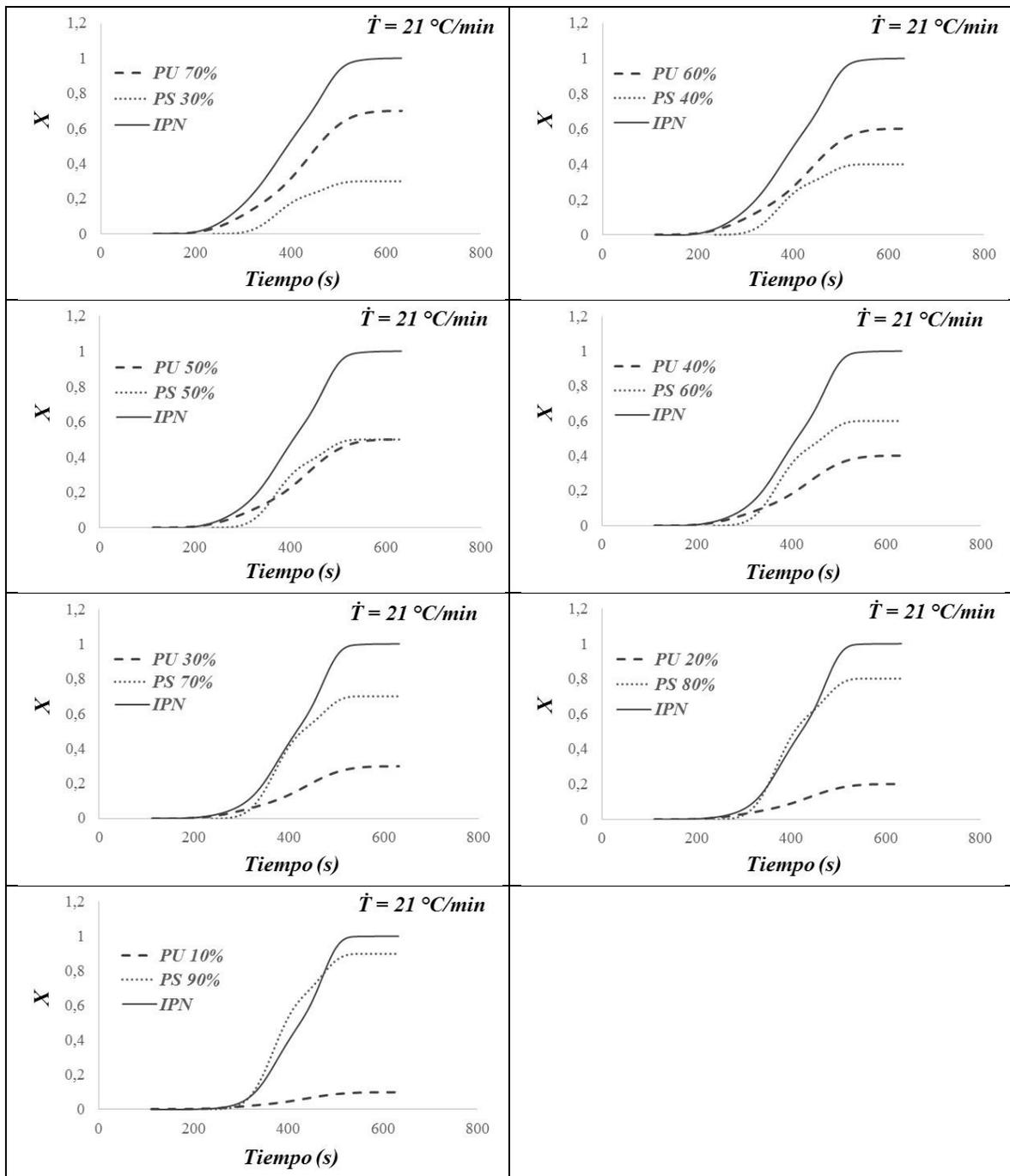


Figura 26. Curvas tiempo, conversión,  $(t, X)$ , formación de IPN simultáneo de redes de poliuretano y poliestireno a velocidad de calentamiento  $21^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La observación de las gráficas  $(t, X)$  permite formular las siguientes generalizaciones:

La reacción de polimerización del poliuretano comienza a más baja temperatura y antes en el tiempo, que la reacción de polimerización de poliestireno. La diferencia

de tiempo de inicio y de temperatura de inicio de las reacciones de polimerización de poliuretano y poliestireno, se muestran en la Tabla 10. Estas diferencias no se afectan con la composición de la mezcla reaccionante pero sí con la velocidad de calentamiento. La diferencia de tiempo disminuye con la velocidad de calentamiento.

**Tabla 10. Tabla de tiempo inicial ( $T_{i0}$ ) y temperaturas iniciales ( $T_0$ ) de reacción para el PU y PE a diferentes velocidades de calentamiento ( $\dot{T}$ )**

$\dot{T}$ [°C/min]	Tiempo <sub>0</sub> PU [s]	T <sub>0</sub> PU [°C]	Tiempo <sub>0</sub> PE [s]	T <sub>0</sub> PE [°C]
1	45	-9,3	2415	40,3
3	354	7,7	1224	61,2
8	246	22,8	528	70,4
21	114	29,9	240	84,0
50	72	50,0	132	110,0

La velocidad de polimerización del componente presente en mayor proporción másica global en la mezcla reaccionante es mayor que la velocidad de polimerización del componente presente en menor proporción másica global. Como consecuencia, es posible distinguir tres agrupaciones de velocidades relativas con respecto a la proporción másica de los componentes: primera agrupación, de 80PU20PE a 70PU30PE; segunda agrupación 60PU40PE a 40PU60PE; tercera agrupación 30PU70PE a 20PU80PE. En la primera agrupación, la velocidad de polimerización de poliuretano es mayor que la velocidad de polimerización de poliestireno; en la segunda agrupación, las velocidades de polimerización de poliuretano y poliestireno son aproximadamente de igual valor; en la tercera agrupación, la velocidad de polimerización de poliestireno es mayor que la velocidad de polimerización de poliuretano.

### 3.4. CONCLUSIONES

Se obtuvo una ecuación de velocidad de formación de IPN simultánea de poliuretano y poliestireno, como una combinación de las velocidades de polimerización de las redes independientes, sobre la base del principio de conservación de la energía.

El análisis de las curvas  $(t, X)$  permitió formular tendencias generales de las velocidades de polimerización de los componentes que forman el IPN en estudio: la reacción de polimerización de poliuretano comienza primero en el tiempo y a más baja temperatura que la reacción de polimerización de poliestireno. El componente, poliuretano o poliestireno, que está en mayor proporción másica global, presenta mayor velocidad de polimerización.

Se distinguieron tres agrupaciones de velocidades relativas con respecto a la proporción másica de los componentes: primera agrupación, de 80PU20PE a 70PU30PE; segunda agrupación 60PU40PE a 40PU60PE; tercera agrupación 30PU70PE a 20PU80PE.

## **4. MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES DINÁMICO-MECÁNICAS DEL IPN**

### **4.1. INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presenta un estudio de la Morfología y las propiedades dinámico-mecánicas del IPN formado por poliuretano de aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol (PU) y poliestireno (PE) entrecruzado con DVB sintetizados simultáneamente.

Un punto común en la literatura del tema es el empleo de las técnicas analíticas de Análisis Dinámico Mecánico (DMTA) y la Microscopia Electrónica de Barrido para la realización de estudios de caracterización morfológica y propiedades mecánicas de IPN [1, 77-83]. En el presente trabajo también se utilizaron esas técnicas analíticas.

### **4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **4.2.1. Síntesis**

Todos los IPN del presente estudio fueron sintetizados de forma simultánea, es decir, los reactivos utilizados para la síntesis de los componentes (poliuretano y poliestireno) fueron todos homogéneamente mezclados al mismo tiempo.

##### **4.2.1.1. Reactivos para síntesis del IPN**

Se utilizaron los mismos reactivos que se reportaron en los capítulos uno y dos para la síntesis de poliuretano entrecruzado y poliestireno entrecruzado respectivamente.

##### **4.2.1.2. Síntesis de los IPN de poliuretano y poliestireno**

El polioli obtenido de la modificación del aceite de ricino con pentaeritritol, el diisocianato (IPDI), el estireno monómero (E), el agente entrecruzante (DVB) y el iniciador (PB) fueron mezcladas en las proporciones de porcentaje en peso previamente establecidas (20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 y 80/20), manteniendo la proporción equimolar de NCO/OH = 1 para el poliuretano y 1.4 % en peso de DVB, 1% en peso de PB para el poliestireno.

La mezcla fue agitada mecánicamente y sometida a vacío por varios minutos hasta la obtención de una mezcla viscosa, homogénea. Seguidamente, la mezcla se vertió

en un molde en el que continuó la formación del IPN (curado) en dos periodos: por dieciocho horas a temperatura ambiente y por 24 horas a 90°C, hasta completar la polimerización.

#### 4.2.2. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Todas las muestras sintetizadas en las diferentes relaciones de mezcla de poliuretano/poliestireno se analizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido LEO 440i - SEM. Se utilizaron muestras fracturadas criogénicamente con nitrógeno líquido y posteriormente recubiertas con tetróxido de osmio. Estos análisis proporcionaron información sobre la morfología de la microestructura de los IPN sintetizados, la presencia, forma, tamaño y dispersión de micro fases en la estructura.

En las micrográficas de SEM de los IPN sintetizados, los dominios de la fase de Poliuretano (PU) toman un color oscuro (negro) y los dominios de la fase Poliestireno (PE) toman un color claro (Blanco).

#### 4.2.3. Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento

La densidad de entrecruzamiento fue estimada por dos métodos, a partir de la teoría de elasticidad y a partir de la realización de ensayos de hinchamiento (teoría de Flory Rehner).

##### 4.2.3.1. Teoría de Elasticidad

Este método se basó en la estimación de la densidad de entrecruzamiento a partir de la aplicación de la siguiente ecuación derivada de la teoría de elasticidad [7, 10, 33].

$$E_r = \varphi 3RTN \quad (46)$$

$\varphi$  es el valor frontal y se toma como la unidad,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $E_r$  es el modulo elástico en equilibrio y  $N$  es la densidad de entrecruzamiento (número de cadenas por unidad de volumen).

Despejando  $N$ :

$$N = \frac{E_r}{3RT} \quad (47)$$

Ecuación que también puede ser expresada en función del peso molecular promedio entre entrecruzamientos ( $M_c$ ) y la densidad del material ( $\rho$ ).

$$M_c = \frac{\rho}{N} = \frac{3\rho RT}{E_r} \quad (48)$$

Para llevar a cabo la evaluación de la densidad de entrecruzamiento por medio de esta técnica, se calculó el valor de  $E_r$  a partir del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) medido en la región de equilibrio donde la temperatura es aproximadamente constante  $T_g + 30^\circ C$  [7].

#### 4.2.3.2. Teoría de Flory-Rehner

La densidad de entrecruzamiento también fue estimada de acuerdo con la norma ASTM D 543. Se emplearon muestras cilíndricas con dimensiones de 19 mm x 2 mm (en promedio) de los IPN sintetizados a diferentes relaciones de mezcla poliuretano/poliestireno; se sumergieron en un solvente común (acetona) durante el tiempo necesario para alcanzar el hinchamiento en equilibrio (siete días). Durante el tiempo de exposición al solvente, se realizó monitoreo de las muestras cada 24 horas.

En el equilibrio, un material con una estructura entrecruzada no es soluble en un solvente, en el cual, el mismo material, pero con una estructura no entrecruzada, normalmente es soluble [84].

Durante el proceso de hinchamiento el cambio total de la energía libre del sistema es una combinación de la energía libre de mezcla (dada por el proceso de disolución) y la energía libre elástica que impide el rompimiento de la red. En el equilibrio el cambio total de la energía libre es nulo [10, 84-85].

$$\Delta G_{Total} = \Delta G_{Mezcla} + \Delta G_{Elastica} \quad (49)$$

En el equilibrio  $\Delta G_{Total} = 0$

$$\Delta G_{Mezcla} + \Delta G_{Elastica} = 0 \quad (50)$$

A partir de esta ecuación, Flory-Rehner derivaron la ecuación 51 para calcular la densidad de entrecruzamiento [5, 10, 84-86].

$$N = \frac{V_c}{V_0} = \frac{\rho}{M_c} = \frac{-[\ln(1-v) + v + v^2 * X_{Polimero-Solvente}]}{V_1 * \left[ v^{\frac{1}{3}} - \frac{v}{2} \right]} [\text{mol/cm}^3] \quad (51)$$

$V_0$  es el volumen de polímero sin hinchar,  $V$  es volumen del polímero hinchado,  $v$  es la fracción en volumen del polímero hinchado ( $V_0/V$ ),  $V_1$  es el volumen molar del solvente,  $V_c$  es el numero efectivo de cadenas entrecruzadas,  $\frac{V_c}{V_0}$  es la densidad de moles de entrecruzamiento por unidad de volumen,  $N = \frac{V_c}{V_0} = \frac{\rho}{M_c}$  es el número de cadenas por unidad de volumen,  $\rho$  es la densidad de la red entrecruzada,  $M_c$  es el peso molecular promedio entre entrecruzamientos y  $X_{Polimero-Solvente}$  es el parámetro de interacción polímero-solvente el cual puede ser calculado mediante la expresión [5, 84-86].:

$$X_{Polimero-Solvente} = B + \frac{V_1(\delta_p - \delta_s)^2}{RT} \quad (52)$$

$R$  es la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura,  $B$ , es la constante de red, la cual es tomada como 0,34 y  $\delta_p$  y  $\delta_s$  son los parámetros de solubilidad del polímero y el disolvente respectivamente. Estos últimos permiten correlacionar y predecir las propiedades cohesivas y adhesivas a partir de las características de los componentes. El parámetro de solubilidad del polímero ( $\delta_p$ ) fue estimado a partir del método de contribución de grupos por medio de la expresión [84-86].

$$\delta_p = \rho * \frac{\sum_i F_i}{M} \quad (53)$$

Donde  $M$  es la masa molar del polímero y  $F_i$  es la constante de atracción molar para cada grupo químico en la estructura molecular del polímero.

En el presente trabajo se propone la aplicación de la siguiente regla de mezcla para el cálculo del parámetro de interacción polímero solvente para el IPN en estudio.

$$X_{IPN-Solvente} = x_{PU} * X_{PU-Solvente} + (1 - x_{PU}) * X_{PE-Solvente} \quad (54)$$

El volumen molar y el parámetro de solubilidad del solvente (Acetona) son:  $V_1 = 66,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y  $\delta_s = 20,1 \text{ Mpa}^{1/2}$  respectivamente [87]. En la Tabla 11 se presentan los

parámetros de interacción polímero-solvente ( $X_{Polimero-Solvente}$ ) y los parámetros de solubilidad del polímero ( $\delta_p$ ) estimados para cada red polimérica según las ecuaciones presentadas arriba, de otra parte, los valores para la constante de atracción molar  $F_i$  fueron tomados de la literatura científica [84-86].

**Tabla 11. Parámetros de solubilidad e interacción polímero-solvente para cada red polimérica**

Polímero	$\delta_p$ (Mpa <sup>1/2</sup> )	$X_{Polimero-Solvente}$
<i>PU</i>	19,7866	0,3426
<i>PE</i>	18,0622	0,4514

#### 4.2.4. Caracterización por Análisis Dinámico Mecánico (DMTA)

Todas las muestras sintetizadas en las diferentes relaciones de mezcla poluretano/poliestireno fueron analizadas en el intervalo de temperatura de -100 °C a 150 °C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min y frecuencia de 1.0 Hz en un equipo Dynamisch Mechanische Analyse Netzsch DMA 242 C. Para los ensayos se utilizaron muestras rectangulares de IPN con dimensiones promedio de 35 mm x 9 mm x 3.6 mm. Estos análisis proporcionaron información sobre los módulos de almacenamiento y de pérdida ( $E'$  y  $E''$ ) y el parámetro de factor de amortiguación (Tan  $\delta$ ).

## 4.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las Figuras 27, 28, 29 y 30 muestran las micrografías de los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para las relaciones de mezcla de los IPN sintetizados. El propósito de este análisis es identificar características topográficas de la superficie de fractura de las muestras, de los fenómenos de separación de fases, de la forma, tamaño, textura y tonalidad de color de las fases presentes en los materiales IPN sintetizados [2].

La micrografía de poliuretano puro es oscura y exhibe un patrón de superficie de fractura lisa, característico de los materiales que presentan una sola fase (Figura 27a - PU 100%). La micrografía de poliestireno puro (Figura 26b - PE 100%), más clara que la de PU, presenta una superficie de fractura rugosa frágil con presencia de pequeñas estructuras superficiales que indican rugosidad.

