

00368

2
Zej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

MÉTODO ALTERNATIVO PARA LA CARACTERIZACIÓN
DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN PROCESOS DE
POLIMERIZACIÓN, POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL
DE BARRIDO (DSC).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

(FISICA DE MATERIALES)

PRESENTA:

Fis. Fernando Hernández Sánchez

MEXICO, D.F.

1991



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

1	INTRODUCCION	3
2	TEORIA	7
2.1	Generalidades:	7
2.2	1 ^{er} Método:	10
2.3	2 ^{do} Método:	14
2.4	Forma Diferencial	15
2.5	Forma Integral	18
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	21
3.1	a) Aparato.	21
3.2	b) Muestras	22
3.3	c) Secado y Desgasado de los Polioles.	22
3.4	d) Inyección	23
3.5	e) Reacciones de Polimerización	25
3.6	f) Registro, Lectura y Procesamiento de Datos.	28
4	RESULTADOS Y DISCUSION	35
4.1	A. Mezcla de Polioles y 2,4-Diisocianato de Tolileno.	35
4.2	B. Dietilén Glicol y 2,4-Diisocianato de Tolileno (80:20) (estequeometría 1:1).	41
4.3	C. Dietilén Glicol y 2,6-Diisocianato de Tolileno (estequeometría 1:1)	42
4.4	D. Dietilén Glicol y 2,6-Diisocianato de Tolileno (estequeometría 3.4:1)	45
4.5	E. Eter Diglucídico de bisfenol-A/4,4 y Diaminodifenilmetano DDM. 49	
4.6	Discusión	51

5	CONCLUSIONES	67
6	APENDICE A.	71
6.1	Incertidumbres	71
7	APENDICE B.	75
7.1	Programas de Cómputo	75

Capítulo 1

INTRODUCCION

El principal objeto de la cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y su dependencia respecto de las variables involucradas. Las variables más importantes son la concentración, la temperatura, y en reacciones en estado gaseoso, la presión hidrostática [1]. A partir de un estudio sistemático de la forma y magnitud en que tales factores afectan la velocidad de una reacción, se puede proponer el mecanismo a través del cual se transforman los reactivos en los productos involucrados.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un método para la caracterización cinética de la reacción de la polimerización para producir poliuretano, usando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, y su comparación con los métodos reportados en la literatura. Estos métodos han sido revisados por Petrovic y Zavargo [2] y datan desde los años cincuentas hasta los sesentas con los trabajos de Krevelen y Ozawa [3] respectivamente.

El estudio cinético de una reacción química presenta diversos aspectos. Uno de estos se refiere a las leyes cinéticas empíricas o fenomenológicas que rigen la velocidad de las reacciones; un segundo aspecto, también importante, se refiere a la forma en que dicha velocidad depende de la temperatura. La mejor manera de abordar este problema es investigar la forma en que dependen las constantes

de velocidad de reacción respecto de la temperatura o, en el caso de reacciones complejas (en las que varias reacciones se llevan a cabo simultánea o casi simultáneamente), las constantes que aparecen en las ecuaciones cinéticas empíricas. Estos estudios son de gran importancia, pues conducen a interpretaciones teóricas muy significativas de las velocidades de reacción. De hecho, la influencia que tiene la temperatura en la cinética de una reacción se relaciona con las propiedades moleculares del sistema reaccionante. Un tercer aspecto importante de la cinética, se refiere al establecimiento de mecanismos de reacciones complejas a partir de estudios cinéticos.

La velocidad de una reacción química puede expresarse de varias formas. En algunas investigaciones conviene medir la concentración "x" de producto de reacción a diversos tiempos; en las curvas de la Fig. 1 se muestra esquemáticamente como puede variar con el tiempo esta concentración. La velocidad en un instante determinado se define como la pendiente dx/dt de la curva en el punto que corresponde a dicho instante.

En general las velocidades de reacción química son proporcionales a las concentraciones "C" de los reactivos elevadas a una potencia. Esta situación puede definirse como sigue: si la velocidad "v" de una reacción, es proporcional a la potencia "a" de la concentración de un reactivo "A", a la potencia "b" de la concentración "B", etc., se tiene:

$$v = KC_A^a C_B^b \dots \quad (1.1)$$

y se dice que la reacción es de orden "a" respecto a "A", de orden "b" respecto a "B", y así sucesivamente. El orden total de la reacción es $n = a + b + \dots$

La constante "K" de la ec. 1.1 se denomina constante de velocidad de reacción. Esta constante fué expresada mas tarde por VAN'T HOFF y ARRHENIUS en la forma.

$$K = K_o \exp(-E/RT) \quad (1.2)$$

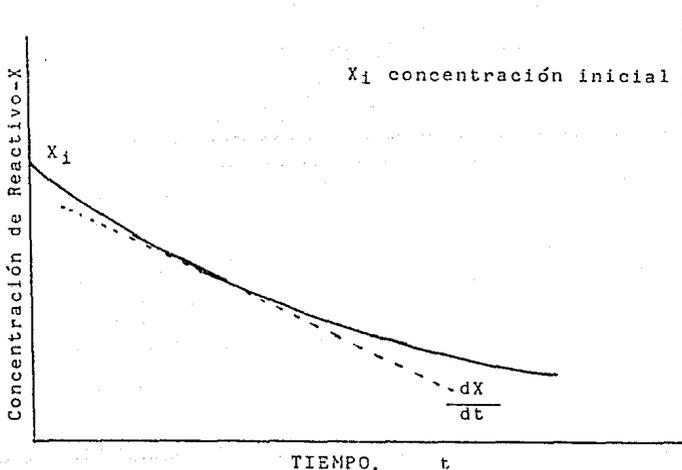
donde " R " es la constante de los gases; " K_o " se conoce como prefactor de Arrhenius o factor de frecuencias de las reacciones; " T " la temperatura y " E " es la energía de activación. Esta ley no es válida si se está lejos del equilibrio termodinámico, ya que una de sus hipótesis para su justificación desde el punto de vista de la termodinámica fuera del equilibrio [4], es que existe una barrera de potencial entre los productos 1 y 2, si se está pensando en una reacción $1 \rightleftharpoons 2$, debido a esta barrera de potencial la reacción se lleva a cabo en estados cuasi-estacionarios, o sea, cerca del equilibrio. La energía de activación representa la energía que las moléculas deben adquirir para poder participar en la reacción; cuando los reactivos han adquirido esta energía se hallan en condiciones de reaccionar para formar los productos. Esta ecuación fue establecida en 1887 por Van't Hoff, quién argumentaba sobre la base de la variación de la constante de velocidad con la temperatura. Esta idea fue desarrollada por Arrhenius y aplicada con éxito a los datos relativos a muchas reacciones; por lo cual, la ec. 1.2 se denomina Ley de Arrhenius.

Por otro lado, la aplicación más intensiva de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, a la caracterización cuantitativa de parámetros cinéticos, data de fines de los años setentas. Esto se debe a que en esos años se acoplaron microcomputadoras a los aparatos de DSC, facilitando considerablemente la adquisición y procesamiento de datos.

El propósito de este trabajo es el presentar una técnica para la evaluación de la energía de activación, aplicándole a los sistemas una rampa de calentamiento; el aplicar una rampa de calentamiento no es lo novedoso, sino la forma de calcular la energía de activación con la información obtenida de la rampa. Para esto es imprescindible el suponer que los parámetros cinéticos son independientes de la rampa de calentamiento, esto será válido en un rango de rampas de calentamiento, el cual estará determinado por el momento en que la

reacción se aleje del equilibrio y no sean válidas las hipótesis de la termodinámica fuera de equilibrio mencionadas anteriormente.

En el primer capítulo, como ya se mencionó, se describe la teoría de los modelos que se aplican a las técnicas más usadas para la evaluación de los parámetros cinéticos, haciendo énfasis en sus aproximaciones y suposiciones; después se expone el modelo matemático que se utilizó en este trabajo, que es el de rampa de calentamiento y, posteriormente, se compara la técnica de DSC con otras técnicas. En el capítulo II se describe la técnica y los sistemas que se utilizaron. En el capítulo III se presentan los resultados y se realiza una discusión de los mismos y se establecen las conclusiones del trabajo. Finalmente, en el apéndice se detalla el cálculo de los errores en los resultados reportados.



La pendiente de la curva en cualquier punto, representa la velocidad de reacción.

Capítulo 2

TEORIA

2.1 Generalidades:

Sea un sistema consistente de n componentes mezcladas con r posibles reacciones químicas.

La tasa de producción o extinción de masa de la componente k en un volumen V es [4]:

$$\int^V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV \quad (2.1)$$

donde ρ_k es la densidad (masa por unidad de volumen) de la componente k . Esta cantidad es igual a la suma del flujo del material de la componente k en el volumen V a través de la superficie Ω y la producción total de k debido a la reacción química que ocurre en el volumen V .

$$\int^V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int^{\Omega} \rho_k \vec{v}_k \cdot d\vec{\Omega} + \sum_{j=1}^r \int^V \nu_{kj} j_j dV \quad (2.2)$$

donde $d\vec{\Omega}$ es un vector normal a la superficie y de magnitud $d\Omega$, \vec{v}_k es la velocidad de k , y $\nu_{kj} j_j$ es la producción de k por unidad de volumen y unidad de tiempo en la j -ésima reacción química. La cantidad ν_{kj} dividida por la masa molecular M_k de la componente k es proporcional al coeficiente estequiométrico con el cual k aparece en la reacción química. El coeficiente ν_{kj} es siempre positivo cuando la componente k aparece y negativo si la componente k desaparece.