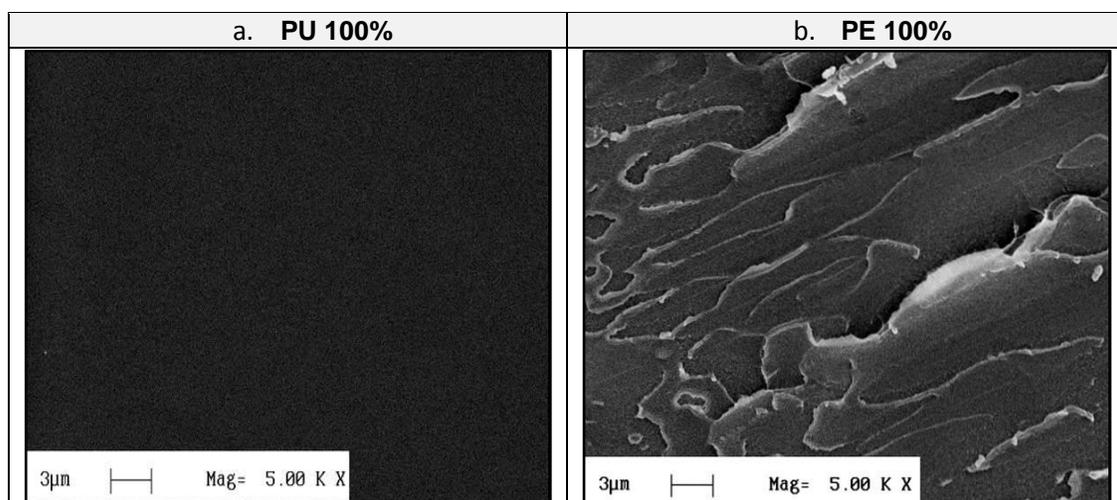


Figura 27. Micrografías electrónicas de barrido de PU y PE puros. a: PU100%; b: PE100%.

La superficie de fractura del IPN 80PU20PE, aumento 5000X, Figura 28a, presenta matriz de poliuretano como fase continua, con presencia de pequeños dominios de poliestireno homogéneamente dispersos. A 20000x, Figura 28b, se observan dominios de color gris con radios relativamente pequeños (29 a 345 nm). La presencia de tonalidades grises en los dominios de PE y en la matriz de PU sugiere una mayor fracción de volumen de interface presente en estos materiales; indicativa de entre mezcla o interpenetración de redes, oscuras de poliuretano, claras de poliestireno (Figuras 28b - círculos rojos). Los dominios de poliestireno presentan formas irregulares con tendencias poligonales y bordes agudos (Figuras 28a - círculos rojos).

La superficie de fractura del IPN 70PU30PE, 5000X, Figura 28c, permite observar una matriz de poliuretano, fase continua, con presencia de dominios de poliestireno dispersos homogéneamente. La rugosidad de la superficie de fractura se incrementa al aumentar la composición de poliestireno. A 20000x, Figura 28d, se encuentra un intervalo de tamaños de dominios de PE igual al encontrado en la micrografía 28b, pero el radio promedio aumenta. Los dominios de poliestireno muestran formas más redondeadas con tendencias esféricas u ovaladas (Figuras 28c y 28d - círculos rojos). Se aprecian regiones de tonalidades grises en los dominios de PE y en la matriz de PU, indicativos de entre mezcla (Figuras 28c y 28d - círculos rojos).

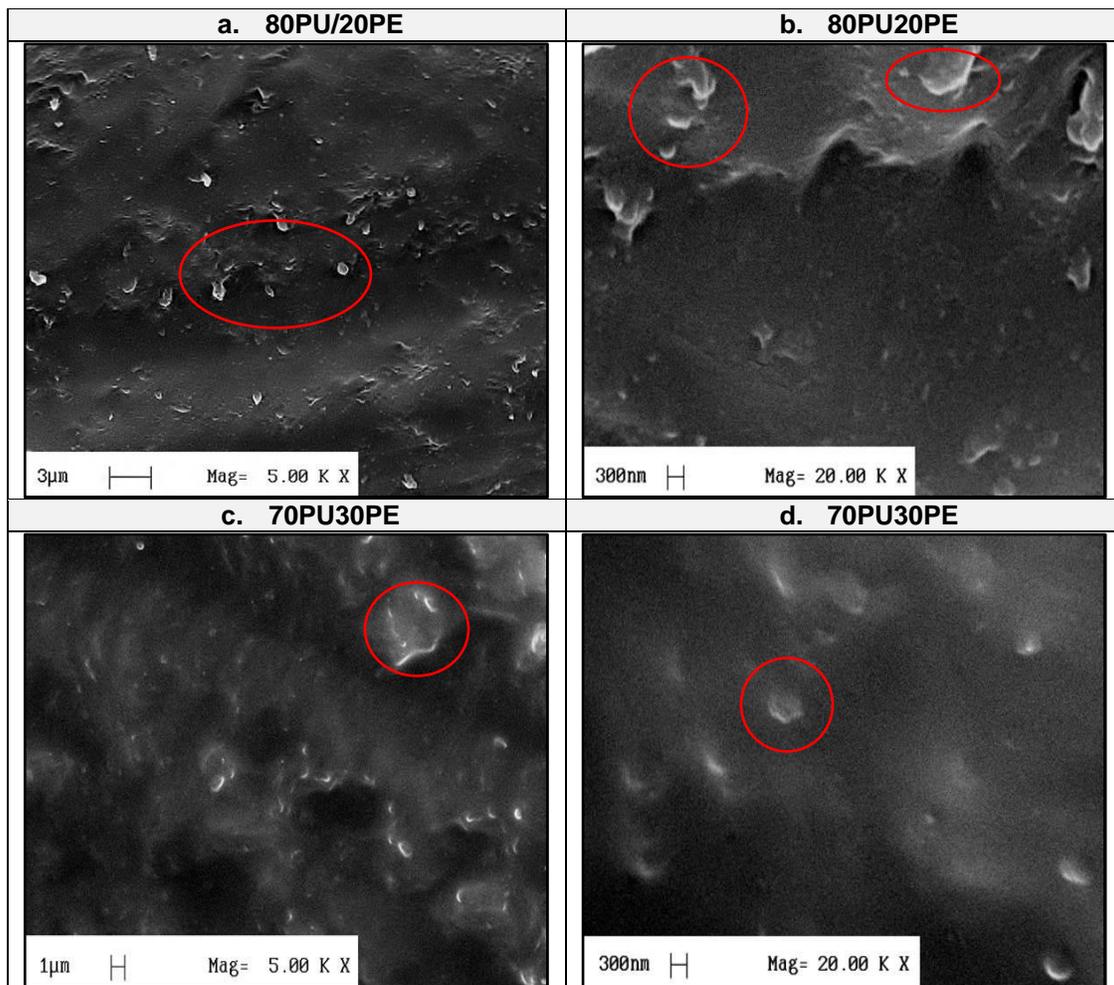
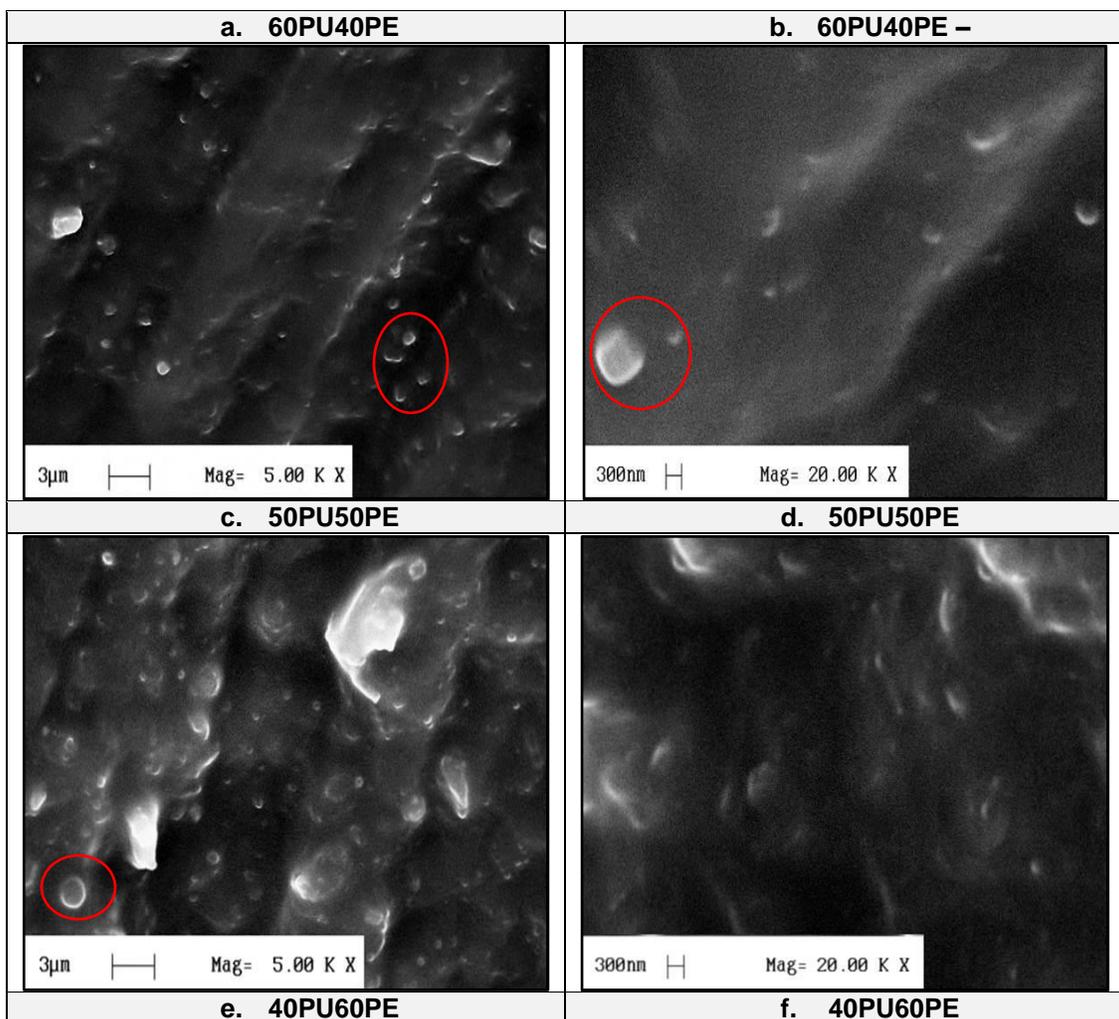


Figura 28. Micrográficas electrónicas de barrido para diferentes relaciones de mezcla. a: 80PU20PE-5000X; b: 80PU20PE-20000X; c: 70PU30PE-5000X y d: 70PU30PE-20000X.

La superficie de fractura del IPN 60PU40PE, 5000X, Figura 29a, presenta una estructura comparativamente más rugosa. A 20000x, Figura 29b, se observa un incremento significativo en intervalo de tamaño y radio medio de los dominios de

poliestireno (32 a 488 nm), predominantemente de forma esférica (Figuras 29a y 29b - círculos rojos). Tonalidades grises fueron también observadas en la micrografía (Figuras 29a y 29b - círculos rojos).

La superficie de fractura del IPN 50PU50PE Figura 29c y 29d, presenta la misma tendencia observada en la micrografía del IPN-60PU40PE, sin embargo, mucho más pronunciada. El incremento en la irregularidad y rugosidad de la morfología de la superficie de fractura resulta ser mucho más evidente en ambas ampliaciones (5000x y 20000x). A 20000x se observa un notorio incremento en el tamaño de los dominios de poliestireno (40 a 575 nm). Se acentúa la presencia de dominios de poliestireno de forma esférica (Figuras 29c - círculo rojo).



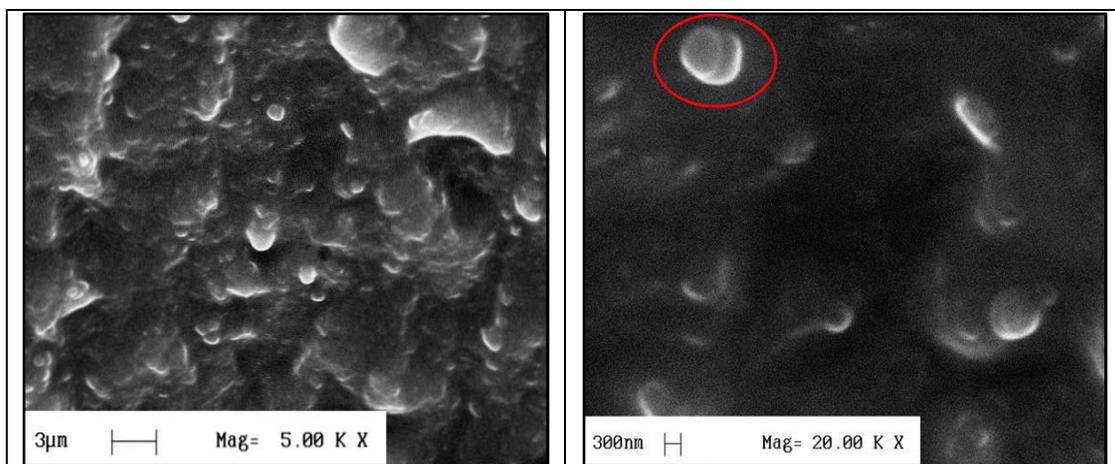


Figura 29. Micrografías electrónicas de barrido de IPN con diferentes relaciones de mezcla: a: 60PU40PE-5000X; b: 60PU40PE-20000X; c: 50PU50PE-5000X; d: 50PU50PE-20000X; e: 40PU60PE-5000X; f: 40PU60PE-20000X.

Continuando con la tendencia de la micrografía anterior, es más clara la presencia de tonalidades grises en forma de nubes alrededor de los dominios de poliestireno.

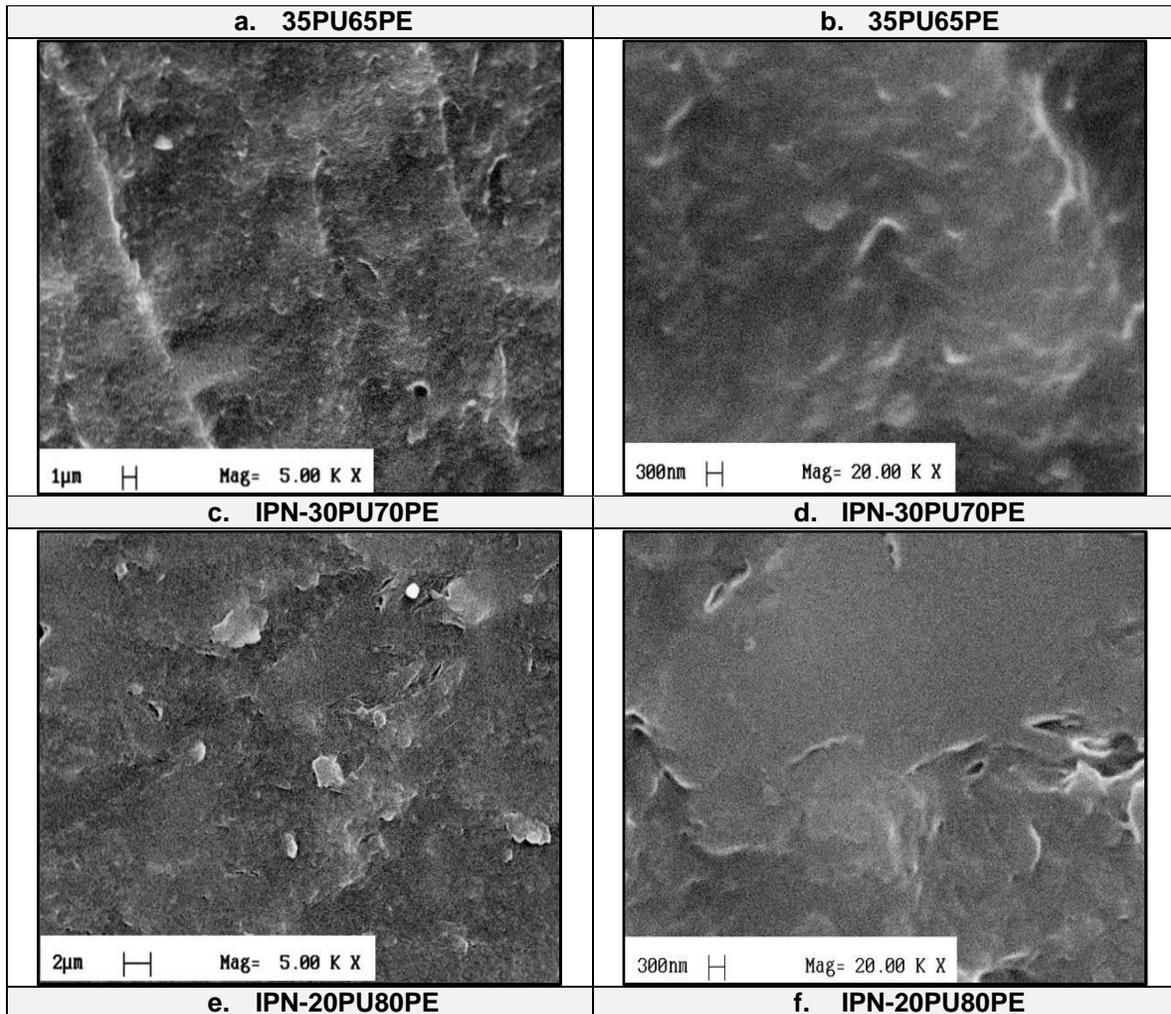
En la superficie de fractura del IPN 40PU60PE, ampliación de 5000x, Figura 29e, se observan irregularidades en mayor proporción. De las muestras analizadas, es la superficie de más rugosidad. El diámetro de los dominios fue el más grande de los observados en este estudio, de 55 nm a 725 nm, Figura 29f. Son evidentes los dominios de poliestireno de forma esférica (Figuras 29f - círculo rojo). A 20000x se observan dominios en forma de cascarones esféricos ricos en poliestireno, con interior más oscuro aparentemente rico en poliuretano (Figuras 29f - círculo rojo).