La cantidad j_j es llamada tasa de reacción de la reacción j -ésima. Esto nos representa una masa por unidad de volumen y tiempo. La cantidad $\rho_k \vec{v}_k$ y j_j son funciones del tiempo y el espacio coordenado.

Aplicando el teorema de Gauss a la ec. 2.2 se obtiene:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \vec{v}_k) + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} j_j \quad (2.3)$$

Esta ecuación es válida para cualquier volumen V .

Como la masa se tiene que conservar en cada reacción por separado, implica que:

$$\sum_{j=1}^r \nu_{kj} j_j = 0 \text{ para toda } k \quad (2.4)$$

por lo tanto, si la ec. 2.3 se suma sobre las k se obtiene:

$$\frac{\partial \sum_{k=1}^r \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \sum_{k=1}^r (\rho_k \vec{v}_k) + \sum_{k=1}^r \left(\sum_{j=1}^r \nu_{kj} j_j \right) \quad (2.5)$$

definiendo la velocidad baricéntrica y la densidad total como:

$$\vec{v} = \sum_{k=1}^r \frac{\rho_k \vec{v}_k}{\rho} \text{ y } \rho = \sum_{k=1}^r \rho_k \quad (2.6)$$

de esta forma la ec. 2.5 queda:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v}) \quad (2.7)$$

que es la ley de conservación de masa. Definimos el flujo de difusión y la concentración de la componente k como:

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) \text{ y } c_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (2.8)$$

con estas dos definiciones y la ley de conservación de masa la ec. 2.3 se puede escribir como:

$$\rho \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_k + \sum_j \nu_{kj} j_j \quad (2.9)$$

El término $\sum_{j=1}^r \nu_{kj} j_j$ representa el aumento (o disminución) de la concentración de la componente k . Este término se conoce como la tasa de reacción de la componente k -ésima.

La ecuación general de transferencia de calor [5] esta dada por:

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla s \right) = \sum_i \sum_h \sigma_{ih} \frac{\partial v_h}{\partial x_i} + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \sum_{k=1} \nu_{kj} j_j \Delta H_{R_j} \quad (2.10)$$

La expresión del lado izquierdo es la derivada total en el tiempo de la entropía multiplicada por ρT , T es la temperatura del fluido, la cantidad $\frac{\partial s}{\partial t}$ da la tasa de la entropía de una unidad de masa de fluido cuando este se mueve en el espacio y $T \frac{\partial s}{\partial t}$ es la cantidad de calor generado por unidad de volumen. Por lo cual, la ec. 2.10 es la tasa de calor por unidad de volumen en el fluido. El primer término del lado derecho es la energía disipada en calor debido a la viscosidad, σ_{ih} es el tensor de esfuerzos viscosos; $\frac{\partial v_h}{\partial x_i}$ es el gradiente de la velocidad del volumen considerado del fluido; el segundo término es la conducción de calor en dicho volumen del fluido; κ es el coeficiente de conductividad térmica; el tercer término es la producción de calor en el tiempo debido a la reacción química en el volumen considerado del fluido; ΔH_{R_j} es el calor producido o consumido por la j -ésima reacción.

A continuación se analizarán dos métodos para la evaluación de los parámetros cinéticos. En segundo método se ha llevado a cabo el estudio experimental, que es el propósito de este trabajo.

El primero es el método más usado, donde se trata de aislar térmicamente lo más posible al sistema. En el segundo método, se le aplica al sistema una rampa de calentamiento.

2.2 1^{er} Método:

Este es el caso tradicionalmente usado [7,8], además de que no se requiere un equipo sofisticado para ser implementado en un laboratorio.

La ecuación general de conducción térmica puede ser simplificada considerablemente para ciertos casos. Si la velocidad del fluido es pequeña comparada con la velocidad del sonido, tendremos variaciones pequeñas en la presión, ya que la variación en la presión ocurre como un resultado del movimiento del fluido. Sin embargo, un calentamiento no uniforme del fluido causará variaciones en la densidad. La razón es que la densidad varía con la temperatura; esta variación no puede en general ser despreciada, por lo tanto, la densidad de un fluido calentado no uniformemente no podrá mantenerse constante. En la determinación de las derivadas de cantidades termodinámicas para este caso, es necesario suponer la presión constante, y no la densidad.

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \nabla s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \nabla T, \quad (2.11)$$

y ya que $T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$ es el calor específico a presión constante, C_P ; se obtiene que $T\frac{\partial s}{\partial t} = C_P\frac{\partial T}{\partial t}$, $T\nabla s = C_P\nabla T$. Por lo que la ecuación de transferencia de calor se convierte en:

$$\rho C_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T\right) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \sigma_{ih} \frac{\partial v_h}{\partial x_i} + \sum_{k=1} \nu_{kj} j_j \Delta H_{R_j}. \quad (2.12)$$

Si la densidad se quiere mantener constante en la ecuación de movimiento para un fluido calentado no uniformemente, es necesario que la velocidad del fluido sea pequeña en comparación de la velocidad del sonido, y que la diferencia de temperaturas en el fluido sea pequeña. Por lo cual, el fluido se considera incompresible. Suponiendo que la diferencia de temperaturas es pequeña, se puede despreciar también la variación de temperatura de κ y C_P , tal que

se suponen constantes.

Se toma un sistema en el cual se lleva a cabo una sola reacción química, además de que el sistema se encuentra en reposo, esto quiere decir que no hay flujo y se encuentra aislado térmicamente por lo que no hay transferencia de calor, quedando la ecuación general de transferencia de temperatura como:

$$\rho C_P \left(\frac{dT}{dt} \right) = \nu j \Delta H_R \quad (2.13)$$

y la ec. 2.9 como:

$$\rho \frac{dc}{dt} = \nu j. \quad (2.14)$$

Ya que sólo se tiene una reacción, esto quiere decir que ν es igual a la densidad ρ quedando la ec. 2.14 como:

$$\frac{dc}{dt} = j \quad (2.15)$$

La forma más simple de representar una tasa de reacción, j , es Kc^n donde K y n se conocen como velocidad de reacción y orden de reacción respectivamente, al substituir en 2.13 y 2.15 queda:

$$C_P \left(\frac{dT}{dt} \right) = Kc^n \Delta H_R \quad (2.16)$$

$$\frac{dc}{dt} = -Kc^n \quad (2.17)$$

el signo negativo en el miembro del lado derecho de la ec. 2.17, significa la extinción de la sustancia.

La velocidad de reacción en general es función de diferentes parámetros tales como fuerzas iónicas, disolventes, presión, temperatura, etc. [1]. En los sistemas elegidos en este trabajo se puede suponer que la constante de reacción únicamente depende de la temperatura: es decir, $j = K(T)c^n$. Esta función usualmente puede

correlacionarse siguiendo la forma fenomenológica propuesta por Arrhenius, cumpliéndose las restricciones para esta ley dadas en el capítulo 1.

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.18)$$

donde E representa la energía de activación, la cual depende únicamente de las sustancias reaccionantes. En base a todo esto las ecuaciones de transeferencia de calor y balance de masa quedan:

$$C_P \left(\frac{dT}{dt}\right) = K_0 c^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \Delta H_R \quad (2.19)$$

$$\frac{dc}{dt} = -K_0 c^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.20)$$

donde K_0 es llamado prefactor de Arrhenius o factor de frecuencia. Esta ecuación es la más usada en la caracterización de los parámetros en cinética química.

Se encontrará una ecuación a partir de 2.19 y 2.20 que dependa de parámetros medibles en el laboratorio.

Se divide la ec. 2.19 entre la 2.20 quedando:

$$\frac{dT}{dc} = -\frac{\Delta H_R}{C_p} \quad (2.21)$$

Si se supone que tenemos un sistema aislado térmicamente, adiabático, una vez finalizada la reacción se alcanzará la máxima temperatura manteniéndose constante en el tiempo siempre y cuando permanezca adiabático el sistema, a esta temperatura le llamaremos T_{ad} . Por esto, las condiciones finales serán, para $T = T_{ad} \Rightarrow c = 0$. Tomamos la ec. 2.21 para elementos finito y para las condiciones finales, se obtiene:

$$\frac{\Delta T_{ad}}{-c_0} = -\frac{\Delta H_{Rf}}{C_p} \quad (2.22)$$

donde $\Delta T_{ad} = T_{ad} - T_0$; c_0 y T_0 son la concentración y temperatura iniciales; H_{Rf} es el calor total de la reacción que es una constante.

Pero el término del lado derecho es precisamente $\frac{dT}{dc} = -\frac{\Delta H_{Rf}}{C_p}$, por lo tanto, $\frac{\Delta T_{ad}}{c_0}$ permanece constante durante la reacción. De esto queda la siguiente relación; $\frac{dT}{dc} = -\frac{\Delta T_{ad}}{c_0}$, la cual se puede integrar, despejando c para ser sustituida en la ec. 2.19 quedando finalmente:

$$\frac{dT}{dt} = c_0^{n-1} \Delta T_{ad}^{1-n} (T - T_0 + \Delta T_{ad})^n K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.23)$$

aplicando logaritmos a esta ecuación y reordenando términos se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{ad}}{(T - T_0 + \Delta T_{ad})^n}\right) = \frac{-E}{RT} + \ln(c_0^{n-1} \Delta T_{ad}^{1-n} K_0) \quad (2.24)$$

al término $\frac{dT}{dt}$ se le puso el subíndice ad únicamente para enfatizar que se trata de un sistema en condiciones adiabáticas. Si se hace una gráfica de $\frac{1}{T}$ contra el término del lado izquierdo dando un valor adecuado a n se obtendrá una recta cuya pendiente es la energía de activación dividida por la constante universal de los gases, y de la ordenada al origen se puede obtener el prefactor de Arrhenius.

Todo este tratamiento es para un sistema perfectamente aislado térmicamente, lo cual es una idealización por lo que tenemos que hacer una modificación a esta ecuación para tomar en cuenta las pérdidas de calor por el contenedor. Este término es $\frac{U}{C_p}(T - T_c)$ donde U es el coeficiente de transferencia de calor que se considera constante durante todo el proceso de disipación, T_c es la temperatura de la superficie exterior del contenedor, quedando la ecuación:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{U}{C_p}(T - T_c) c_0^{n-1} \Delta T_{ad}^{1-n} (T - T_0 + \Delta T_{ad})^n K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.25)$$

entre esta ecuación y la 2.23 se ve que:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{ad} = \frac{dT}{dt} + \frac{U}{C_p}(T - T_c). \quad (2.26)$$

Lo único que queda por determinar es U y ΔT_{ad} . Para esto, de la gráfica experimental, Fig.1, se pueden tomar dos puntos después de finalizada la reacción, (t_1, T_1) , (t_2, T_2) y como sabemos que:

$$U = \frac{q}{\Delta T} \text{ y } q = C_p \frac{dT}{dt}, \quad (2.27)$$

donde q es la densidad de flujo de calor, se sustituye la primera ecuación en la segunda e integrando se obtiene:

$$U = \frac{C_p}{t_2 - t_1} \ln \left(\frac{T_2 - T_c}{T_1 - T_c} \right), \quad (2.28)$$

de esta manera se determina U ; finalmente la determinación de T_{ad} se hace integrando la ec. 2.26 sobre toda la reacción.

2.3 2^{do} Método:

Desde los años cincuentas [2,3,14,15,20] se utilizó la técnica de Termogravimetría para la caracterización de parámetros cinéticos, siendo un método rápido y exacto pero únicamente para reacciones donde hay desprendimiento de masa. En los setentas Barton utilizó [12] la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, para la determinación de la Energía de Activación en sistemas que no muestran desprendimiento de masa, pero realmente es hasta los años ochentas que empiezan a publicarse trabajos cuantitativos [12,14,33,34,35] sobre este tema. Barton utilizó dos rampas de calentamiento, y prácticamente hasta diez años después se retomó esta técnica, ya que ella permite determinar de una manera más precisa los parámetros cinéticos.

Para el caso en que se tiene una rampa de calentamiento, la ecuación de balance de masa queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_o(1 - \alpha)^n \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (2.29)$$

donde se tomó: $K = K_o \exp \left(\frac{-E}{RT} \right)$ y $C = 1 - \alpha$, α es la conversión, o sea, el producto de la reacción.

Para el caso en que se tienen varias rampas de temperatura, la ec. 2.29 se escribe:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_o(1 - \alpha_i)^n \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad (2.30)$$

donde "i" representa las distintas rampas de temperatura.

Nuevamente, la cinética de la reacción se cuantifica determinando los valores de "E", "K" y "n". La evaluación de estos parámetros se realiza mediante técnicas gráficas, y el método permite utilizar una gran variedad de posibilidades que pueden contemplarse en base a la ec. 2.30.

Se pueden usar dos métodos principales: uno en forma diferencial y otro en forma integral [2].

2.4 Forma Diferencial

[2,3,26]

La ec. 2.23 queda:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_o(1 - \alpha_i)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.31)$$

pasando al lado izquierdo todos los términos en alfa se obtiene:

$$\frac{\frac{d\alpha_i}{dt}}{(1 - \alpha_i)^n} = K_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Tomando logaritmos de ambos lados de la ecuación,

$$\ln\left(\frac{\dot{\alpha}_i}{(1 - \alpha_i)^n}\right) = \ln(K_o) - \frac{E}{RT_i} \quad (2.33)$$

se ha tomado $\dot{\alpha}_i = \frac{d\alpha_i}{dt}$, o sea la tasa de conversión. Esta ecuación representa una recta cuya ordenada al origen es $\ln(K_o)$ y la pendiente

es $-E/R$. En este caso se tiene que suponer el orden de reacción [14].

Si se trabaja con dos o más rampas de temperatura para la misma reacción, con $i = 1, 2, 3 \dots$, en la ec. 2.30 se pueden hacer tres consideraciones diferentes, siempre y cuando se cumpla la hipótesis mencionada en el 1^{er} capítulo, o sea, que los tres parámetros cinéticos sean independientes de la rampa de calentamiento. Las consideraciones son:

1.- Tasas de conversión iguales para cada "i".

2.- Conversiones iguales para cada "i".

3.- Temperaturas iguales para cada "i".

1.- Para tasas de conversión iguales, la ec. 2.30 queda (tomando para dos rampas de temperatura).

$$\dot{\alpha}_1 = K_0(1 - \alpha_1)^n \exp\left(\frac{-E}{RT_1}\right) \quad (2.34)$$

$$\dot{\alpha}_1 = K_0(1 - \alpha_2)^n \exp\left(\frac{-E}{RT_2}\right) \quad (2.35)$$

al dividir estas dos ecuaciones se obtiene:

$$1 = \left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}\right)^n \exp\left(\frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (2.36)$$

Se ha supuesto que la rampa de calentamiento no afecta el proceso químico, es decir, que el mecanismo de reacción es independiente de la tasa de calentamiento. Reordenando y tomando logaritmos de ambos lados de la ecuación:

$$\ln\left(\frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1}\right) = \frac{-E}{nR} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.37)$$

Si se grafica $\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ v.s. $\ln\left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}\right)$ se obtiene una recta con ordenada al origen cero. La pendiente de esta recta es la energía de

activación dividida entre el orden de reacción. Como en el caso anterior, lo que se obtiene es un promedio de "E" tomando las diferentes parejas de rampas de temperatura.

2.- En la segunda simplificación al igualar las conversiones y dividiendo las dos ecuaciones, obtenemos:

$$\frac{\dot{\alpha}_1}{\dot{\alpha}_2} = \exp\left(\frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (2.38)$$

Sacando logaritmos a ambos lados se obtiene:

$$\ln \frac{\dot{\alpha}_1}{\dot{\alpha}_2} = \frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.39)$$

Haciendo una gráfica de $\ln\left(\frac{\dot{\alpha}_1}{\dot{\alpha}_2}\right)$ v.s. $\frac{1}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ se obtiene una recta con ordenada al origen cero y cuya pendiente es "-E". En esta simplificación, no tiene que suponerse el orden de reacción. De la misma forma que en la simplificación anterior se obtiene un promedio de las "E" con las diferentes rampas de temperatura.

3.- La tercera simplificación se define tomando $T_1 = T_2$ para dos distintas rampas de temperatura cualesquiera. En este caso, las ecs. 2.34 y 2.35 quedan:

$$\dot{\alpha}_1 = K_0(1 - \alpha_1)^n \exp\left(\frac{-E}{RT_1}\right) \quad (2.40)$$

y

$$\dot{\alpha}_2 = K_0(1 - \alpha_2)^n \exp\left(\frac{-E}{RT_1}\right) \quad (2.41)$$

Tomando el cociente de estas dos ecuaciones se obtiene:

$$\frac{\dot{\alpha}_1}{\dot{\alpha}_2} = \left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}\right)^n \quad (2.42)$$

tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{\dot{\alpha}_1}{\dot{\alpha}_2}\right) = n \ln\left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}\right) \quad (2.43)$$

que es la ecuación de una recta con ordenada al origen cero y pendiente "n".

De la simplificación de tasas de conversión iguales es posible trabajar con una sola rampa de calentamiento [17], debido a que podemos obtener dos valores de temperaturas para un mismo valor de tasa de conversión, Fig. 2, y por lo tanto obtener los dos valores para la conversión con una sola rampa de calentamiento.

2.5 Forma Integral

[37,38]

La ec. 2.29 puede ser integrada respecto al tiempo, tomando en cuenta que la variación de la rampa de temperatura en el tiempo está dada por:

$$T = T_o + \frac{dT}{dt}t \quad (2.44)$$

donde T_o es la temperatura inicial y $\frac{dT}{dt}$ es la rapidez de la rampa. Despejando "t" y sacando la diferencial del tiempo se obtiene:

$$dt = \frac{dT}{\dot{T}} \quad (2.45)$$

donde $\dot{T} = \frac{dT}{dt}$, sustituyendo esta ecuación en la ec. 2.29 y separando las variables se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{K_o}{\dot{T}} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (2.46)$$