En las micrografías del IPN 35PU65PE, Figura 30a y 30b, se observa un cambio en la morfología de la superficie de fractura: se observa una disminución de irregularidades de la superficie de fractura; no es evidente la presencia de dominios discretos de poliestireno y no se logra identificar claramente la presencia de dos fases. Incluso, no es claro identificar cuál es la fase continua y cuál es la fase dispersa. Definimos estas características morfológicas como indicativos de la presencia de dos fases bi-continuas.

En la micrografía del IPN 30PU70PE Figura 30c, no se aprecian fases separadas. A 5000x se observa superficie de fractura con pequeñas estructuras superficiales de aparente forma escamosa que le dan cierto grado de rugosidad. A 20000x, Figura 30d, la estructura de la superficie de fractura presenta una apariencia morfológica homogénea. Resalta la gran similitud con la superficie de fractura del poliestireno puro (Figura 30c y 30d).

En la superficie de fractura del IPN 20PU80PE Figura 30e, no se identifica la presencia de dos fases separadas, sino todo lo contrario, se observa la presencia de una sola fase continua. A 5000x se manifiesta la misma tendencia morfológica

que las micrografías del IPN 30PU70PE, pero, mucho más pronunciada. La presencia de pequeñas estructuras de aparente forma escamosa indica cierto grado de rugosidad. A 20000x, se sugiere un incremento en la rugosidad de la superficie de fractura, pero contrario al IPN 30PU70PE, la tonalidad grisácea predominante sugiere mayor entre mezcla de las redes de poliuretano y poliestireno.



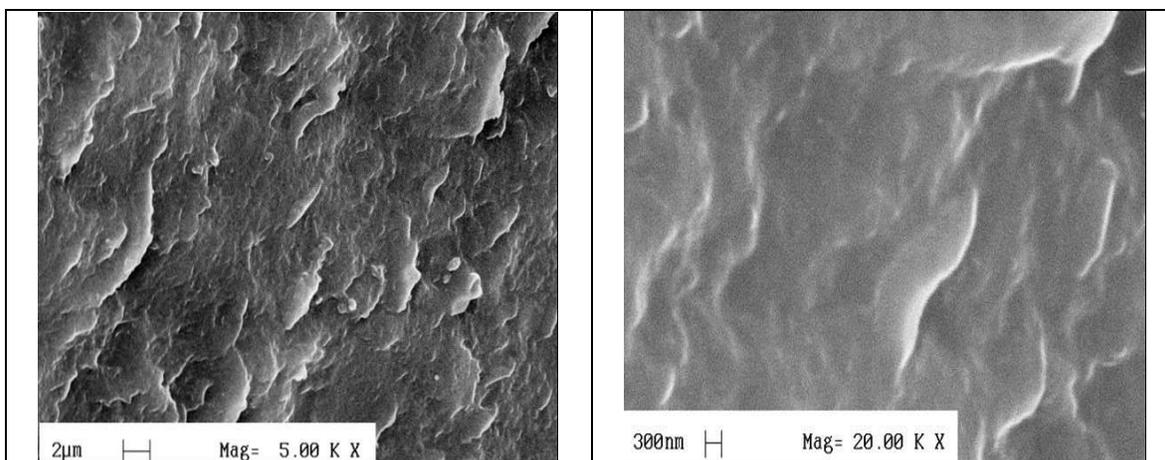


Figura 30. Micrografías electrónicas de barrido de IPN con diferentes relaciones de mezcla. a: 35PU65PE-5000X; b: 35PU65PE-20000X; c: 30PU70PE-5000X; d: 30PU70PE-20000X; e: 20PU80PE-5000X; f: 20PU80PE-20000X.

En la Tabla 12 se muestra un resumen de características morfológicas observadas en las micrografías SEM de los IPN analizados.

**Tabla 12. Características morfológicas observadas en las micrografías de SEM para los IPN sintetizados**

Materiales	# Fases Presentes	Radio de Dominios [nm]	Radio Medio [nm]	Forma de Dominios	Dispersión de dominios
100%PU	PU	---	---	---	---
80PU20PE	2 Fases *FC: PU *FD: PE	29 - 345	125	Forma irregular (bordes angulares)	Homogénea
70PU30PE	2 Fases FC: PU FD: PE	29 - 345	181	Forma Elipsoidal (bordes redondeados)	Homogénea
60PU40PE	2 Fases FC: PU FD: PE	32 - 488	188	Forma Esférica	No Homogénea
50PU50PE	2 Fases FC: PU FD: PE	40 - 575	195	Forma Esférica	No Homogénea
40PU60PE	2 Fases FC: PU FD: PE	55 - 725	235	Forma Esférica	No Homogénea
30PU70PE	Bi-continuidad	Bi-continuidad	Bi-continuidad	Bi-continuidad	Bi-continuidad
20PU80PE	Bi-continuidad	Bi-continuidad	Bi-continuidad	Bi-continuidad	Bi-continuidad
100%PE	PE	---	---	---	---

\*FC: Fase continúa

\*FD: Fase Dispersa

Un análisis de los datos de la Tabla 12 permite encontrar tendencias y agrupaciones definidas según la composición del IPN. De acuerdo con el número de fases del material compuesto, se presentan dos agrupaciones: dos fases en el intervalo entre 80PU20PE y 40PU60PE y fases bi-continuas en el intervalo 30PU70PE y 20PU80PE.

De acuerdo con el tamaño y radio medio de los dominios de PE, se observa una tendencia creciente de tamaño de los dominios en el intervalo 80PU20PE y 40PU60PE. En el intervalo 30PU70PE y 20PU80PE la fase discontinua de poliestireno se transforma en continua y la fase de poliuretano sigue siendo continua; es decir, se forma un sistema de fases bi-continua.

La forma de los dominios permite hacer tres agrupaciones: En el intervalo 80PU20PE y 70PU30PE, los dominios presentan formas irregulares que van cambiando hacia elipsoidales; en el intervalo 60PU40PE a 40PU60PE, los dominios presentan forma esférica. En el intervalo 30PU70PE a 20PU80PE no se distingue una forma definida, se presenta una morfología de fases bi-continuas.

La dispersión de los dominios reafirma tres agrupaciones de acuerdo con la composición del IPN: en el intervalo 80PU20PE a 70PU30PE presenta dispersión homogénea de dominios de poliestireno; en el intervalo de composición intermedia de 60PU40PE a 40PU60PE, la dispersión de dominios de poliestireno es no homogénea y, en el intervalo 30PU70PE a 20PU80PE, la dispersión de dominios es bi-continua.

#### **4.3.2. Densidad de entrecruzamiento**

En la Tabla 13 se presentan los resultados del cálculo de la densidad de entrecruzamiento estimada a partir de dos métodos: la teoría de elasticidad y la ecuación de Flory-Rehner. Se observa que por ambos métodos se obtienen resultados en el mismo orden de magnitud y con la misma tendencia de variación.

**Tabla 13. Valores de densidad de entrecruzamiento (N) obtenidos a partir de las teorías de elasticidad y de Flory-Rehner**

Material	Teoría Elasticidad N x 10 <sup>3</sup> [mol/cm <sup>3</sup> ]	Teoría Flory-Rehner N x 10 <sup>3</sup> [mol/cm <sup>3</sup> ]
100%PU	2,46	3,46
80PU/20PE	4,51	5,39
70PU30PE	5,75	6,34
60PU40PE	4,82	4,73
50PU50PE	2,46	3,35
40PU60PE	1,14	1,64
30PU70PE	6,44	4,86
20PU80PE	13,19	15,28
100%PE	167,55	49,84

Los datos de la Tabla 13 indican la presencia de tres tendencias de relación entre densidad de entrecruzamiento y composición del IPN. A bajo contenido de PE, de 100% PU a 70PU30PE, se observa un aumento de densidad de entrecruzamiento con el contenido de poliestireno; a composición media, de 70PU30PE a 40PU60PE, se observa una tendencia decreciente de densidad de entrecruzamiento con aumento de contenido de poliestireno; a alto contenido de poliestireno en el sistema, 30PU70PE y 20PU80PE, se obtuvieron las más altas densidades de entrecruzamiento.

El comportamiento creciente de densidad de entrecruzamiento con mayor contenido de poliestireno, se puede explicar teniendo en cuenta que los anillos reticulares de la red de poliuretano son relativamente largos debido a la longitud de las cadenas en las que se encuentran los grupos hidroxilos que forman los enlaces uretano, y alternativamente, los anillos reticulares de la red de poliestireno son relativamente pequeños por el tamaño del monómero y del agente entrecruzante. En consecuencia, la densidad de entrecruzamiento por unidad de volumen aumenta más rápidamente con el poliestireno que con el poliuretano.

En la región de composición intermedia, el argumento citado no es suficiente para explicar la disminución de densidad de entrecruzamiento con el aumento de contenido de poliestireno. A partir de las características morfológicas, dominios de poliestireno definidos, esféricos, de tamaño relativamente grande, se plantea como hipótesis que, a las composiciones intermedias, existen dos fases definidas y con escasas conexiones entre la fase discontinua y la fase continua. La fase continua, con predominio de poliuretano ocupa la mayor fracción volumétrica y presenta un comportamiento más parecido al poliuretano: baja densidad de entrecruzamiento. La fase discontinua, con predominio de poliestireno, ocupa una menor fracción volumétrica y presenta un comportamiento cercano al poliestireno: alta densidad de entrecruzamiento. La densidad de entrecruzamiento de todo el volumen de IPN

podría resultar determinado por la baja densidad de entrecruzamiento de la mayor fracción volumétrica.

#### 4.3.2.1. Longitud de cadena

A partir de la densidad de entrecruzamiento se estimó el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento así:

$$N = \frac{V_c}{V_0} \left[ \frac{\text{mol de cadenas entrecruzadas}}{\text{cm}^3} \right] \quad (55)$$

Defínase  $M_c$  como el peso molecular por el segmento de cadena entre dos puntos de entrecruzamiento, como la razón entre la densidad del material y la densidad de entrecruzamiento:

$$M_c = \frac{\rho}{N} \left[ \frac{g}{\text{mol de cadenas entre puntos de entrecruzamiento}} \right] \quad (56)$$

De este valor global de  $M_c$ , tomamos la fracción másica de cada componente como el valor de  $M_{ci}$  ( $i = \text{poliuretano; poliestireno}$ )

Defínase  $Z_i$  como la relación entre  $M_{ci}$  y el peso molecular del mero ( $PM_{mero i}$ ):

$$Z_i = \frac{M_{ci}}{PM_{mero i}} \quad (57)$$

$$Z [=] \left[ \frac{\# \text{ de meros}}{\text{cadena entre puntos de entrecruzamiento}} \right] \quad (58)$$

Defínase  $R_i$  como el número de átomos de carbono por mero que forma el segmento de cadena entre puntos de entrecruzamiento. Se toman los siguientes valores:

Para la red de poliuretano:  $R_{PU} = 19$

Para la red de poliestireno:  $R_{PE} = 3$

La longitud de cadena,  $C_i$ , expresada como el número de átomos de carbono por segmento de cadena entre puntos de entrecruzamiento se puede estimar como:

$$C_i = Z_i * R_i \quad (59)$$

Los resultados se presentan en la Tabla 14.

**Tabla 14. Longitud de cadenas de poliuretano y poliestireno entre puntos de entrecruzamiento**

Material	$N \times 10^3$ [mol de cadenas entrecruzadas/cm <sup>3</sup> ]	$M_c$ [g/mol de mero]	$M_{C_{Poliuretano}}$ [g/mol de mero]	$M_{C_{Poliestireno}}$ [g/mol de mero]	$Z_{Poliuretano}$ [mero/segmento de cadena]	$Z_{Poliestireno}$ [mero/segmento de cadena]	$C_{Poliuretano}$ [# átomos C/cadena entre punto de entrecruzamiento]	$C_{Poliestireno}$ [# átomos C/cadena entre punto de entrecruzamiento]
100%PU	2,46	438,59	438,59	---	0,70	---	13,36	---
80PU20PE	4,51	228,90	183,12	45,78	0,29	0,43	5,58	1,30
70PU30PE	5,75	180,70	126,49	54,21	0,20	0,51	3,85	1,54
60PU40PE	4,82	214,63	128,78	85,85	0,21	0,81	3,92	2,44
50PU50PE	2,46	408,63	204,31	204,31	0,33	1,94	6,22	5,81
40PU60PE	1,14	876,40	350,56	525,84	0,56	4,99	10,68	14,96
30PU70PE	6,44	142,92	42,87	100,04	0,07	0,95	1,31	2,85
20PU80PE	13,19	76,13	15,23	60,90	0,02	0,58	0,46	1,73
100%PE	167,55	5,97	---	5,97	---	0,06	---	0,17

Los resultados de la Tabla 14 muestran que los IPN obtenidos entre 30% y 20% de poliestireno (IPN 70PU30PE y 80PU20PE) presentan relativamente largas cadenas de poliuretano y cortas cadenas de poliestireno. Situación que explica el comportamiento observado en las micrografías de SEM para estas relaciones de mezcla donde se obtuvieron los dominios de poliestireno más pequeños. Ver Figura 28.

En los IPN entre 60% y 40% de poliestireno (IPN 40PU60PE, 50PU50PE y 60PU40PE) se obtienen los segmentos de cadena más largos, tanto para poliuretano como para poliestireno, condición que explica la presencia de grandes dominios de poliestireno en las micrografías de SEM de estos IPN (ver Figura 29).

Los resultados observados en la Tabla 14 muestran que los IPN obtenidos entre 80% y 70% de PE (IPN 20PU80PE y 30PU70PE) presentan longitudes de cadena más cortas tanto para PU como para PE y estas tienden a ser similares (igual longitud).

#### **4.3.3. Análisis Dinámico Mecánico Térmico (DMTA)**

En el análisis que se presenta a continuación se tendrán en cuenta las siguientes propiedades físico-mecánicas en relación con los datos que proporciona el DMTA:

Rigidez del material a temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea, relacionada con el módulo de almacenamiento,  $E'$ .

Movilidad de segmentos de cadena, relacionada con la temperatura de transición vítrea y con la altura del pico  $\tan \delta$ . Mayor temperatura de transición vítrea es indicativo de menor movilidad molecular o, de mayor requerimiento térmico para alcanzar el estado de movilidad de segmentos de cadena propio de esa transición. A mayor altura del pico, mayor movilidad de segmentos de cadena. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , se toma como la posición del máximo del pico  $\tan \delta$  [81, 88]. La presencia de una sola relajación  $\alpha$  (una sola  $T_g$ ) evidencia un dominio único y es propio de los materiales puros (PU y PE) y de mezclas totalmente miscibles. La presencia de dominios diferentes se refleja en la presencia de múltiples picos  $\tan \delta$ .

En la Figura 31 se presentan las curvas de módulo de almacenamiento  $E'$  obtenidas de los análisis de DMTA a diferentes relaciones de mezcla.