Integrando

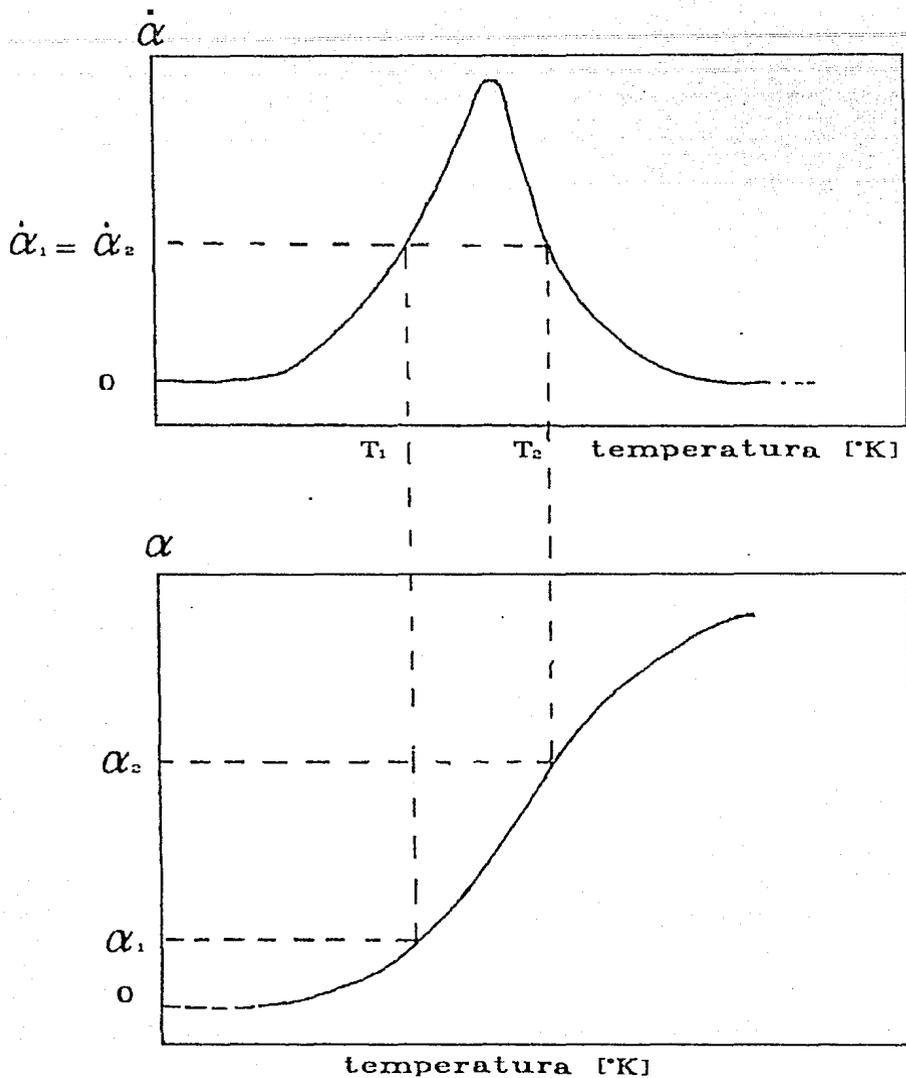
$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{K_o}{\dot{T}} \int_{T_1}^{T_2} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT = A(T) \quad (2.47)$$

donde "A(T)" es la integral numérica de la función exponencial. En 2.47, se tiene que suponer el valor de la energía de activación y para

la integral del lado izquierdo el orden de reacción. Así, la ec. 2.47, se puede escribir de la forma:

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \Big|_0^\alpha = \frac{K_o}{T} A(T) \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (2.48)$$

que es la ecuación de una recta con ordenada al origen cero y pendiente $m = K_o/T$ de donde se puede obtener el valor de K_o . Haciendo esto con las diferentes rampas de temperatura se obtiene una K_o promedio.



Dado un valor de tasa de conversión se definen dos valores de conversión y temperatura.

Fig. 2

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 a) Aparato.

Se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) marca Perkin-Elmer 2C, que está conectado a una estación de datos Perkin-Elmer 3600. El DSC fué calibrado con dos muestras patrón: Indio, que funde a 429.78 K y tiene un calor de fusión de 6.8 cal/g y Estaño que funde a 505.06 K y tiene un calor de fusión de 14.45 cal/g . Este es el intervalo de temperaturas en que se llevaron a cabo las reacciones.

Se utilizó también un Analizador Termogravimétrico (TGA) marca Perkin-Elmer-2C para la determinación de la temperatura de evaporación de las muestras solas, y la determinación de la pérdida de masa durante la reacción. El TGA está conectado a la estación de datos Perkin-Elmer 3600.

El TGA fué calibrado con muestras patrón de Alúmel y Níquel, mediante la medida de su temperatura de transición ferromagnética.

Las medidas en ambos aparatos se realizaron en atmósfera de nitrógeno seco, con un flujo de 20 ml/min .

3.2 b) Muestras

Para la reacciones estudiadas, se utilizaron las siguientes sustancias: 2,6-Diisocianato de Tolileno 97% (2,6-TDI), 2,4-Diisocianato de to-lileno 80%: 2,6-Diisocianato de Tolileno 20% (2,4-TDI), Dietilén Gli-col (2-Hydroxyethyl Ether 99%), 1,4-Butanodiol (BDO) de Aldrich Chemical Company Inc., dioles 496 y 497 de Polioles, S.A.

Se estudiaron tres sistemas: 2,4-TDI con mezcla de Polioles 496, 497 y BDO en una proporción de 80, 5 y 15 por ciento en peso respectivamente; 2,6-TDI con Dietilén Glicol y por último Tolileno 2,6-Diisocianato con Dietilén Glicol.

3.3 c) Secado y Desgasado de los Polioles.

Se tomaron 10 ml de los polioles, los cuales se pusieron en contacto durante 3 semanas con un Tamiz Molecular marca Merk de 2A en forma de perla de aproximadamente 2 mm de diámetro, durante 30 minutos. Antes de utilizar el Dietilén Glicol y los polioles, al vial se le hizo vacío durante 30 minutos para desgasarlos. Ya desgasados se tomaron del vial con una microjeringa Hamilton para evitar su contacto con el aire y depositarlos así para su reacción con el TDI en las charolas del DSC.

Esta técnica se desarrolló debido a que cuando se realizaban las corridas del DSC se observan pequeñas desviaciones dentro del pico real de la reacción.

3.4 d) Inyección

La reacción para la formación del poliuretano entre el diisocianato y los polioles empieza a temperatura ambiente; sin embargo, para lograr una conversión completa de los reactivos a poliuretano es necesario tener una mezcla homogénea de ellos, esto se logra mediante un mezclado mecánico. Para medir la reacción de formación de poliuretano en el DSC, se tiene que tomar una muestra del sistema mezclado mecánicamente y colocarlo en la celda del DSC, además al DSC le toma un minuto estabilizarse. Estos tiempos representan una parte importante del tiempo de reacción total para la formación del poliuretano. Por lo tanto, la señal que se observa en el termograma de la reacción corresponde solamente a la parte final de la misma, lo cual no permite medir el calor total de reacción, que es parte fundamental en el cálculo de los parámetros cinéticos.

La alternativa para evitar las pérdidas de calor de reacción al inyectar es: primero, inyectar el TDI a temperatura ambiente, inmediatamente enfriar la celda del DSC a una temperatura de 263.16 K, tal temperatura nos permite asegurarnos que el TDI queda totalmente congelado, después se inyecta el poliol cuya temperatura de congelación es menor a los 263.16 K, permitiendo que el poliol se distribuya sobre los cristales del TDI. A partir de esta temperatura comienza la rampa de calentamiento, en donde observamos el pico de fusión del TDI y el inicio de la reacción, después de la fusión del TDI. El inicio de la reacción depende de la rampa de calentamiento que se utilice, entre más pequeña sea la rampa de calentamiento, se inicia más pronto la reacción, a tal grado que si la rampa es de 2.5 grados por minuto, la reacción se inicia antes de terminar la fusión del TDI y se requiere hacer una corrección debido a que el inicio de la reacción se sobrepone a la fusión del TDI, Fig. 3.

Cuando se cambió de alcohol ya no fué necesario congelar el diisocianato, bastó con inyectar el alcohol a 0 C, ya que no se observa

en el DSC el inicio de la reacción , sino hasta los 40 C. Además lo anterior evita la condensación de agua en la muestra, que es una de las partes más delicadas cuando se inyecta el polioliol a -20 C.

Podría pensarse que este procedimiento de inyección, nos producirá un bajo grado de polimerización, puesto que el TDI no se mezclaría con el polioliol. Sin embargo, como se inyectan cantidades del orden de microlitros de los reactivos, y además, uno de los reactivos está congelado, el reactivo líquido se distribuye en los cristales aumentando la superficie de contacto interfacial y, los fenómenos de difusión y convección tienen un papel importante, siendo ellos los motores para obtener un mezclado homogéneo. Este trabajo está basado en la hipótesis de que el mezclado por convección y difusión es extremadamente rápido, a esta forma de mezclar se le llamará automezclado, por lo tanto, es importante comprobar que el producto obtenido de esta reacción es igual al producto que se obtiene en una reacción de polimerización en la cual previamente se hizo una mezcla homogénea de los reactivos. Una forma de ver si el poliuretano obtenido con la automezcla era igual al obtenido con el mezclado homogéneo, fué comparar los termogramas de ambos poliuretanos, Fig. 4, observándose que las temperaturas de transición vítrea, prácticamente coinciden. Una segunda forma de comprobación, fué comparar medidas de tiempos de elución, de una disolución del poliuretano en dimetilformamida, a diferentes concentraciones, en un viscosímetro capilar número 50, ya que el tiempo de elución depende del peso molecular del polímero [18], obteniéndose los siguientes datos:

TABLA I. Tiempos de elución de una disolución de poliuretano en dimetilformamida usando un viscosímetro capilar número 50.

	Concentración g/ml	Poliuretano mezclado mecánicamente seg	Poliuretano sin mezclar mecánicamente seg
1	0.664	223.8	224.0
2	0.500	220.8	220.5
3	0.030	219.4	219.0

El que los tiempos de elución de ambos poliuretanos sean iguales, nos dice [18] que los pesos moleculares promedio son los mismos para los dos poliuretanos. La diferencia en los termogramas, Fig. 4, de los poliuretanos, estriba en la extensión de la temperatura de transición vítrea, la cual nos indica que la polidispersidad [18] del polímero automezclado es mayor que la del mezclado mecánicamente, siendo esta la única diferencia entre ambos poliuretanos.

3.5 e) Reacciones de Polimerización

La selección de los polioles es de suma importancia para el tipo de producto que se quiera obtener. La reacción para los sistemas utilizados en este trabajo en general se puede expresar de la siguiente manera:

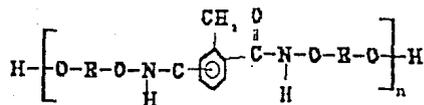
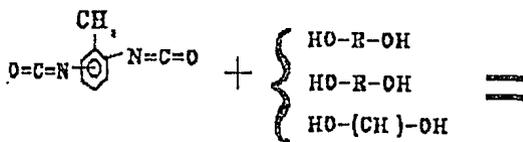
En el primer sistema se utilizó una mezcla de polioles y 2,4-diisocianato de tolueno (80:20); (80:20) significa 80% del isómero 2,4-TDI más 20% del isómero 2,6-TDI, como se mencionó en el capítulo anterior; la complejidad de la reacción de polimerización se debe a la ocurrencia simultánea de varias reacciones de los diferentes polioles con los dos isómeros de TDI; así, únicamente se obtienen los parámetros promedio del proceso global.

En el segundo sistema se utilizó el Dietilén glicol, con el 2,4-diisocianato de tolileno (80:20), que lleva a cabo dos tipos de reacciones con distintas tasas de reacción. Esto se debe a que el sustrato en realidad contiene un 80% del isómero con grupos isocianato en las posiciones 2 y 4 (orto y para) y un 20% del isómero con los mismos grupos reaccionantes en las posiciones 2 y 6 (orto en ambos casos) [18]. El termograma que se obtiene de esta reacción muestra dos picos traslapados. Debido a este traslape no es posible encontrar los parámetros cinéticos con estas técnicas.

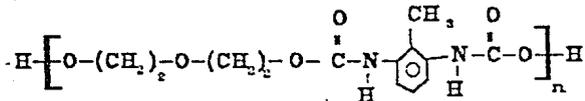
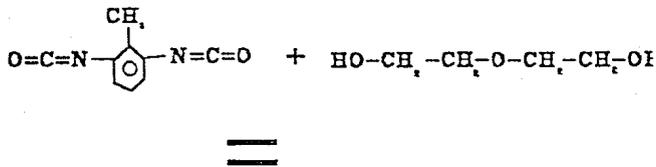
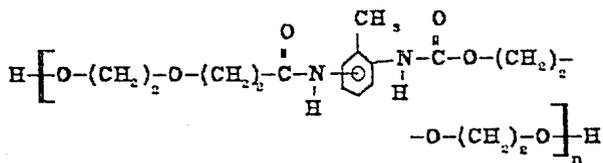
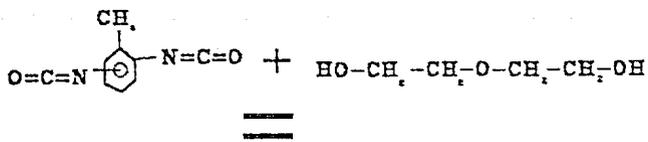
En el tercer sistema, los reactivos usados fueron el 2,6-diisocianato de tolileno (2,6-TDI), y Dietilén glicol, DG. Se escogieron estos reactivos para reducir al mínimo el número de procesos cinéticos en juego.

Finalmente el cuarto sistema fué de 2,6-TDI con DG tomando una proporción de 3.4:1, para estar seguros de tener una reacción simple, o sea que únicamente se forman enlaces uretanos en forma aislada.

A continuación se muestran las reacciones de los cuatro sistemas:



donde: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Unidad monomérica de:} \\ \text{Pluracol 496,} \\ \text{pluracol 497 ó} \\ \text{butanodiol} \end{array} \right.$



3.6 f) Registro, Lectura y Procesamiento de Datos.

Los datos se obtienen a través de la Estación de Datos Perkin-Elmer 3600. Estos datos se graficaron en el monitor, en forma simultánea a la reacción de polimerización. Al terminar el barrido, los datos se almacenan automáticamente en el disco, donde quedan a disposición del usuario para su manipulación. También se obtuvieron los valores en papel por medio del graficador acoplado a la Estación de Datos Perkin-Elmer 3600, ya sea en forma gráfica o tabulados.

La información que se extrae de los termogramas es: los calores de reacción a diferentes temperaturas, y el cambio de calor en el tiempo a esas mismas temperaturas, ya que estas dos cantidades son proporcionales a la conversión y la tasa de conversión en el tiempo.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{H_{total}}, \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_{total}} \frac{\Delta H_t}{dt} \quad (3.1)$$

En la toma de datos es importante la definición de la línea base de la reacción, pues tanto las áreas, que son las que proporcionan los calores de reacción, como las alturas, que dan los cambios de calor respecto del tiempo, dependen de la línea base. En una reacción de este tipo, la línea base no queda completamente definida. La línea base, en principio se puede definir como la señal que producen los reactivos sin reaccionar, pero esto no es posible medirlo. Conforme la reacción progresa la línea base va acercándose a la señal que produciría el poliuretano, al final de la reacción la línea base coincide con la señal del poliuretano. Para obtener la mejor aproximación de la línea base, se realizaron corridas con los reactivos por separado y del poliuretano obtenido. La suma algebraica de estas señales pesada con sus densidades correspondientes, dá como resultado una respuesta similar en forma y magnitud a la del poliuretano, por lo tanto, se puede utilizar la señal del poliuretano como una muy buena

aproximación de la línea base, Fig. 6; es decir, la " C_p " en ambos casos varía de la misma forma, únicamente en la primera etapa su variación coincide con la señal de la mezcla de reacción, incluyendo el proceso de fusión del TDI. Por tanto, se puede suponer que toda desviación de esta línea base se debe al calor generado por la reacción.

Definida esta línea base, Fig. 6, queda todo listo para procesar los datos, lo cual se realiza de la siguiente manera: la línea base, se resta a la señal de la reacción de formación del poliuretano, el resultado es un pico exotérmico que corresponde exclusivamente al calor de reacción. Para obtener las diferentes conversiones, esta área se divide en áreas parciales, que a su vez son proporcionales al calor parcial de reacción, y de la ec. 3.1, se obtiene la conversión a diferentes tiempos o temperaturas, Fig. 5. La altura final de cada una de las áreas parciales es proporcional al cambio de calor respecto del tiempo o temperatura, y según la ec. 3.1 el cálculo de estas alturas permite calcular los cambios de la conversión respecto del tiempo o temperatura.

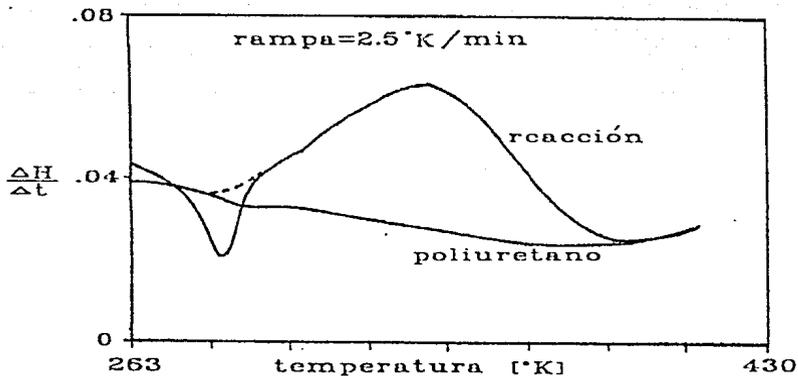
La toma de datos se realiza a través de la estación de datos mediante el programa de computación "DCONT.BA" que es parte del archivo de programas "TADS", que sirven para la toma y procesamiento de datos de la estación de datos 3600 de Perkin-Elmer. El programa de procesamiento de datos llamado "MAIN.BA", no cubre los tratamientos de datos suficientes para obtener las conversiones y cambios de conversión en el tiempo. Por lo tanto fué indispensable elaborar un programa de computación (apendice B) para poder llevar a cabo los pasos necesarios, que son los siguientes: la resta de la señal de reacción menos la señal de la línea base, el seccionamiento del área del pico de reacción para la obtención de las áreas y alturas parciales, y la obtención de la conversión y la derivada de la conversión respecto del tiempo, Fig. 5.

La obtención de los parámetros de las cinéticas de reacciones,

fueron realizados mediante un programa confeccionado para este fin (apendice B). En este programa se dá la opción de trabajar los datos de una o dos rampas de temperatura. En el caso de una sola rampa de temperatura, simplemente se operan los datos según la ec. 3.1.

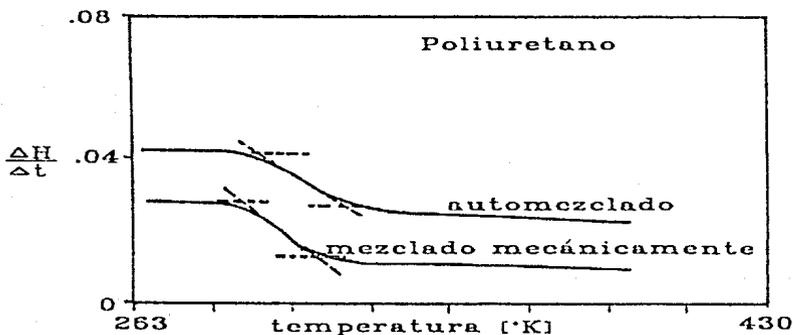
El procedimiento para el caso de dos rampas, en el cual existen tres subcasos, es el siguiente: Para el primer subcaso, se tienen que igualar las conversiones de las dos rampas [12], esto se hizo de dos formas diferentes, dependiendo del número de datos que se tenían; en el caso de la mezcla de polioles, se obtuvieron 21 puntos experimentales, mediante un ajuste polinomial de estos puntos, es posible obtener, si es necesario, por interpolación las mismas conversiones en cada una de las dos rampas de temperatura. Para los otros dos sistemas, en los que el número de puntos fué de 90, se realizó una subrutina la cual traza una recta entre cada dos puntos contiguos, de esta manera se pueden interpolar las conversiones deseadas; este procedimiento se siguió también para los otros dos subcasos en los que se igualan las derivadas de las conversiones respecto del tiempo en uno y la igualación de temperaturas en el otro, Figs. 7 y 8.