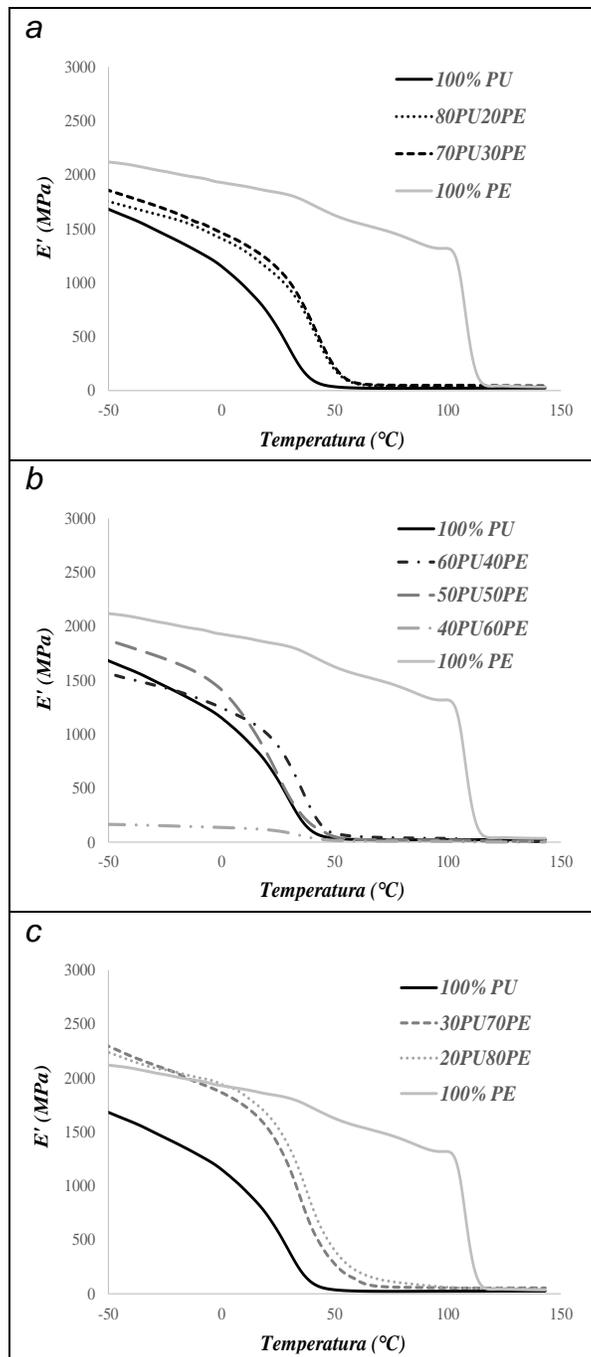


Figura 31. Módulo de Almacenamiento ( $E'$ ) para las relaciones de mezcla de los IPN sintetizados. a: 100%PU, 80PU20PE, 70PU30PE y 100%PE; b: 100%PU, 60PU40PE, 50PU50PE, 40PU60PE y 100%PE c: 100%PU, 30PU70PE, 20PU80PE y 100%PE.

Un material compuesto por mezcla de dos componentes diferentes, tendría un módulo de almacenamiento intermedio entre los valores de los componentes puros. En el caso de IPN simultáneo de poliuretano y poliestireno, el módulo de almacenamiento tiene un comportamiento que no siempre corresponde al esperado.

Se observa una tendencia creciente del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) con el aumento del contenido de PE, que indica mayor rigidez del IPN resultante. Esta tendencia se interrumpe en un punto singular IPN-40PU60PE. Adicionalmente, se observa un leve incremento en  $E'$  hacia el IPN-70PU30PE. Estas tendencias están en concordancia con lo observado en el análisis de la densidad de entrecruzamiento.

El comportamiento del módulo de almacenamiento, a temperatura de  $-50^{\circ}\text{C}$ , se puede ordenar en tres agrupaciones de composición: de 80PU20PE a 70PU30PE, de 60PU40PE a 40PU60PE y de 30PU70PE a 20PU80PE. En la primera agrupación, el módulo de almacenamiento es mayor que el de poliuretano puro. A mayor contenido de poliestireno mayor rigidez (Figura 31a y Tabla 15). En la agrupación intermedia, el módulo  $E'$  es menor que el de poliuretano puro, un comportamiento inesperado que se presenta en la misma agrupación de composición en el que el grado de entrecruzamiento fue menor y en el que la morfología es de fase continua de poliuretano con dominios esféricos de poliestireno, aparentemente sin conexión con la matriz, lo que explicaría la disminución de rigidez encontrada (Figura 31b y Tabla 15). En la tercera agrupación,  $E'$  es más alto que el de poliestireno puro, condición también inesperada, que se puede explicar por la existencia de alto grado de entrecruzamiento y alto grado de entre mezcla de las redes de poliuretano y poliestireno (Figura 31c y Tabla 15).

En la Figura 32 se presenta el comportamiento de  $\text{Tan } \delta$  para diferentes proporciones másicas en el IPN. Todos los IPN sintetizados exhibieron dos transiciones correspondientes a dos dominios de diferente composición. La transición a menor temperatura,  $T_a$ , muy probablemente corresponde a la relajación  $\alpha$  (alfa) del dominio en el que el poliuretano es más abundante. Consecuentemente,  $T_b$  corresponde a la relajación  $\alpha$  (alfa) del dominio en el que poliestireno es más abundante. La separación de dominios es típica de materiales compuestos de componentes inmiscibles [1, 33]. Obsérvese que, en la primera agrupación, Figura 32a, y en la tercera agrupación, Figura 32c, los dos picos no están claramente formados, tiende a presentarse un solo pico y un hombro, mientras que, en la segunda agrupación, Figura 32b, los dos picos  $\text{Tan } \delta$  están bien delimitados. La tendencia a formar un solo pico es indicativa de interconexión de fases, de entremezcla, de redes interpenetradas; mientras que, la separación de picos bien formados es indicativa de baja interconexión de fases, de baja entremezcla, de menor interpenetración de las redes.

Un aumento de  $T_a$  con respecto a la temperatura de transición vítrea de poliuretano, se puede interpretar como debida al entrecruzamiento de cadenas de poliuretano añadido al efecto de la presencia de una fase rígida en el dominio, poliestireno. Una disminución de  $T_b$  con respecto a la temperatura de transición vítrea de poliestireno, se puede interpretar como debida al efecto de la presencia de una fase flexible en el dominio, poliuretano.

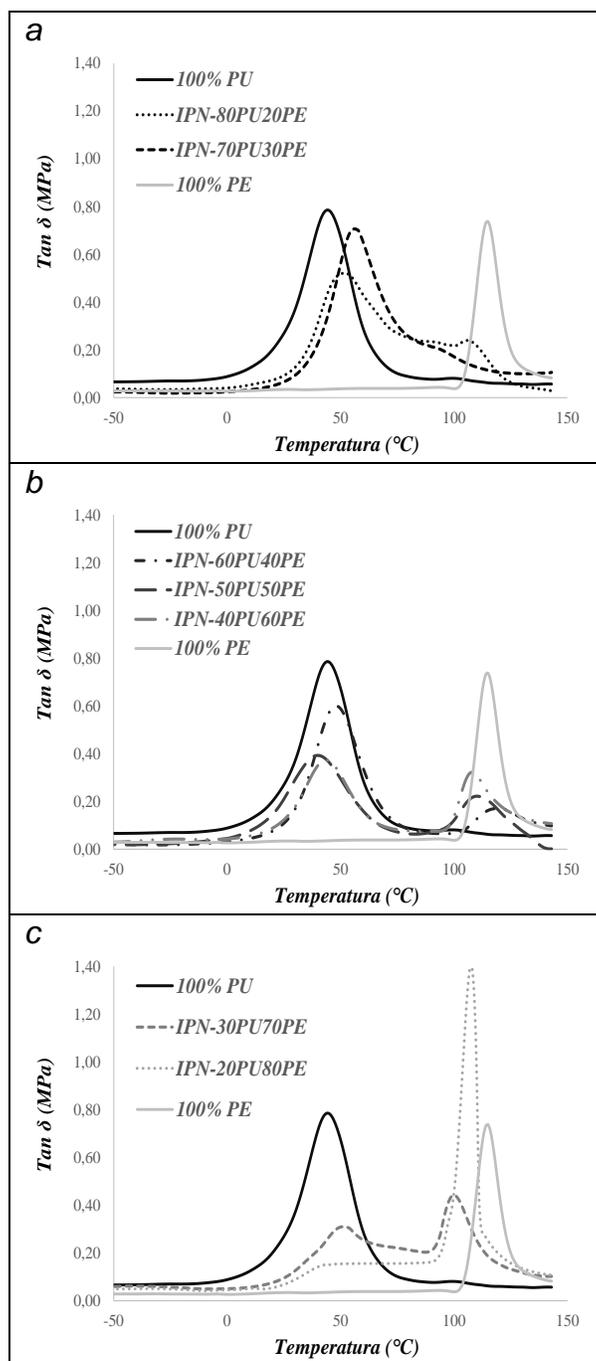


Figura 32. Curvas de Amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) para las relaciones de mezcla de los IPN sintetizados. a: 100%PU, 80PU20PE, 70PU30PE y 100%PE; b: 100%PU, 60PU40PE, 50PU50PE, 40PU60PE y 100%PE c: 100%PU, 30PU70PE, 20PU80PE y 100%PE.

En la Tabla 15, se observan tres agrupaciones de  $T_a$ : 80PU20Pe a 70PU30PE en el que hay  $T_a$  es mayor que la temperatura de transición vítrea de poliuretano puro; a mayor contenido de poliestireno mayor valor de  $T_a$ . Una agrupación intermedia,

de 60PU40PE a 40PU60PE en el que  $T_a$  es muy cercana a la temperatura de transición vítrea de poliuretano puro. Obsérvese una tendencia muy particular: a mayor contenido de poliestireno, menor  $T_a$ . Una tercera agrupación, 30PU70PE a 20PU80PE en el que  $T_a$  es mayor que la temperatura de transición vítrea de poliuretano puro. El comportamiento descrito es indicativo de que en la agrupación intermedia se produce el menor grado de interconexión de las fases, o de entre mezcla, de interpenetración y, con las mismas bases se puede afirmar que, el mayor grado de interconexión entre las fases o de entre mezcla se presenta en la agrupación de mayor contenido global de poliestireno.

La temperatura a la que ocurre el máximo del segundo pico,  $T_b$ , también da indicaciones de la morfología del material. Si  $T_b$  es mayor que la temperatura de transición vítrea de poliestireno puro, se puede interpretar como debido al entrecruzamiento de las cadenas y, si es menor, se puede interpretar como debido al efecto de la presencia de poliuretano en el dominio. Los valores reportados en la Tabla 8 sugieren la presencia de las mismas tres agrupaciones: de 80PU20PE a 70PU30PE,  $T_b$  es menor que la temperatura de transición vítrea de poliestireno puro, que indica entre mezcla, interconexión entre las redes; una agrupación intermedia de 60PU40PE a 40PU60PE en el que se presentan los mayores valores de  $T_b$ , que indica el menor efecto de la presencia de poliuretano en el dominio de poliestireno, es decir, menor grado de entre mezcla. La tercera agrupación, de 30PU70PE a 20PU80PE presenta relativamente bajos valores de  $T_b$ , indicativos de mayor entre mezcla.

El acercamiento entre los valores de  $T_a$  y  $T_b$ , Tabla 15, columna  $T_b - T_a$ , es indicativo de un mayor grado de entre mezcla. Los resultados muestran la misma tendencia en cuanto a la existencia de tres agrupaciones con diferentes grados de entre mezcla: en las agrupaciones de menor y de mayor contenido de poliestireno, en las que se presenta un mayor grado de entre mezcla se observan las menores diferencias de temperatura de transición vítrea de los dominios, mientras que a composiciones intermedias, en las que aparentemente se presenta el menor grado de entre mezcla se observa la mayor diferencia de temperatura de transición vítrea entre los dominios de poliuretano y poliestireno.

La Tabla 15 presenta los valores numéricos que se pueden obtener de las Figuras 31 y 32.

**Tabla 15. Resumen de valores numéricos obtenidos a partir de las curvas de los análisis dinámico mecánicos DMTA**

IPN Sintetizados	$E'$ (-50°C)	# Relajaciones $Tan \delta$	$Tan \delta$ $T_a$	$Tan \delta$ $T_b$	$Tan \delta$ ( $T_b - T_a$ )	$Tan \delta$ (Altura a)	$Tan \delta$ (Altura b)
100%PU	1689,88	1	44	---	71	0,785	---
80PU20PE	1758,36	1 + hombro	52	106	54	0,521	0,239
70PU30PE	1862,87	1 + hombro	56	82	26	0,706	0,236
60PU40PE	1576,28	2	48	119	71	0,600	0,170
50PU50PE	1877,87	2	40	110	70	0,393	0,222
40PU60PE	164,88	2	44	108	64	0,373	0,322
30PU70PE	2304,08	1 + hombro	51	100	49	0,309	0,442
20PU80PE	2246,2	1 + hombro	50	107	57	0,155	1,392
100%PE	2120,9	1	---	115	71	---	0,737

Todos los IPN sintetizados exhibieron dos transiciones correspondientes a dos dominios de diferente composición. La transición a menor temperatura,  $T_a$ , muy probablemente corresponde a la relajación  $\alpha$  (alfa) del dominio en el que el PU es más abundante. Consecuentemente,  $T_b$  corresponde a la relajación  $\alpha$  (alfa) del dominio en el que PE es más abundante. La separación de dominios es típica de materiales compuestos de componentes inmiscibles [1, 33].

La comparación de alturas de los picos  $Tan \delta$  es indicativo de ganancia o pérdida de movilidad de segmentos moleculares con respecto a la composición global del IPN [81, 88]. La movilidad de segmentos de molécula disminuye en los dominios de poliuretano, a medida que aumenta el contenido global de poliestireno. Se pueden distinguir tres agrupaciones: en la primera, alta proporción másica de poliuretano, tiende a haber un solo pico y la altura del pico es mayor en cuanto tiende a desaparecer el segundo pico. Es decir, la movilidad molecular del sistema, la capacidad de disipación de energía, tiende a concentrarse en la fase de dominio de poliuretano. En la segunda agrupación, composición másica global intermedia, los dos picos son nítidos. La altura de ambos picos es significativamente menor que la de los correspondientes componentes puros, indicando menor capacidad de disipación de energía. En la tercera agrupación, mayor proporción másica global de poliestireno, donde se identificó un sistema de fases bi-continuo, el primer pico tiende a desaparecer. La tendencia a presentar un solo pico es indicativa de alto grado de entre mezcla. De otra parte, el efecto de ganancia de capacidad de disipación de energía se concentra en el segundo pico, esto es, en el dominio de poliestireno.

Se puede intentar un análisis complementario de los datos obtenidos de temperatura de transición vítrea de los dominios en cada IPN obtenido, suponiendo entre mezcla completa de los IPN obtenidos. Bajo tal suposición, son aplicables la

ecuación de empírica de Fox y la ecuación de Wood [1, 33, 89], que permiten estimar la transición vítrea de un sistema IPN en el que las redes que conforman el sistema son completamente miscibles.

$$\frac{1}{T_{g\ IPN}} = \frac{w_a}{T_a} + \frac{w_b}{T_b} \quad (60)$$

$$T_{g\ IPN} = w_a T_a + w_b T_b \quad (61)$$

Los valores  $a$  y  $b$  se refieren a los dos polímeros que conforman la mezcla,  $w_a$  y  $w_b$  son las fracciones másica de los polímeros,  $T_a$  y  $T_b$  corresponden a las temperaturas de transición vítrea obtenidas de las curvas de  $\text{Tan } \delta$  de los polímeros.

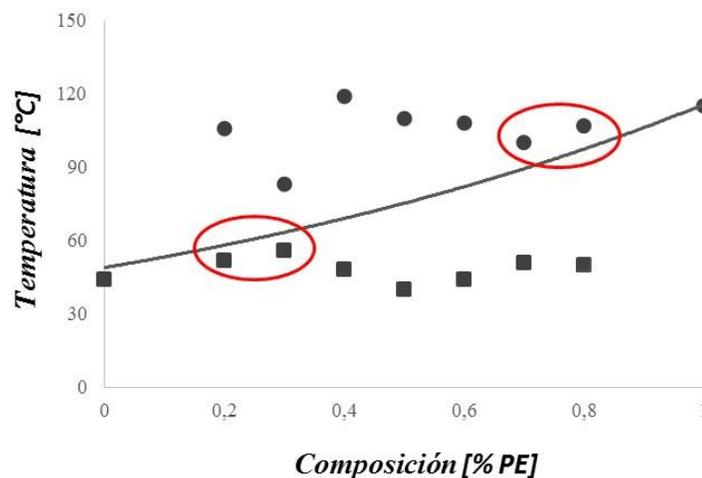


Figura 33. Relación de Temperatura (basado en los datos de temperaturas de transición vítrea  $T_g$  de la gráfica de  $\text{Tan } \delta$ ) frente a composición. (■):  $T_a$ ; (●):  $T_b$ ; La línea representa la predicción de la ecuación de Fox.