Todos los experimentos se realizaron, mínimamente por triplicado, asegurando tener reproducibilidad, se desechó todo aquel experimento que presentará pequeños picos dentro del pico de reacción, ya que esto se debe a la formación de hidróxido de carbono por la presencia de agua.



Reacción de mezcla de Poliols con
 2,4-TDI. Poliuretano tomado como
 línea base.

Fig. 3



Poliuretanos obtenidos de la reacción
 por "automezclado" y "mezclado mecá-
 nicamente"

Fig. 4

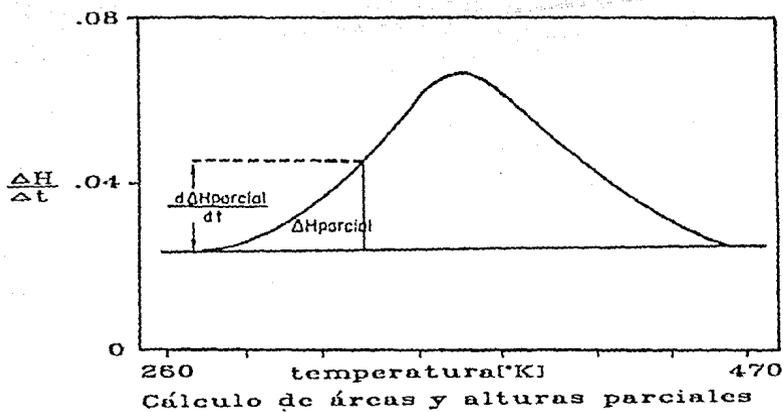


Fig. 5

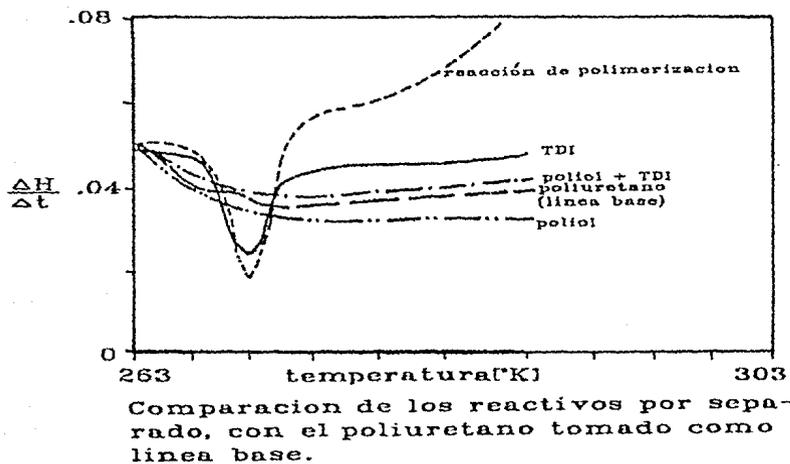


Fig. 6

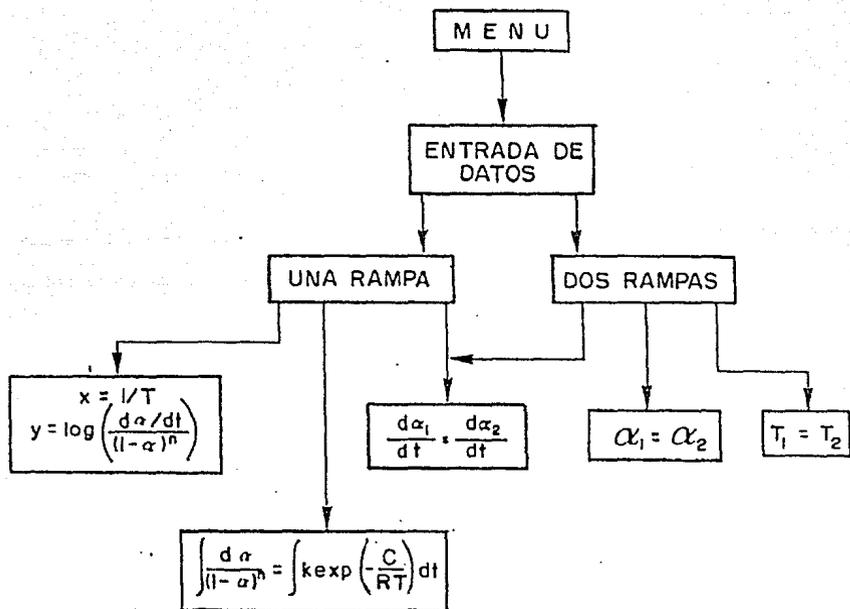


Diagrama de calculo de parametros cineticos por computadora.

Fig. 7

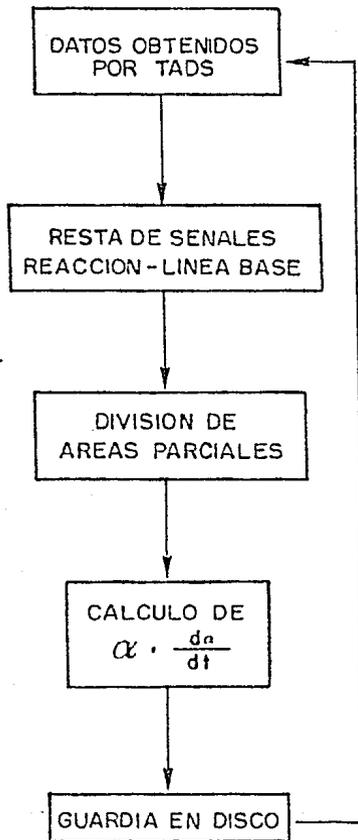


Diagrama de cálculo de conversión y tasa de conversión.

Fig. 8

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se calcula la energía de activación según la literatura [12,19,20,21] (ec. 28) y se compara con la técnica propuesta en este trabajo, para los cuatro sistemas mencionados en el capítulo anterior, además se calculan los valores del orden de reacción, ya que son necesarios para la obtención de la energía de reacción según dicha técnica. Posteriormente se aplica la técnica a una cinética reportada en la literatura [12] para comprobar su validez. También se discute el grado de aplicabilidad de las diferentes técnicas a los sistemas estudiados en este trabajo.

4.1 A. Mezcla de Polioles y 2,4-Diisocianato de Tolileno.

Las cantidades inyectadas de este sistema, para mantener una relación estequiométrica de 1:1 fué de 3 micro litros de 2,4-diisocianato de tolileno y 7.7 microlitros de la mezcla de polioles. Este sistema fué tratado bajo dos rampas de calentamiento, de 5 y 10 grados por minuto.

El termograma de este sistema se muestra en la Fig. 9. En este termograma aparecen dos curvas, la señal de la reacción durante la formación del poliuretano y la señal del poliuretano ya formado. En

la primera curva se ve un pico endotérmico que corresponde a la fusión del TDI, e inmediatamente después, incluso traslapado, se observa el pico exotérmico de la reacción de la formación de poliuretano.

Para la obtención de los datos, como se mencionó en el capítulo anterior, se restan las dos señales, pero en este caso hay que hacer una corrección, debido al traslape de los picos mencionados. Esta corrección introduce un error en la forma real del pico de la reacción. Este error es despreciable en comparación del área total del pico de reacción, pero no para las primeras áreas y alturas parciales que se calculan, esto no afecta en el cálculo de los parámetros cinéticos, pues basta con despreñar los primeros puntos de la reacción, ya que los parámetros cinéticos pueden obtenerse con cualquier parte de la curva. La corrección consiste en extrapolar la curva de la reacción hasta que intercepta la señal del poliuretano, (Ver la línea punteada en la Fig. 9).

La obtención de las conversiones y cambios de conversión respecto del tiempo se encuentran mediante un programa detallado en el apéndice B.

Estos datos se obtienen según la ec. 3.1,

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_o(1 - \alpha_i)^n \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad (4.1)$$

La forma clásica de obtener los valores de la energía de activación [14], es usando directamente la ecuación de velocidad de reacción con la dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius.

$$\ln\left(\frac{\dot{\alpha}_i}{(1 - \alpha_i)^n}\right) = \ln(K_o) - \frac{E}{RT_i} \quad (4.2)$$

Se calculó para cinco órdenes de reacción diferentes, produciendo los resultados de la gráfica en la Fig. 10. La ec. 4.2 es la ecuación de una recta si "X" se define como $1/RT$, "Y" como $\ln\left(\frac{\dot{\alpha}_i}{(1 - \alpha_i)^n}\right)$, "m" como $-E$ y "b" como $\ln(K_o)$, esto quiere decir que la gráfica que

corresponde a esta ecuación en la Fig. 10, deberá ser una recta cuando el orden de reacción "n" sea el correcto. La parte intermedia de estas curvas tiende a ser una recta, sin embargo, en base al argumento expuesto para los primeros puntos, estos pueden dejarse fuera de la discusión, y los últimos puntos, se pueden eliminar ya que el error que se comete al medir las alturas parciales en esos casos, es del mismo orden de magnitud que las alturas.

Para decidir el orden correcto de reacción, se realizaron regresiones lineales de cada una de las gráficas, se tomó como criterio que aquella que tuviera menor desviación estándar tanto en el cálculo de la pendiente como de la ordenada al origen, correspondería al orden correcto de reacción.

Para la rampa de calentamiento de 5 K/min y 10 K/min, el orden de reacción que se obtiene es 2, ver Tabla II, ya que la desviación estándar, tanto de la pendiente como la ordenada al origen, tienen el mínimo valor. De la pendiente de la regresión lineal se calcula la energía de activación como está dada por la ec. 4.2, y el prefactor de Arrhenius por el antilogaritmo de la ordenada al origen, el que se calculó como se indica en el apéndice I.