Los resultados indican que los IPN 80PU20PE, 70PU30PE, 30PU70PE y 20PU80PE se ajustan relativamente bien a la ecuación de Fox, mientras que, a composiciones intermedias, no hay buen ajuste a la ecuación de Fox. Estos resultados son indicativos de un grado mayor de entremezcla en los los IPN 80PU20PE, 70PU30PE, 30PU70PE y 20PU80PE y de menor entremezcla en las composiciones intermedias. Similares resultados fueron obtenidos con la ecuación de regla de mezcla de Wood.

#### **4.4. CONCLUSIONES**

Con base en los resultados experimentales y en el análisis a los mismos, se puede concluir que la morfología de los materiales IPN de redes de poliuretano y poliestireno sintetizados simultáneamente, presentan características morfológicas que dependen de la composición global del material y se pueden ordenar en tres agrupaciones: primera agrupación, de 80PU/20PE a 70PU/30PE, sistema bifásico, fase continua poliuretano, fase dispersa, de dominios pequeños, uniformemente distribuidos, de poliestireno, con alto grado de entre mezcla e interconexión de las fases. Segunda agrupación, 60PU/40PE a 40PU/60PE, sistema bifásico, fase continua poliuretano, fase dispersa, de dominios relativamente grandes, definidos, de forma esférica, no uniformemente distribuidos, de poliestireno, con bajo grado de entre mezcla e interconexión de las fases. Tercera agrupación, de 30PU/70PE a 20PU/80PE, sistema bifásico, bi-continuo, con alto grado de entre mezcla e interconexión de las fases.

En la deducción de las características morfológicas se tuvieron en cuenta los datos experimentales de las propiedades viscoelásticas de los materiales, de tal manera que hay correspondencia entre la morfología, el comportamiento viscoelástico y las propiedades dinámico-mecánicas de los IPN estudiados.

## **5. MODELO CUALITATIVO DE CORRELACIÓN VELOCIDAD RELATIVA FORMACIÓN, MORFOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DEL IPN**

### **5.1. INTRODUCCIÓN**

El objetivo de este capítulo es construir un modelo cualitativo de correlaciones entre la cinética, la morfología y el comportamiento viscoelástico de los materiales IPN simultáneo en estudio, para confrontar la hipótesis inicial de la tesis: “la morfología y el comportamiento dinámico mecánico de un material IPN formado simultáneamente depende de las velocidades relativas de formación de las redes que los conforman”. O en términos más funcionales: las condiciones de síntesis de un IPN simultáneo determinan la morfología del material obtenido y, por consiguiente, el comportamiento viscoelástico, dinámico mecánico del material.

El capítulo comienza con una recapitulación de los resultados experimentales obtenidos sobre la cinética, la morfología y el comportamiento viscoelástico. Luego, se presenta un modelo propuesto de la relación entre esos diversos resultados.

### **5.2. RESUMEN DE RESULTADOS DE VELOCIDAD RELATIVA DE FORMACIÓN, MORFOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS MATERIALES IPN ESTUDIADOS**

Con base en los resultados experimentales se pudo concluir que la composición másica global del IPN determina tres agrupaciones, cada una con cinética, morfología y comportamiento viscoelástico (dinámico mecánico) diferente. La primera agrupación tiene una proporción poliuretano a poliestireno de 80/20 a 70/30; la segunda va de una relación poliuretano a poliestireno de 60/40 a 40/60 y la tercera agrupación, relación poliuretano a poliestireno de 30/70 a 20/80.

La velocidad de polimerización es mayor en la red que tiene mayor proporción másica global. Así, en la primera región, la velocidad de formación de la red de poliuretano es mayor que la velocidad de formación de la red de poliestireno (Figura 34a), mientras que, en la tercera región, la velocidad de formación de la red de poliestireno es mayor que la velocidad de formación de la red de poliuretano (Figura 34c). En la agrupación de composiciones intermedias, la magnitud de la velocidad de formación de cada red es aproximadamente igual (Figura 34b). De otra parte, la reacción de polimerización de poliuretano comienza primero en el tiempo y a más baja temperatura que la reacción de polimerización de poliestireno.

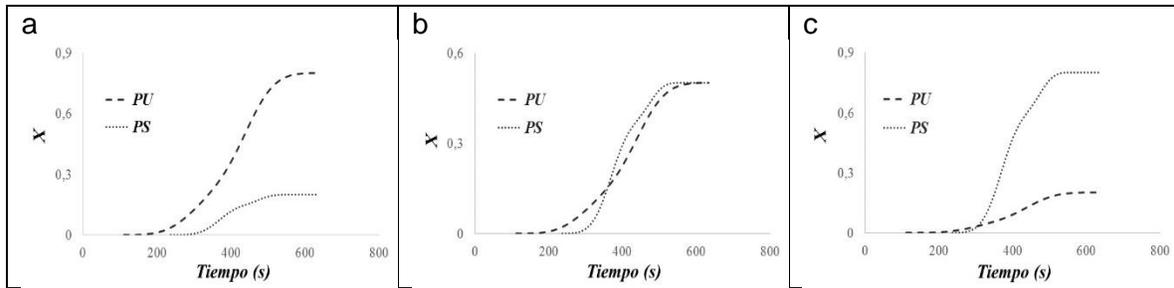


Figura 34. Esquema de diferentes comportamientos de velocidades individuales de reacción de los componentes del IPN en estudio; a: Relación poliuretano a poliestireno de 80/20 a 70/30; b: Relación poliuretano a poliestireno de 60/40 a 40/60; c: Relación poliuretano a poliestireno de 30/70 a 20/80.

Todos los IPN sintetizados son sistemas bifásicos, pero de características diferentes en cada agrupación. En la primera, se presenta una fase continua de mayor proporción másica de poliuretano y una fase dispersa, de mayor proporción másica de poliestireno, de tamaño pequeño y de distribución homogénea de dominios de forma irregular, angulosa (Figura 35a). En las micrografías SEM se insinúa una interfase que liga la fase continua con los dominios dispersos. En la segunda agrupación se observa fase continua con mayor proporción másica de poliuretano y una fase dispersa, con mayor proporción másica de poliestireno, de tamaño comparativamente grande, de distribución no homogénea de dominios de forma esférica (Figura 35b). A diferencia de la primera agrupación, la micrografía SEM no presenta interfase continua que ligue los dominios dispersos con la fase continua. En la tercera agrupación, no se distingue fase dispersa, sino dos fases continuas, bi-continuas, una con mayor proporción másica de poliuretano y otra con mayor proporción másica de poliestireno (Figura 35c).

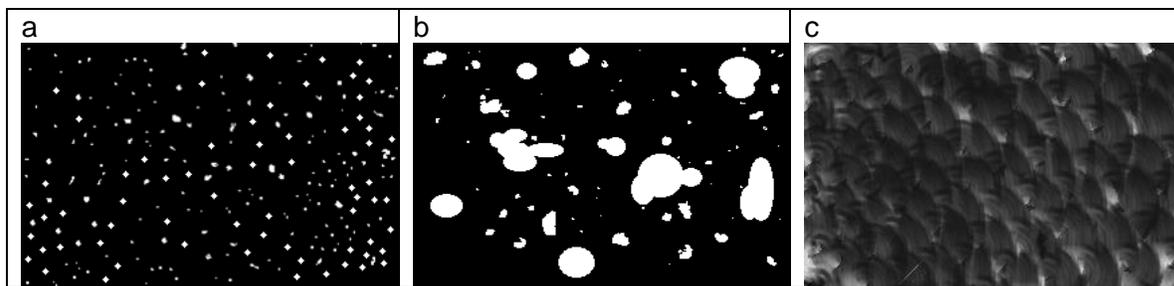


Figura 35. Esquema de diferentes estructuras morfológicas identificadas a diferentes relaciones de mezcla del IPN en estudio; a: Relación poliuretano a poliestireno de 80/20 a 70/30; b: Relación poliuretano a poliestireno de 60/40 a 40/60; c: Relación poliuretano a poliestireno de 30/70 a 20/80.

La viscoelasticidad y el comportamiento dinámico mecánico de los IPN sintetizados también son diferentes en las agrupaciones descritas. En la primera agrupación, de alta proporción másica global de poliuretano, el módulo de almacenamiento, a  $-50^{\circ}\text{C}$ , es más alto que el de poliuretano puro; en la tercera agrupación, a alto contenido global de poliestireno, el módulo de almacenamiento del IPN es mayor

que el del poliestireno puro, mientras que, a composiciones globales intermedias, el módulo de almacenamiento es menor que el de poliuretano puro.

La presencia de dominios de fase de diferente composición se refleja en la aparición de dos picos  $\tan \delta$ . El primer pico corresponde al dominio de mayor proporción másica de poliuretano y el segundo pico corresponde al dominio de mayor proporción másica de poliestireno. La posición del máximo del pico  $\tan \delta$  se toma como la temperatura de transición vítrea del dominio correspondiente. Una menor diferencia de temperatura de transición vítrea entre los dominios de fase es indicativa de mayor grado de mezcla (redes interpenetradas). En la primera y la tercera agrupación, la diferencia de temperatura de transición vítrea entre los dominios de fase es relativamente pequeña, en comparación con el valor de la diferencia en las composiciones intermedias, segunda agrupación.

La altura del pico  $\tan \delta$  es indicativa de movilidad molecular, de capacidad de disipación de energía, en el dominio correspondiente. Se observa una disminución de la altura del primer pico en la medida en que aumenta el contenido global de poliestireno.

### **5.3. MODELO CUALITATIVO DE CORRELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD RELATIVA DE FORMACIÓN, LA MORFOLOGÍA Y EL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS MATERIALES IPN ESTUDIADOS**

De acuerdo con los resultados experimentales, en la primera agrupación, la reacción de polimerización de poliuretano comienza antes que la reacción de polimerización de poliestireno y, de otra parte, el poliuretano, componente de mayor proporción másica global, presenta la mayor velocidad de polimerización. En consecuencia, la red de poliuretano va ocupando una mayor fracción del volumen del sistema por lo que se convierte en fase continua. El estireno que no ha reaccionado va quedando atrapado en diferentes puntos del sistema, con lo cual se forma una distribución homogénea de dominios pequeños en los que poliestireno está en mayor proporción másica local. Avanzado el proceso de formación de la red de poliuretano, comienza a polimerizar el poliestireno atrapado en la malla de poliuretano y el poliestireno que ha ido ocupando espacios libres. En estos espacios ocupados en mayor proporción másica de poliestireno se forman los dominios pequeños, homogéneamente dispersos de poliestireno, separados por una interfase en la que están presentes ambas redes.

La composición y la morfología de esta primera agrupación son típicas de un sistema compuesto de un material blando, red de poliuretano, reforzado por una dispersión homogénea de material rígido, red de poliestireno.

La morfología de la primera agrupación resulta en un material rígido, de alta capacidad de disipación de energía. Los dominios dispersos de poliestireno, dan

rigidez al material y distribuyen los esfuerzos mecánicos aplicados. La interconexión de las fases provee mecanismos de disipación de energía por deformación de los segmentos de cadena. Estas características mecánicas se reflejan en el comportamiento viscoelástico: rigidez en el alto módulo de almacenamiento; interconexión de las fases, tendencia a aparecer un solo pico, indicativa de alto grado de entre mezcla de las redes e interconexión de las fases.

En la segunda agrupación, los dos componentes del IPN, a proporciones másicas intermedias, presentan velocidades de polimerización cercanas, aunque la reacción de polimerización de poliuretano comienza antes en el tiempo y a más baja temperatura que la reacción de polimerización de poliestireno. La continuidad de la fase rica en poliuretano se puede explicar a partir de que la reacción de polimerización de este componente comienza más temprano, a más baja temperatura que la polimerización de poliestireno. La cercanía de las velocidades de formación permite la formación de dominios de poliestireno de mayor tamaño y más definidos en comparación con los encontrados en la primera agrupación. En efecto, la morfología de la segunda agrupación es de fase continua de poliuretano con dominios discretos de poliestireno, de forma más definida, esférica, de mayor tamaño y de menor interconexión con la fase continua, en comparación con la morfología que presenta la primera agrupación. Así, la morfología de la segunda agrupación es típica de un sistema compuesto de un componente blando con refuerzos de partículas rígidas, de tamaño relativamente grande, sin mayor interacción entre las fases.

A la morfología encontrada en la segunda agrupación, corresponde baja interconexión entre las fases, el material presenta regiones de interfase de baja resistencia mecánica y de escasos mecanismos de disipación de energía. Estas características mecánicas corresponden bien al comportamiento viscoelástico encontrado: módulo de almacenamiento menor que el del poliuretano; dos picos  $Tan \delta$  y mayor separación de los valores de temperatura de transición vítrea, que indican bajo grado de entremezcla de los dominios.

En la tercera agrupación, la polimerización del poliuretano comienza antes, pero la velocidad de polimerización del poliestireno es más alta. La primera condición tiende a producir una fase continua con predominio de poliuretano; la segunda condición tiende a producir una fase continua con predominio de poliestireno. El resultado es un sistema de fases bi-continua. El grado de entre mezcla de las redes y la interconexión entre las fases es alto como se refleja en las propiedades viscoelásticas del material.

El comportamiento identificado en el presente modelo cualitativo de relación es acorde y se identifica con el comportamiento determinado por algunos autores en estudios de morfología y propiedades mecánicas de otros IPNs.

Kumar et al. [90] en estudios de IPN de poliuretano y poliestireno mostraron que si las velocidades de formación de las dos redes son cercanamente iguales, se observa una disminución en la resistencia tensil, efecto que se contrarresta cuando

la velocidad de formación de la red de poliuretano es mayor que la del poliestireno. Este comportamiento también fue observado en los trabajos originalmente realizados por el grupo de Sperling [18- 24, 31].

Adicionalmente, autores como Krause [91] y Geng [92] han encontrado que la separación de fases puede reducirse con el aumento del contenido del primer componente o con el aumento de la fracción volumétrica del segundo componente, es decir, manteniendo alejada la relación global de mezcla de las composiciones 50/50.

Por otro lado, autores como Sheu [93-94] y Yin [95] han reportado que el aumento de la densidad de reticulación del polímero 1 (polímero que inicia primero en el tiempo la polimerización) reduce el tamaño de las fases. Sin embargo, también mencionan que puede producirse una mayor separación de fases cuando la densidad de reticulación del polímero 1 es lo suficientemente alta como para reducir la difusión del monómero 2 en el polímero 1. Cuanto mayor es la densidad de reticulación del polímero 2, más eficaz es el entrelazamiento molecular, lo cual resulta en una menor separación de fases.

Literatura científica reciente de autores reconocidos por sus numerosas investigaciones y aportes en las áreas de síntesis, cinética y caracterización de IPNs, como es el caso de Sperling [1], reconocen la importancia de las determinaciones antes mencionadas, lo cual ratifica su validez y relevancia en la actualidad.

## **5.4. CONCLUSIÓN**

El modelo cualitativo descrito en este capítulo, que relaciona la cinética, la morfología y el comportamiento viscoelástico de los materiales IPN de diferente composición másica global de poliuretano y poliestireno, sintetizados simultáneamente, es coherente y funcional y refuerza la hipótesis de esta tesis: “la morfología y el comportamiento dinámico mecánico de un material IPN formado simultáneamente depende de las velocidades relativas de formación de las redes que los conforman”

## 6. CONCLUSIÓN GENERAL

El análisis de los datos experimentales apunta a validar la hipótesis “la morfología y el comportamiento dinámico mecánico de un material IPN formado simultáneamente depende de las velocidades relativas de formación de las redes que lo conforman”. Las ecuaciones de velocidad de reacción ajustadas a los datos experimentales indican que el componente de la red con mayor proporción másica en la masa reaccionante presenta mayor velocidad relativa de reacción. En este orden de ideas se puede concluir que la morfología y el comportamiento dinámico mecánico de un material IPN formado simultáneamente dependen de la proporción másica de los componentes de la red.

La velocidad de reacción del IPN es una combinación lineal de la velocidad de formación de cada red, lo cual es indicativo de ausencia de efectos de inhibición o de promoción de las reacciones.

La variación de la proporción másica de la mezcla reaccionante posibilita la producción de un IPN simultáneo cuya morfología va desde un sistema bifásico de fase continua flexible y fase dispersa rígida a un sistema bifásico bi-continuo flexible y rígido.

La variación de la proporción másica de la mezcla reaccionante posibilita la producción de un IPN simultáneo cuyo comportamiento dinámico mecánico va de un sistema flexible con refuerzo rígido a un sistema bifásico rígido con capacidad de disipación de energía.

## 7. RECOMENDACIÓN GENERAL

A partir de la validez de la hipótesis de esta investigación, es posible definir y ajustar un parámetro de selectividad como la relación entre las velocidades de formación de cada red, para obtener un IPN simultáneo con estructura y propiedades prefijadas. El control del parámetro de selectividad depende de la concentración de las especies, la temperatura, el diseño del reactor y del proceso.