La magnitud tan elevada del error que se obtiene en la ordenada al origen, depende del error en el cálculo de la pendiente y de la distancia del primer punto experimental a la ordenada al origen, que en este caso es muy grande, por lo tanto, una pequeña variación en la pendiente da una variación grande en la ordenada al origen.

TABLA II. Energía de activación y prefactor de Arrhenius usando la ec. 4.2, para una rampa de calentamiento de 10 K/min. Mezcla de dioles 496 y 497 con BDO y 2,4-TDI.

Orden de Reacción	Energía de Activación cal/gmol x 10 ³	Prefactor de Arrhenius 1/min
1:00	4.93 ± 4.9%	1.35 X 10 ² ± 37.0%
1.25	5.34 ± 3.9%	1.49 X 10 ³ ± 31.4%
1.50	5.72 ± 3.2%	1.64 X 10 ⁴ ± 27.0%
1.75	6.10 ± 2.6%	1.80 X 10 ⁵ ± 24.0%
2.00	6.49 ± 2.4%	2.00 X 10 ⁶ ± 24.0%
2.25	6.87 ± 2.4%	2.20 X 10 ⁷ ± 25.4%
2.50	7.25 ± 2.5%	2.40 X 10 ⁸ ± 28.4%
2.75	7.63 ± 2.8%	2.60 X 10 ⁹ ± 32.9%
3.00	8.01 ± 3.1%	2.90 X 10 ¹⁰ ± 37.0%

No se muestran las Tablas correspondientes a 5 y 10 K/min, pues son completamente semejantes, o sea, en los tres casos el valor de "n" para el cual se obtiene la mejor aproximación a una recta es de 2 y las energías de activación son:

$$E_5 = 6,720\text{cal/gmol} \pm 2.4\%$$

$$E_{10} = 6,490\text{cal/gmol} \pm 2.4\%$$

$$E_{20} = 6,390\text{cal/gmol} \pm 2.4\%$$

El utilizar dos rampas de calentamiento, hace que se pueda calcular la energía de activación sin la suposición del valor de "n", esto se logra [14] igualando las conversiones en las dos rampas de calentamiento y dividiendo entre sí las dos ecuaciones de velocidad de reacción, encontrándose:

$$\frac{d\alpha_1}{d\alpha_2} = \exp\left(\frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (4.3)$$

tomando logaritmos, se encuentra la ecuación de una recta cuya pendiente es la energía de activación dividida entre la constante universal de los gases. En la Fig. 11 se muestra la gráfica de la ec. 4.3, en dicha figura se observa que la gráfica no predice la ecuación, por lo que tiene un error considerable sobre la información de la energía de activación.

El método propuesto en este trabajo para la evaluación de la energía de activación se basa, como ya se mencionó, en el hecho de igualar, para dos ecuaciones de velocidad de reacción, las razones de conversión $\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{d\alpha_2}{dt}$, estas ecuaciones pueden pertenecer a dos rampas de calentamiento diferentes o a una misma rampa de calentamiento, pero para dos puntos distintos, ver Figs. 2 y 12.

Para utilizar este método es necesario conocer el orden de reacción, el cual ya fué evaluado en la primera parte para este sistema. Existe otra forma de evaluar el orden de reacción a partir de dos rampas de calentamiento, tomando las ecuaciones cinéticas de dichas rampas e iguala las temperaturas, sacando cocientes entre ellas y aplicando logaritmos, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha_1}{d\alpha_2}\right) = n \ln\left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}\right) \quad (4.4)$$

Esta ecuación es de una recta con ordenada al origen cero y pendiente "n", la gráfica de esta ecuación se ve en la Fig. 13.

El valor obtenido para "n" es: $n = 1.75 \pm 5\%$. Este valor difiere del valor obtenido por el primer tratamiento $n = 2$, lo cual se discutirá mas adelante.

Al igualar las razones de conversión, se hace el cociente entre

ambas ecuaciones, se aplica logaritmos quedando:

$$\ln \left(\frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \right) = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.5)$$

Esta es la ecuación de una recta con ordenada al origen cero y pendiente "E".

Para este sistema se tomaron por pares las rampas de calentamiento; 5,10; 10,20 y 5,20 obteniéndose la gráfica de la Fig. 14 y dando energías de activación de:

$$E_{5,10} = 7,250 \text{ cal/gmol} \pm 5\%$$

$$E_{10,20} = 7,600 \text{ cal/gmol} \pm 5\%$$

$$E_{5,20} = 7,928 \text{ cal/gmol} \pm 5\%$$

Por último, una alternativa más adecuada para obtener el prefactor de Arrhenius es emplear la forma integral de la ec. 4.2, utilizando los parámetros ya conocidos de la energía de activación y orden de reacción por los métodos diferenciales.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_{T_0}^T \frac{K_0}{T} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) dT \quad (4.6)$$

El lado izquierdo se puede integrar directamente, para valores de "n" diferentes de 1. La integral del lado derecho de esta ecuación se calcula numéricamente. Los valores usados para la energía de activación y orden de reacción fueron $E = 7,600 \text{ cal/ K - mol}$ y $n = 1.7$, obtenidos anteriormente.

En la Fig. 15 se presentan las gráficas de la ec. 4.6 para las rampas de calentamiento de $\dot{T} = 5 \text{ K/min}$ y $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$, los prefactores de Arrhenius encontrados de esta manera son:

$$K_0 = 4.9 \times 10^3 \text{ 1/min para } 5 \text{ K/min.}$$

$K_o = 5.1 \times 10^3 \text{ 1/min}$ para 10 K/min .

$K_o = 5.05 \times 10^3 \text{ 1/min}$ para 20 K/min .

Estos valores se obtuvieron con una incertidumbre de $\pm 4\%$.

De esta manera quedan determinados los parámetros cinéticos de la polimerización de este sistema. En la discusión se verá por qué al igualar las $\frac{da}{dt}$ se obtiene la energía de activación, mientras que en la igualación de las alfas no es así.

4.2 B. Dietilén Glicol y 2,4-Diisocianato de Tolileno (80:20) (estequiometría 1:1).

Las cantidades inyectadas en este sistema, para mantener una relación estequiométrica de 1:1 fueron de 3 microlitros de Dietilén glicol y 4.5 microlitros de 2,4-diisocianato de tolileno. Este sistema fué tratado bajo tres rampas de calentamiento 2.5, 5, 10 grados por minuto.

En este sistema se encontró que no es necesario congelar el TDI, pues basta mantenerlo a cero grados centígrados, para inhibir la reacción. El termograma de esta reacción presenta dos picos exotérmicos, que se deben a la reacción debido al 80% de 2,4-TDI y el segundo probablemente debido al 20% de 2,6-TDI, Fig. 16. En esta misma figura se observa la gráfica del poliuretano obtenida de la reacción.

Para la obtención de los datos, como se mencionó en el capítulo anterior, se restan las dos señales, obteniéndose la curva punteada de la Fig. 16.

La obtención de las conversiones y cambios de conversión res-

pecto del tiempo se obtienen mediante el programa de computadora mencionado.

Utilizando la ec. 4.2 como en el sistema anterior, Fig. 17, se determina el orden de reacción y la energía de activación. La parte intermedia de estas curvas tienden a ser una recta. Para este sistema se encuentra un orden de reacción 2 y una energía de activación de:

$$E = 7,500 \text{ cal/gmol.}$$

El usar en este sistema el 2,4-TDI (80,20) con DG, hace que la reacción no sea tan compleja como en el sistema anterior, debido a esto se presentan dos picos con una parte traslapada Fig. 16, debido posiblemente, a que el 80% de 2,4-TDI reacciona en forma diferente al 20% del 2,6-TDI, de tal manera que el segundo pico de la gráfica corresponde al 2,6-TDI. Este hecho hace que los métodos para calcular las energías de activación y orden de reacción con dos rampas no funcionen; existen métodos estadísticos para la resolución de los picos y de esa manera poder analizarlos, pero no es el propósito de este trabajo por lo cual nos quedaremos hasta este punto.

4.3 C. Dietilén Glicol y 2,6-Diisocianato de Tolileno (estequeometría 1:1)

Las cantidades inyectadas para mantener una relación estequeométrica de 1:1 fueron de 4.5 microlitros de 2,6-TDI y 3 microlitros de Dietilén Glicol. Este sistema fué tratado bajo tres rampas de calentamiento: 20, 10, 5, K/min.

En este sistema se encontró que no es necesario congelar el 2,6-TDI, basta mantener el 2,6-TDI a cero grados centígrados, para que la reacción quede inhibida. Por lo tanto, el termograma de

esta reacción presenta únicamente el pico exotérmico de la reacción Fig. 18. En esta misma figura, se observa la gráfica del poliuretano obtenida de la reacción.

Para la obtención de los datos, como se mencionó en el capítulo anterior, se restan las dos señales, obteniéndose la curva punteada de la Fig. 18. La obtención de las conversiones y cambios de conversión respecto del tiempo se obtienen mediante el programa de computación mencionado.

Utilizando la ec. 4.2 como en los sistemas anteriores y dando los diferentes valores para "n" se encuentra que el mejor valor de "n" es 2 para todas las rampas, ver Fig. 19, y las energías de activación son:

TABLA III. Energía de activación y prefactor de Arrhenius usando la ec. 4.2, para una rampa de calentamiento de 10 K/min. Dietilén Glicol y 2,6-TDI (1:1).