A partir de los resultados sobre diferencia de tiempos de iniciación en las reacciones de formación de cada red, se podría hacer un estudio específico para establecer si este factor incide sensiblemente sobre la estructura y propiedades del IPN. En caso afirmativo, y teniendo en cuenta que esa diferencia de temperatura depende de la velocidad de calentamiento, sería posible ajustar la diferencia de temperatura de inicio de las reacciones de formación de las redes para obtener un IPN de estructura y propiedades prefijadas.

A partir de los datos experimentales y el modelo cualitativo, que se presentan en esta tesis, sobre velocidad relativa de formación de las redes con morfología y propiedades del IPN, es posible proponer un modelo cuantitativo que relacione las mismas variables.

El interés central que motiva una investigación como la presente, desarrollar capacidad ingenieril para predecir las propiedades de un IPN en función de las variables del proceso, lleva a una recomendación sobre un proyecto de investigación de mayor alcance, que parta de definir las propiedades del material como una función de la naturaleza química de los componentes de las redes, de la proporción másica de cada red, de la temperatura y de la velocidad de calentamiento.

Una revisión bibliográfica general sobre el tema de IPN demuestra que es un campo activo de investigación con énfasis en la producción y caracterización de novedosos materiales. La presente investigación abunda en el mismo enfoque. Hace falta desarrollar aplicaciones que permitan resolver situaciones puntuales de interés industrial. Sería recomendable desarrollar una base de datos que recoja la vasta cantidad de conocimientos científicos y tecnológicos en este campo, orientada a resolver preguntas sobre la viabilidad tecnológica de preparar un IPN a partir de determinados monómeros, la estructura y propiedades esperadas al producir un IPN bajo ciertas condiciones de reacción.

## REFERENCIAS

- [1] L.H. Sperling, R. Hu, "Interpenetrating Polymer Networks," in *Polymer Blends Handbook*, L. Utracki and C. Wilkie, Eds., Dordrecht, Springer, 2014.
- [2] D.J. Hourston, F. Ulrich, J.S. Bates, M.H.S. Gradwell, "TMXDI-based poly(ether urethane)/polystyrene interpenetrating polymer networks: 1. Morphology and thermal properties," *Polymer*, vol. 39, no. 15, p. 3311, 1998.
- [3] J. A. Manson, L. H. Sperling, "Polymer blends and composites," New York, Plenum, 1976.
- [4] D. Klemmner, L. Bercowsky, "Encyclopedia of polymer science and engineering," vol. 8, New York, Wiley, 1988.
- [5] M.F. Valero, J.E. Pulido, A. Ramirez and Z. Cheng, "Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación," *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, p. 14, 2009.
- [6] L.E. Fuentes, S. Pérez, S.I. Martínez, A. Ramírez, "Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición.," *Rev. Ion*, vol. 24, no. 2, p. 45, 2011.
- [7] M.F. Valero, J.E. Pulido, A. Ramirez and Z. Cheng, "Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane from Pentaerythritol-Modified Castor Oil and Polystyrene: Structure-Property Relationships," *J. Am Oil Chem Soc*, vol. 83, p. 383, 2009.
- [8] M.F. Valero, J.E. Pulido, A. Ramirez, Z. Cheng, "Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol," *Química Nova*, vol. 31, no. 8, p. 2076, 2008.
- [9] M.F. Valero, J.E. Pulido, A. Ramirez, Z. Cheng, "Preparación y caracterización de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado y almidón," *Rev. Ion*, vol. 19, no. 1, p. 32, 2006.
- [10] M. Valero, "Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca," Tesis de Posgrado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, 2009.
- [11] M. Valero, "Polyurethane-Polystyrene Simultaneous Interpenetrating Networks from Modified Castor Oil," *J. Am Oil Chem Soc*, vol. 42, no. 3, p. 255, 2010.
- [12] U. Riaz, C. Nwaoha, S.M. Ashraf, "Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, p. 743, 2014.
- [13] A. Shirke, B. Dholakiya, K. Kuperkar, "Novel Applications of Castor Oil Based Polyurethanes: a Short Review," *Polymer Science, Ser. B*, vol. 57, no. 4, p. 292, 2015.

- [14] V. Sharma, P.P. Kundu, "Addition polymers from natural oils - A review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, p. 983, 2006.
- [15] F.S. Guner, Y. Yagci, A.T. Erciyas, "Polymers from triglyceride oils," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, p. 633, 2006.
- [16] M. A. Mosiewicki, M. I. Aranguren, "A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors," *European Polymer Journal*, vol. 49, p. 1243, 2013.
- [17] F. Zia, K.M. Zia, M. Zuber, S. Kamal, N. Aslam, "Starch based polyurethanes: A critical review updating recent," *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, p. 784, 2015.
- [18] N. Devia, A. Conde, G. Yenwo, J. Pulido, J.A. Manson, L.H. Sperling, "Castor oil based interpenetrating polymer networks. II: Synthesis and properties of emulsion-polymerized products," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 17, no. 5, p. 294, 1977.
- [19] N. Devia, G. Yenwo, J. Pulido, J.A. Manson, A. Conde, L.H. Sperling, "Castor oil based interpenetrating polymer networks: Castor oil based interpenetrating polymer networks: Synthesis and properties of emulsion-polymerized products 73(170), 133 (1977).," *AIChE Symp. Ser.*, vol. 73, no. 170, p. 133, 1977.
- [20] N. Devia, J.A. Manson, L.H. Sperling, A. Conde, "Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V: Behavioral trends and analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 24, p. 569, 1979.
- [21] N. Devia, J.A. Manson, L.H. Sperling, A. Conde, "Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil polyesters and polystyrene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 3, p. 200, 1978.
- [22] G.M. Yenwo, J.A. Manson, J. Pulido, L.H. Sperling, A. Conde, N. Devia, "Castor oil based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 6, p. 1531, 1977.
- [23] G.M. Yenwo, L.H. Sperling, J. Pulido, J.A. Manson, A. Conde, "Castor oil based interpenetrating polymer networks. IV: Mechanical behavior," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 17, no. 4, p. 251, 1977.
- [24] L.H. Sperling, J.A. Manson, G.M. Yenwo, N. Devia, J. Pulido, A. Conde, "Novel Plastics and Elastomers from Castor Oil Based IPN's: A Review of an International Program," in *Polymer Alloys*, K. Frisch and D. Klempner, Eds., New York, Plenum Press, 1977.
- [25] J.E. Pulido, G.M. Yenwo, L.H. Sperling, J.A. Manson, "Propiedades mecánicas de nuevos polímeros con base en aceite de higuera y estireno," *Revista de la Universidad Industrial de Santander: Investigaciones*, vol. 7, no. 7, p. 35, 1977.
- [26] M. Valero, J. Pulido, A. Ramirez, Z. Cheng, "Caracterización Físico-Mecánica, Térmica y Morfológica de Redes Interpenetradas de Polímero Polimetilmetacrilato (Pmma)/Poliuretano Obtenido a Partir de Aceite de Ricino y Almidón Modificados," *Polímeros - Ciência E Tecnologia*, vol. 21, no. 4, p. 293, 2011.

- [27] L.E. Fuentes, S.S. Ramírez, A.L. Coconubo, A. Ramírez, "Estudio de la cinética de formación del poliuretano producido a partir de aceite de ricino," *Rev. Ion*, vol. 1, p. 15, 2013.
- [28] M.F. Valero, J.E. Pulido, K. Navas, J.M. Cabrera, K.J. Navas, "Síntesis y Caracterización de Elastómeros de Poliuretano a Partir De Polioli-Suspensiones de Aceite de Higuera y Almidón de Yuca," *Revista Facultad De Ingeniería*, vol. 39, p. 100, 2007.
- [29] M.F. Valero, J.E. Pulido, K. Navas, J. M. Cabrera, K.J. Navas, "Síntesis y caracterización de redes poliméricas simultáneamente interpenetradas (SINs) formadas por poliestireno y poliuretano obtenido a partir de polioli, suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca," *Ingeniería E Investigación*, vol. 27, p. 51, 2007.
- [30] M.F. Valero, J.E. Pulido, K. Navas, J.M. Cabrera, A. Ramirez, Z. Cheng, "Síntesis y caracterización de poliuretanos a partir de polioli-suspensiones aceite de higuera y almidón de yuca," *Rev. Ion*, vol. 19, no. 1, p. 7, 2006.
- [31] B. Suthar, H.X. Xiao, D. Klemperer, K.C. Frisch, "A review of kinetic studies on the formation of IPN," *Polymer for Advanced Technologies*, vol. 7, p. 221, 1996.
- [32] T.T. Alekseeva, Yu.S. Lipatov, N.V. Babkina, S.I. Grishchuk, N.V. Yarovaya, "Reaction compatibilization in interpenetrating polymer networks II. Polyurethane-polystyrene-oligourethane dimethacrylate system," *Polymer*, vol. 46, p. 419, 2005.
- [33] X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla, "Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behaviour," *Polymer*, vol. 42, p. 9469, 2001.
- [34] J.M. Widmaier, A. Nilly, J.M. Chenal, A. Mathis, "Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks," *Polymer*, vol. 46, p. 3318, 2005.
- [35] S. Biswal, J. R. Satapathy, P. G. R. Achary, N. C. Pal, "The Synthesis and FTIR, Kinetics and TG/DTG/DTA Study of Inter Penetrating Polymer Networks (IPNs) Derived from Polyurethanes of Glycerol Modified Castor Oil and Cardanol Based Dyes," *J Polym Environ*, vol. 20, p. 788, 2012.
- [36] R. E. Touhsaent, D. A. Thomas, L. H. Sperling, "Epoxy/acrylic simultaneous interpenetrating networks," *J. Polym. Sci.*, vol. 46C, p. 175, 1974.
- [37] L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks," vol. 239, D. Klemperer, L. Sperling and L. Utracki, Eds., Washington, D.C., American Chemical Society, 1994.
- [38] D. Klemperer, H. K. Yoon, K. C. Frisch, H. L. Frisch, "Polymer Alloys II," D. Klemperer and K. Frisch, Eds., New York, Plenum Press, 1980.

- [39] B. Jankovic , "The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, p. 331, 2010.
- [40] M.A. Vargas, K. Sachsenheimer, G. Guthausen, "In-situ investigations of curing of a polyester resin," *Polymer Testing*, vol. 31, p. 127, 2012.
- [41] G. Odian, *Principles of Polymerization*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [42] C.L. Gallego, J.M. Bustos, "Análisis de termogramas obtenidos mediante monitoreo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del IPN formado por poliuretano a partir de aceite de higuera modificado y poliestireno," Tesis de Grado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, 2008.
- [43] A. Conde, "Cinética de transesterificación del aceite de higuera," Tesis de Posgrado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, 1970.
- [44] D.M. Duarte, M.L. Valdivieso, "Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado," Tesis de Grado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, 2004.
- [45] I.D. Gomez, N.D. 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)," Tesis de Grado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander UIS, 2009.
- [46] K. Prashantha, K. Vasanth Kumar Pai, B. S. Sherigara, S. Prasannakumar, "Interpenetrating Polymer Networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 24, p. 535, 2001.
- [47] J.M.E. Rodrigues, M.R. Pereira, A.G. Souza, M.L. Carvalho, A.A. Dantas Neto, T.N.C. Dantas, J.L.C. Fonseca, "DSC monitoring of cure kinetics of a castor oil-based polyurethane," *Thermochimica Acta*, vol. 427, p. 31, 2005.
- [48] W. Sultan, J.P. Busnel, "Kinetic Study of Polyurethanes Formation by Using Differential Scanning Calorimetry," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83, no. 2, p. 355, 2006.
- [49] A.C. Milanese, M.O. Hilario, H.J. Cornelis, C.Y. Shigue, "Cure Kinetic of Castor Oil-Based Polyurethane," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, p. 3168, 2011.
- [50] S. Ajithkumar, S.S. Kansara, N.K. Patel, "Kinetics of Castor Oil Based Polyol-Toluene Diisocyanate Reactions.," *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 9, p. 1273, 1998.
- [51] H. Madra, S.B. Tantekin-Ersolmaz, F.S. Guner, "Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR.," *Polymer Testing*, vol. 28, p. 773, 2009.

- [52] L.G. Wade, "Reacciones de Alcoholes," in *Química Organica*, 5 ed., I. Capella, Ed., Madrid, Pearson Educacion, S.A., 2004.
- [53] R.T. Morrison, R.N. Boyd, "Reacciones de Alcoholes," in *Química Organica*, 2 ed., Wilmington, Delaware: Addison - Wesley Iberoamericana, S. A., 1987.
- [54] P. ŠIMON, "Isoconversional Methods: Fundamentals, meaning and application.," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 76, p. 123, 2004.
- [55] S. Vyazovkin, "Computational aspects of kinetic analysis, Part C, The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel," *Thermochimica*, vol. 355, p. 155, 2000.
- [56] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "Transferencia de Masa," in *Fenómenos de transporte*, M. Vázquez, Ed., Barcelona, Reverté, S. A., 1992.
- [57] S.C. Chapra, R.P. Canale, "Levenberg-Marquardt," in *Métodos Numéricos para Ingenieros.*, McGraw Hill, 2007.
- [58] J.R. Torres-Lapasió, J.J. Baeza-Baeza, and M.C. García-Alvarez-Coque, "A Model for the Description, Simulation, and Deconvolution of Skewed Chromatographic Peaks," *Anal. Chem.*, 1997, 69 (18), pp 3822–3831, vol. 69, no. 18, p. 3822, 1997.
- [59] Y. Vodovotz, L. Hallberg, P. Chinachoti, "Effect of Aging and Drying on Thermomechanical Properties of White Bread as Characterized by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)," *Cereal Chem.*, vol. 73, no. 2, p. 264, 1996.
- [60] T. O'Haver, "Fourier Deconvolution," 1997. [Online]. Available: <https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/Deconvolution.html>. [Accessed 31 Octubre 2016].
- [61] T. O'Haver, "A Pragmatic Introduction to Signal Processing with applications in scientific measurement," 1997. [Online]. Available: <https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/IntroToSignalProcessing.pdf>. [Accessed 31 Octubre 2016].
- [62] T.R. Cuadrado, J. Borrajo, R.J.J. Williams, "On the curing kinetics of unsaturated polyesters with styrene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 2, p. 485, 1983.
- [63] J.M. Salla, X. Ramis, J.L. Martín, A. Cadenato, "Calorimetric Analysis of the Curing Behavior of an Unsaturated Polyester Resin Using Different Catalytic Systems," *THERMOCHIMICA ACTA*, vol. 134, no. 1, p. 261, 1988.
- [64] X. Ramis, J.M. Salla, "Effect of the Initiator Content and Temperature on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 37, p. 751, 1999.

- [65] O. Levenspiel, "Cinetica de reacciones homogéneas," in *Ingeniería de las reacciones químicas*, 3 ed., J. Conesa, Ed., Editorial Limusa S.A., 2004.
- [66] P.J. Flory, "Polymerization of Unsaturated Monomers by Free Radical Mechanisms," in *Principles of polymer chemistry*, 16 ed., Cornell University Press, 1995.
- [67] Nayak P.L., S. Lenka, S.K. Panda, T. Patnaik, "Polymers from renewable resources. I. Castor oil based interpenetrating polymer networks: Thermal and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, p. 1089, 1993.
- [68] Zetterland P., S. Hirose, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, A.C. Albertson, "Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes Derived from Mono and Disaccharides," *Polym. Int.*, vol. 42, p. 1, 1997.
- [69] V. G. Kumar, M. Rama Rao, T. R. Guruprasad, K. V. C. Rao, "Correlation of mechanical property, crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane–polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 5, p. 1803, 1987.
- [70] W.H. Ku, J.L. Liang, K.T. Wei, H.T. Liu, C.S. Huang, S.Y. Fang, W.G. Wu, "Solid-State High-Resolution C-13 NMR-Studies on the structure-Property Relationship of Simultaneous Interpenetrating Networks from Castor-Oil Based Polyurethane and Polystyrene," *Macromolecules*, vol. 24, p. 4605, 1991.
- [71] H.Q. Xie, J.S. Guo, G.G. Wang, "Properties of two kinds of room temperature cured interpenetrating polymer networks based on castor oil polyurethane," *Eur. Polym. J.*, vol. 29, p. 1547, 1993.
- [72] S. Bai, D.V. Khakhar, V.M. Nadkarni,, "Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene," *Polymer*, vol. 38, no. 17, p. 4319, 1997.
- [73] A. Kaushik, P. Singh, "Synthesis and Characterization of Castor Oil/Trimethylol Propane Polyol as Raw Materials for Polyurethanes Using Time-of-Flight Mass Spectroscopy," *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, vol. 10, p. 373, 2005.
- [74] J.D. Vivek, S.P. Hasmukh, "Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, p. 18, 2017.
- [75] M. Song, D.J. Hourston, F.U. Schafer, H.M. Pollock, A. Hammiche, "Modulated differential scanning calorimetry: XVI. Degree of mixing in interpenetrating polymer networks," *Thermochimica Acta*, vol. 315, p. 25, 1998.
- [76] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, "DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent," *Polymer*, vol. 47, p. 8194, 2006.

- [77] A.P. Mathew, S. Packirisamy, S. Thomas, "Morphology, mechanical properties failure topography of semi-interpenetrating polymer networks based on natural rubber polystyrene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, p. 2327, 2000.
- [78] S. Chen, Q. Wang, T. Wang, "Hydroxy-terminated liquid nitrile rubber modified castor oil based polyurethane/epoxy IPN composites: Damping, thermal and mechanical properties," *Polymer Testing*, vol. 30, p. 726, 2011.
- [79] S. Chen, Q. Wang, T. Wang, "Physical properties of a high molecular weight hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane modified castor oil based polyurethane/epoxy interpenetrating polymer network composites," *Appl Phys A*, vol. 103, p. 1047, 2011.
- [80] M. Begum, Siddaramaiah, "Synthesis and characterization of polyurethane/ polybutyl methacrylate interpenetrating polymer networks," *Journal Of Materials Science* , vol. 39, p. 4615, 2004.
- [81] Y. Lu, L. Zhang, "Morphology and mechanical properties of semi-interpenetrating polymer network from polyurethane and benzyl konjac glucomannan," *Polymer*, vol. 43, p. 3979, 2002.
- [82] Y.S. Lipatov, T.T. Alekseeva, "Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 208, p. 1, 2007.
- [83] Y.S. Lipatov, T.T. Alekseeva, *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks*, Berlin: Springer, 2007.
- [84] J.L. Valentin, et-al., "Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber," *Macromolecules*, vol. 41, p. 4717, 2008.
- [85] W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, H.L. Frisch., "Solubility Parameters," in *Physical Properties of Polymers Handbook.*, 2 ed., J. Mark, Ed., Cincinnati, Ohio: Springer, 2007, p. 288.
- [86] S. Ajithkumar, N.K. Patel, S.S. Kansara, "Sorption and diffusion of organic solvents through interpenetrating polymer networks (IPNs) based on polyurethane and unsaturated polyester," *European Polymer Journal*, vol. 36, p. 2387, 2000.
- [87] D. Klemperer, L. Bercowsky, "Encyclopedia of polymer science and engineering," vol. 8, H. Mark, N. Bikales, C. Verberger and G. Menges, Eds., New York, Wiley, 1988.
- [88] T.W. Son, D. W. Lee, S.K. Lim, "Thermal and Phase Behavior of Polyurethane Based on Chain Extender, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane," *Polym. J.*, vol. 31, p. 563, 1999.
- [89] D.J. Hourston, F.U. Schafer, "Poly(ether urethane)/poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: morphology, phase continuity and mechanical properties as a function of composition.," *Polymer*, vol. 37, no. 16, p. 3521, 1996.

- [90] V. G. Kumar, V. G. Kumar, T. R. Guruprasad, K. V. C. Rao, "Correlation of mechanical property, crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane–polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 5, p. 1803, 1987.
- [91] S. J. Krause, "Polymer compatibility," *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem*, vol. C7, no. 2, p. 251, 1972.
- [92] Y.Z. Geng, *Tuliao Gongye*, vol. 4, p. 11, 1992.
- [93] H.R. Sheu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, "Phase-separation in polystyrene latex interpenetrating polymer networks.," *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, vol. 28, p. 653, 1990a.
- [94] H.R. Sheu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, "Uniform nonspherical latex-particles as model interpenetrating polymer networks.," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol. 28, p. 629, 1990b.
- [95] Y.L. Yin, X.Z. Zheng, S.R. Yao, *Gaofenzi Xuebao*, vol. 1, p. 55, 1988.

# ANEXOS

## ANEXO 1.

### CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN USANDO EL MÉTODO DE ISOCONVERSIÓN

La velocidad de reacción es una variable que depende de la temperatura y de la conversión,  $r_A = k(T)f(X_A)$ . El método de isoconversión consiste en convertir la ecuación de velocidad de reacción en una ecuación de dos variables,  $r_A = Bk(T)$  mediante la estrategia de considerar los datos experimentales a un valor fijo de conversión (isoconversión),  $X_A = X_{Af}$

En el caso en estudio, a partir de los datos experimentales, se puede calcular un vector  $[t, X_A, dX_A/dt, T]$  para cada velocidad de calentamiento,  $\dot{T}$

Con estos datos, el método de isoconversión consiste en fijar una conversión  $X_A = X_{Af}$  y tabular los datos correspondientes al valor escogido de isoconversión, para cada valor de velocidad de calentamiento:  $[t, X_{Af}, (dX_A/dt)_{X_{Af}}, T_{X_{Af}}, \dot{T}]$

La ecuación de diseño para el sistema de reacción, reactor discontinuo, es:

$$-r_A V = \frac{dN_A}{dt}; \quad -r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Se escoge un modelo de velocidad de reacción del tipo:

$$r_A = kC_A^n = kC_{A0}^n(1 - X_A)^n$$

Aplicando la ecuación de velocidad de reacción al sistema de reacción:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n$$

Para el valor de isoconversión se obtiene:

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = kC_{A0}^{n-1}(1 - X_{Af})^n$$

La función de conversión es constante, luego:

$$C_{A0}^{n-1}(1 - X_{Af})^n = \text{constante} = B$$

Remplazando:

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = kC_{A0}^{n-1}(1 - X_{Af})^n = kB = AB\exp(-E_a/RT)$$

Tomando logaritmos,

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = \ln(AB) - E_a/RT$$

De acuerdo con el modelo supuesto de velocidad de reacción, esta ecuación corresponde a una línea recta de pendiente  $-E_a/R$  de la cual se puede calcular la energía de activación.

*Ejemplo:* para el caso de conversión fija de 0,4 se obtiene:

$$X_A = X_{Af} = 0,4$$

Del vector  $[t, X_{Af}, (dX_A/dt)_{X_{Af}}, T_{X_{Af}}, \dot{T}]$  se puede elaborar la siguiente Tabla de datos:

**Tabla 16. Anexo 1 - Datos calculados a partir de los resultados experimentales, a diferentes velocidades de calentamiento y fijando un valor de conversión.**

$X_A = X_{Af} = 0,4$				
	Pico 1		Pico 2	
$\dot{T}$ [°C/min ]	$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}}$	$1/T_{X_{Af}}$ [1/°K]	$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}}$	$1/T_{X_{Af}}$ [1/°K]
0,5	-8,1848	0,0033	-8,5093	0,0029
1	-7,9137	0,0032	-7,8675	0,0028
2	-7,3710	0,0031	-7,1085	0,0027
3	-6,5174	0,0031	-7,0491	0,0028
5	-6,1630	0,0030	-6,3901	0,0026
8	-5,7744	0,0029	-5,8587	0,0026
13	-5,2349	0,0029	-5,4699	0,0026
21	-5,0687	0,0028	-5,0548	0,0024
34	-4,4630	0,0027	-4,7762	0,0025
50	-4,4624	0,0024	-	-

A partir de los datos tabulados se puede hacer la gráfica  $\frac{1}{T}, \ln(dX_A/dt)$

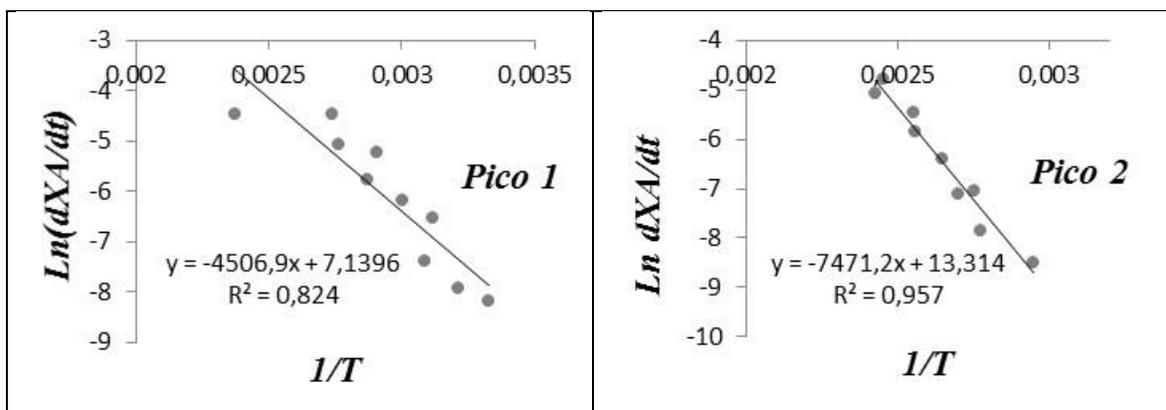


Figura 36. Anexo 1 - Cálculo  $-E_{ai}/R$  para cada uno de los picos a partir del método de isoconversión.

De los valores de la pendiente,  $-E_{ai}/R$ , se puede calcular el valor de la energía de activación:

$$E_{a1} = 35913 \text{ J/mol}$$

$$E_{a2} = 62119 \text{ J/mol}$$

## ANEXO 2.

### DIMENSIONES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO.

El modelo propuesto:

$$r_A = \left( A_i \exp\left(-E_{a_i}/RT\right) + B_i T^s \right) * C_{A_0}^n * (1 - X_A)^n$$

Se puede escribir:

$$r_A = (k_A + k_{Dp}) * C_{A_0}^n * (1 - X_A)^n$$

Dimensiones:

$$r_A [=] \frac{\text{mol}}{L^3 \theta}$$

$$C_{A_0}^{n-1} [=] \left( \frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,1} \text{ para } n = 1,1$$

$$k_A [=] k_{Dp}$$

Reemplazando:

$$\frac{\text{mol}}{L^3 \theta} [=] k_{Dp} \left( \frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,1}$$

Despejando:

$$k_{Dp} [=] k_A [=] \left( \frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,9} \frac{1}{\theta}$$

Entonces,

$$A_i [=] \left( \frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,9} \frac{1}{\theta}$$

Para  $B_i$ :

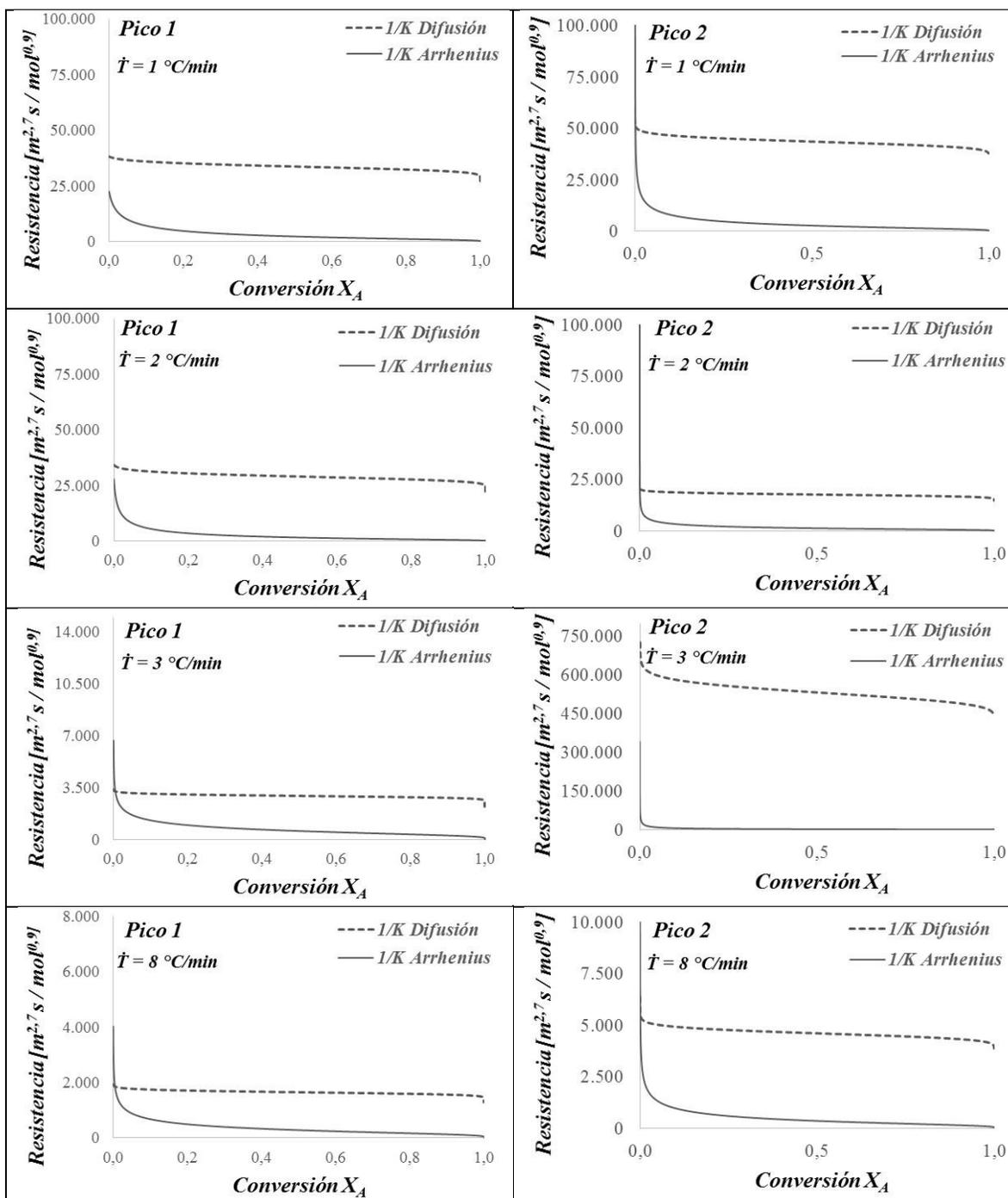
$$B_i T^{1,1} [=] k_{Dp} [=] k_A [=] \left( \frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,9} \frac{1}{\theta}$$

Entonces:

$$B_i [=] \left( \frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,9} \frac{1}{\theta} \frac{1}{T^{1,1}}$$

### ANEXO 3.

## RESISTENCIA QUÍMICA Y FÍSICA PARA DIFERENTES VALORES DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO



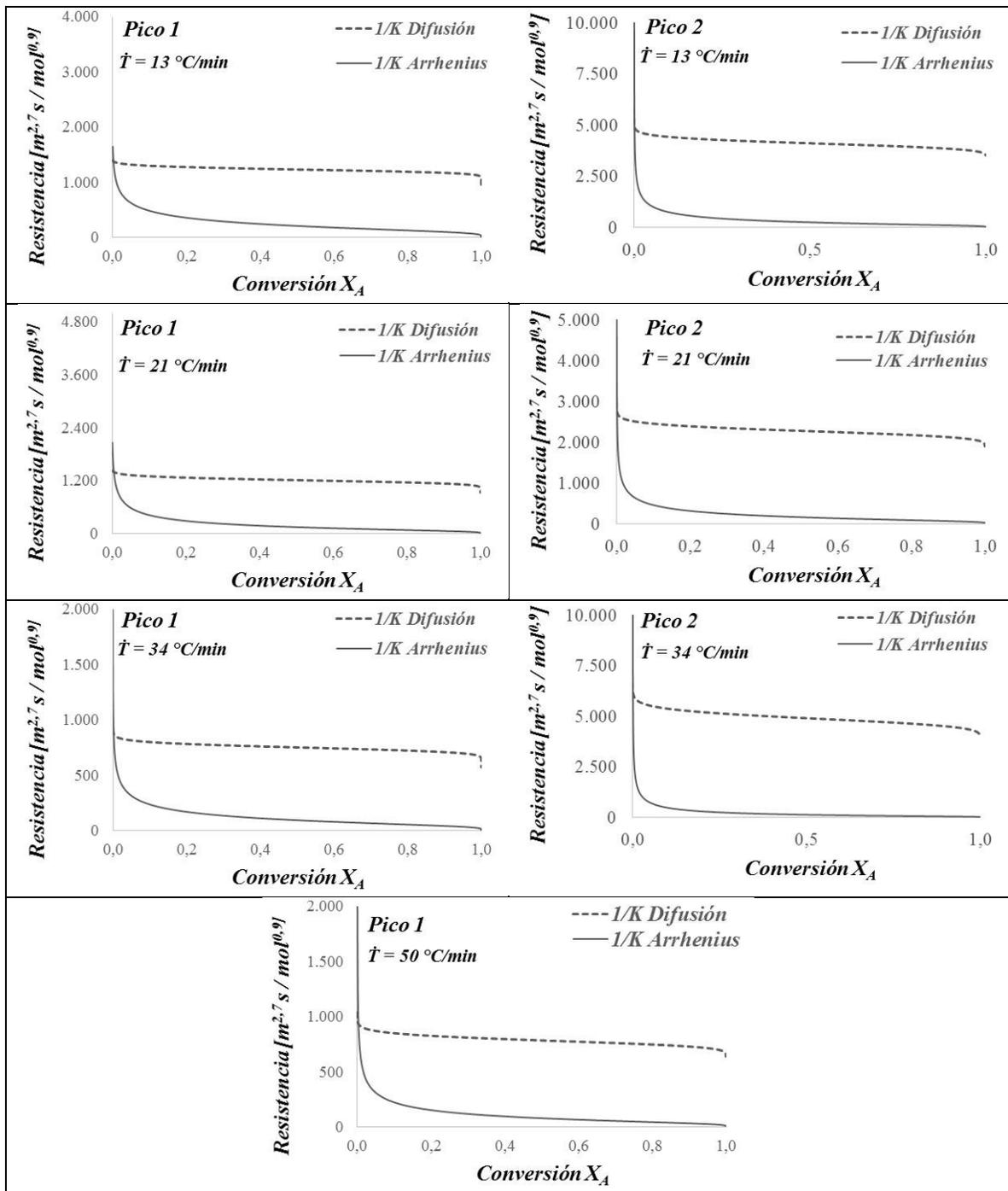


Figura 37. Anexo 3. Comparación de resistencia química y física con la conversión a diferentes velocidades de calentamiento.

#### ANEXO 4.

TERMOGRAMAS OBTENIDOS DEL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO A VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 8°C/MIN CON PROPORCIONES EN PESO PU/PE: 70/30; 30/70.

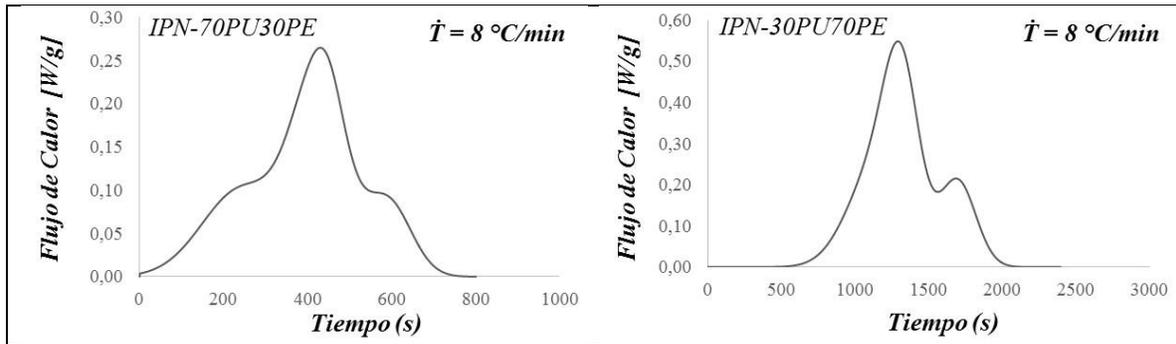


Figura 38. Anexo 4. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial de barrido a velocidad de calentamiento de 8°C/min con proporciones en peso PU/PE: 70/30; 30/70.

#### ANEXO 5.

GRAFICAS DE  $dX/dt$  CONTRA TIEMPO PARA LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DE LOS IPN 70%PU30%PE Y 30%PU70%PE A 8 °C/MIN. LÍNEA CONTINUA: DATOS EXPERIMENTALES; LÍNEA DISCONTINUA: DATOS DEL MODELO PROPUESTO (ECUACIÓN 43)

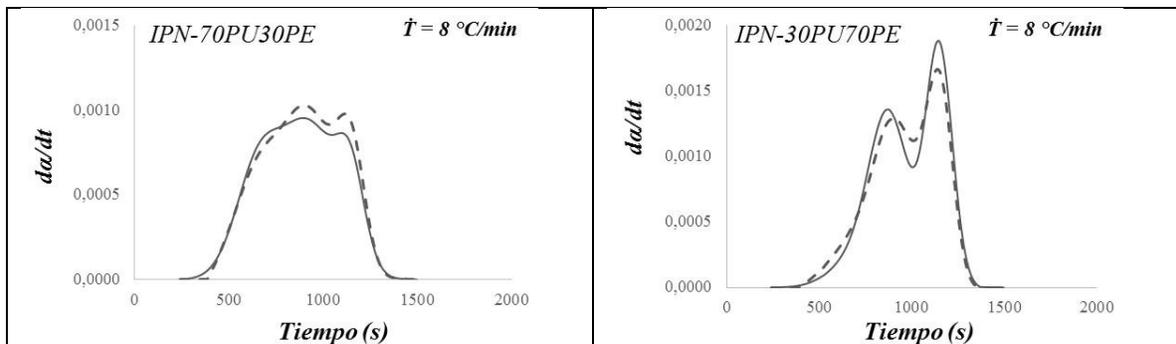
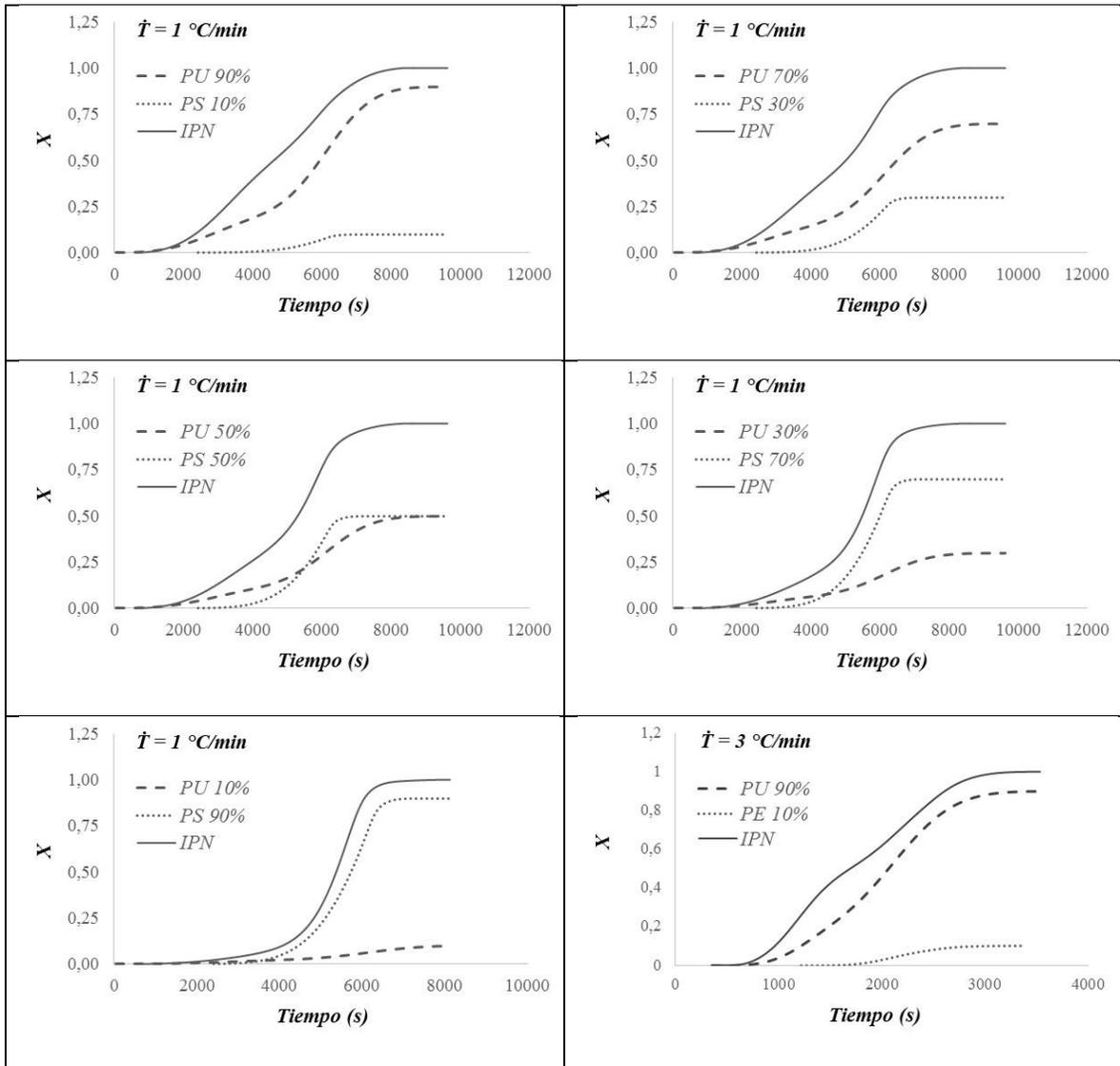
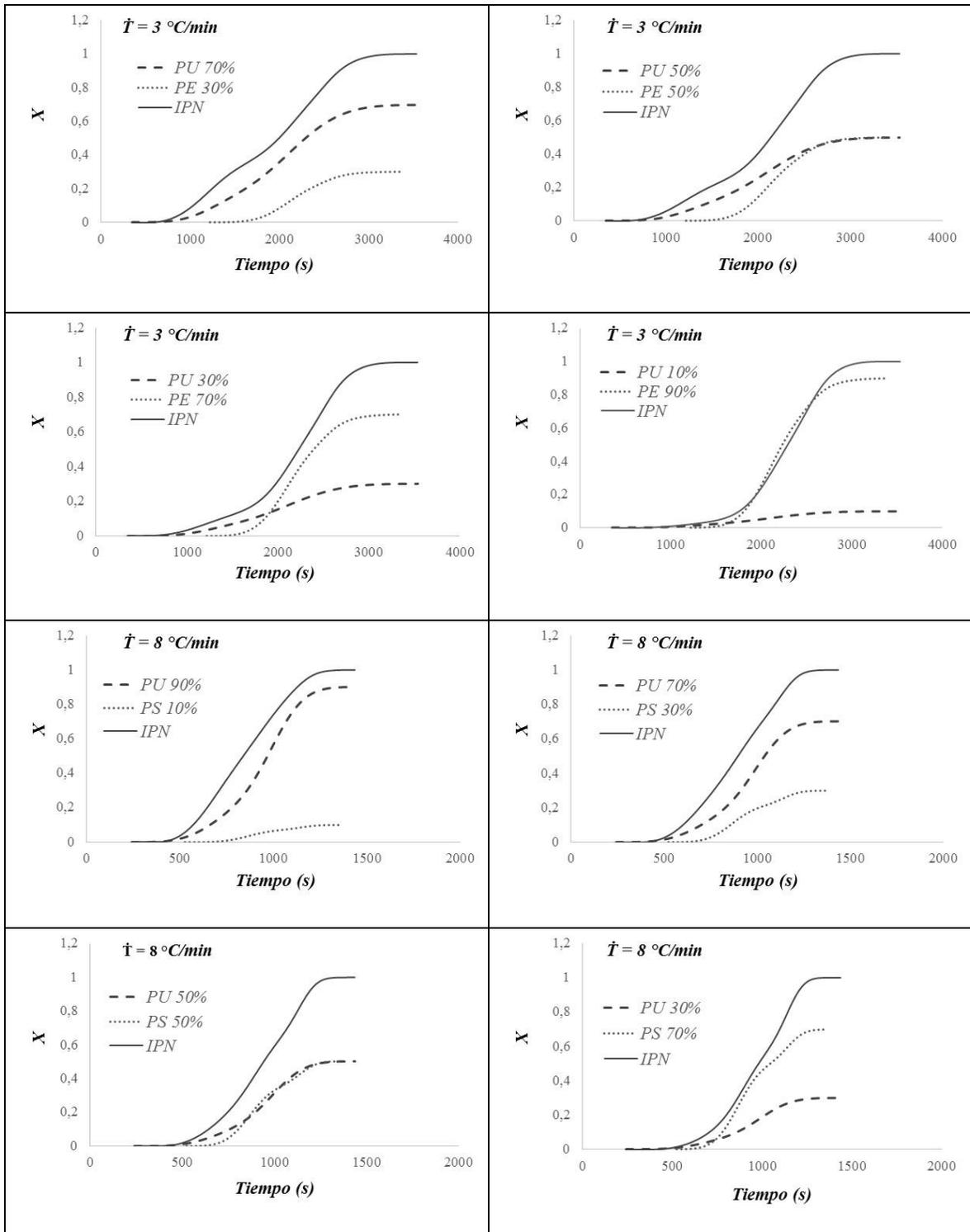


Figura 39. Anexo 5. Graficas de  $dX/dt$  contra tiempo para la reacción de formación de los ipn 70%pu30%pe y 30%pu70%pe a 8 °C/min. Línea continua: datos experimentales; línea discontinua: datos del modelo propuesto (ecuación 43)

## ANEXO 6.

### CURVAS TIEMPO CONVERSIÓN (T, X), FORMACIÓN DE IPN SIMULTANEO DE REDES DE POLIURETANO Y POLIESTIRENO A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO





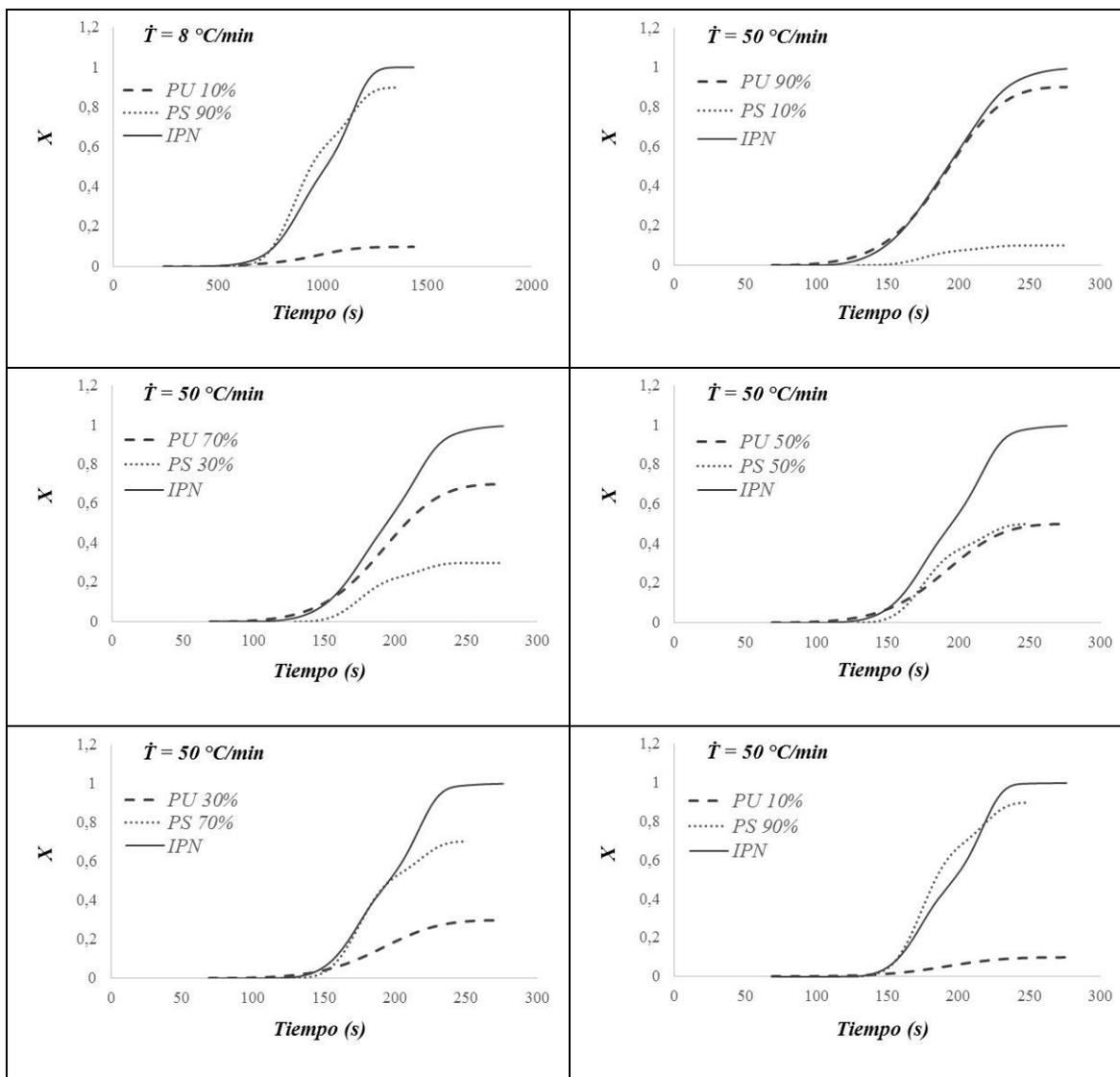


Figura 40. Anexo 6. Curvas tiempo, conversión,  $(t, X)$ , formación de IPN simultáneo de redes de poliuretano y poliestireno a velocidad de calentamiento 21 °C/min