Orden de Reacción	Energía de Activación cal/gmol X 10 ³	Prefactor de Arrhenius 1/min
2.25	33.0 ± 2.4%	2.97 X 10 ¹¹ ± 32.9%
2.00	23.0 ± 2.1%	3.42 X 10 ¹² ± 28.2%
1.75	19.1 ± 3.2%	3.05 X 10 ¹² ± 37.0%

Siguiendo el mismo procedimiento que en el primer sistema, se usan tres rampas de calentamiento para el cálculo de la energía de activación; para este sistema se corrieron tres rampas, 5, 10 y 20 K/min, igualando las conversiones de cada dos rampas de calentamiento y usando la ec. 4.4 se puede calcular la energía de activación como la pendiente de esta ecuación; en la Fig. 20 se muestran las gráficas para los tres pares de rampas.

Como se ve no se alinean los puntos sobre una recta, que fué lo que ocurrió en el primer sistema, por lo que se procede a aplicar el método propuesto en este trabajo, igualando los cambios de conversión en el tiempo. Aplicando la ec. 4.5 a dos diferentes rampas de calentamiento se obtiene la gráfica de la Fig. 21, en la cual vemos que tampoco se alinean los puntos.

La ec. 4.5 se cumple también, si en lugar de considerar dos rampas se considera una sola rampa, debido a que la curva del cambio de conversión respecto al tiempo tiene forma de campana, por lo tanto, para cada valor $\frac{d\alpha}{dt}$ corresponden dos valores de la temperatura, Fig. 2, quedando una ecuación idéntica a la ec. 4.5, donde los subíndices corresponden a puntos diferentes de la misma gráfica de la misma rampa de calentamiento.

Al aplicar logaritmos en ambos miembros de la ec. 4.5 se obtiene la ecuación de una recta, cuya pendiente es la energía de activación dividida entre el orden de reacción y la constante universal de los gases, de donde se puede despejar la energía de activación, ver tabla IV.

De las tres rampas de calentamiento, cada uno de los termogramas se dividieron en dos secciones, Fig. 22. Cada par de secciones se relacionaron usando la ec. 4.5, al ser graficados se obtuvieron las gráficas de la Fig. 23. Las energías de activación se muestran en la tabla IV.

Por último, una alternativa más adecuada para obtener el factor de Arrhenius es emplear la forma integral de la ec. 4.41, utilizando los parámetros ya conocidos de la energía de activación y orden de reacción por los métodos diferenciales.

El lado izquierdo de la ecuación se puede integrar directamente, para valores de "n" diferentes de 1. La integral del lado derecho

de esta ecuación se calcula por un método numérico. Los valores usados para la energía de activación y orden de reacción fueron $E = 24,700\text{cal/gmol}$ y $n = 2$, iguales a los ya obtenidos anteriormente.

La Fig. 30, muestra las gráficas obtenidas por las integrales, con rampas de calentamiento de $\dot{T} = 5 / \text{min}$, $\dot{T} = 10 / \text{min}$ y $\dot{T} = 20 / \text{min}$; los prefactores de Arrhenius encontrados por este método se presentan en la Tabla IV.

TABLA IV. Prefactor de Arrhenius usando la ec. 2.41, con rampa calentamiento de 10 K/min. Tomando las energías de activación calculadas por la ec. 4.5. Dietilén Glicol y 2,6-TDI (1:1)

Rampa de Calentamiento K/min	Energía de Activación cal/gmol $\times 10^3$	Prefactor de Arrhenius 1/min
05	$21.2 \pm 4.9\%$	$4.20 \times 10^{11} \pm 6\%$
10	$21.00 \pm 3.9\%$	$3.84 \times 10^{11} \pm 6\%$
20	$21.6 \pm 3.2\%$	$4.32 \times 10^{11} \pm 6\%$

Aún los valores obtenidos de los parámetros cinéticos de este sistema corresponden a promedios, ya que en la polimerización la velocidad de reacción cambia conforme crece el peso molecular debido a que se van consumiendo los reactivos, esto nos lleva a probar un cuarto sistema.

4.4 D. Dietilén Glicol y 2,6-Diisocianato de Tolileno (estequimetría 3.4:1)

El estudio de esta cinética en la que se ha incluido un exceso significativo de Dietilén glicol, es con el fin de acercarnos lo mas posible

a una reacción simple, para que cada molécula de 2,6-TDI quede rodeada de moléculas de Dietilén glicol, únicamente reaccionará con una de ellas formando un enlace uretano y automáticamente queda protegida por el resto de las moléculas de Dietilén glicol. En general su comportamiento debe ser el de una reacción simple.

En este sistema se encontró que no es necesario congelar el TDI, pues basta mantener el TDI a cero grados centígrados, para que la reacción quede inhibida. Por lo tanto, el termograma de esta reacción presenta únicamente el pico exotérmico de la reacción Fig. 25. En esta misma figura se observa la gráfica del poliuretano, debido a la reacción.

Para la obtención de los datos, se restan las dos señales. Las conversiones y cambios de conversión respecto del tiempo se obtienen mediante el programa de computación mencionado.

Utilizando el modelo de la ec. 4.2, como en los sistemas anteriores, se gráfica $1/RT$ V.S. $\ln \left(\frac{\alpha_i}{(1-\alpha_i)^n} \right)$, Fig 25, para determinar el orden de reacción y la energía de activación, tabla V. La parte intermedia de estas curvas tienden a ser una recta. Para este sistema se encuentra que el orden de reacción es 2.

TABLA V. Energía de activación y prefactor de Arrhenius usando la ec. 4.2, para una rampa de calentamiento de 10 K/min. Dietilén Glicol y 2,6-TDI (3.4:1).

Orden de Reacción	Energía de Activación cal/gmol $\times 10^3$	Prefactor de Arrhenius 1/min
1.75	10.3 \pm 4.9%	4.76 X 10 ¹⁰ \pm 37.0%
2.00	11.8 \pm 3.0%	5.89 X 10 ¹¹ \pm 31.4%
2.25	12.2 \pm 3.2%	3.98 X 10 ¹² \pm 27.0%

Siguiendo el mismo procedimiento que en el primer sistema, se usan dos rampas de calentamiento para el cálculo de la energía de activación, para este sistema se corrieron tres rampas, 5, 10 y 20 K/min, igualando las conversiones de cada dos rampas de calentamiento y usando la ec. 4.3 se puede calcular la energía de activación con la pendiente de la gráfica de dicha ecuación; en la Fig. 27 se muestra la gráfica obtenida usando las rampas de 5 y 20 K/min. Como se ve no se alinean los puntos sobre una recta, que fué lo que ocurrió en el primer sistema, por lo que se procede aplicar el método propuesto en este trabajo. Igualando los cambios de conversión en el tiempo, ec. 4.5, se grafica para las rampas de 5 y 20 K/min, obteniéndose la gráfica de la Fig. 28 de la cual no se puede obtener información acerca de la energía de activación. La ec. 4.5 se cumple también si se considera una sola rampa, debido a que la curva del cambio de conversión respecto al tiempo tiene forma de una campana, para cada valor $\frac{da}{dt}$ corresponden dos valores de la temperatura Fig. 2, quedando una ecuación idéntica a la ec. 4.2, donde los subíndices corresponden a puntos diferentes de la gráfica de la misma rampa de calentamiento.

De las tres rampas de calentamiento, cada uno de los termogramas se dividieron en dos secciones, Fig. 22. Cada par de secciones

se relacionaron usando la ec. 4.5, al ser graficados se obtuvieron las curvas de la Fig. 29, tabla VI.

Por último, una alternativa más adecuada para obtener el prefactor de Arrhenius es emplear la forma integral de la ec. 2.26, utilizando los parámetros ya conocidos de la energía de activación y orden de reacción por los métodos diferenciales, ec. 4.6.

El lado izquierdo de la ecuación se puede integrar directamente, para valores de "n" diferentes de 1. La integral del lado derecho de esta ecuación se calcula por un método numérico. Los valores usados para la energía de activación y orden de reacción fueron $E = 13,800 \text{ cal/ K - mol}$ y $n = 2$, iguales a los ya obtenidos anteriormente.

En las Fig. 28 se muestran las gráficas obtenidas por las integrales, teniéndose a rampas de calentamiento de $\dot{T} = 5 \text{ /min}$, $\dot{T} = 10 \text{ /min}$ y $\dot{T} = 20 \text{ /min}$ los prefactores de Arrhenius encontrados por este método se presentan en la Tabla VI.

TABLA VI. Prefactor de Arrhenius usando la ec. 2.41, con rampa calentamiento de 10 K/min. Tomando las energías de activación calculadas por la ec. 4.5. Dietilén Glicol y 2,6-TDI (3.4:1).

Rampa K/min	Energía de Activación cal/gmol $\times 10^3$	Prefactor de Arrhenius
2.5	$13.9 \pm 4.9\%$	$1.65 \times 10^6 \pm 6\%$
5	$13.8 \pm 3.9\%$	$9.82 \times 10^5 \pm 6\%$
10	$14.4 \pm 3.2\%$	$1.44 \times 10^6 \pm 6\%$

Aún esta reacción no es totalmente simple, ya que depende de quién reacciona primero en el 2,6-TDI, el isocianato de la posición 6

ó el de la posición 2, aunque estas posiciones son simétricas se presenta una diferencia al reaccionar alguna de ellas [16,30,36], pero se puede considerar como una reacción simple.

4.5 E. Eter Diglucídico de bisfenol-A/4,4 y Diaminodifenilmetano DDM.

El método presentado en esta tesis se comparó con el reportado por Barton [12].

Este sistema es una resina epóxica y los datos son reportados por J.M. Barton [12]. Primero se expondrá de una manera breve el método utilizado para el cálculo de la energía de activación. Los datos experimentales se exponen en la Tabla VII.

TABLA VII. Datos reportados por Barton. La energía de activación se calcula despejando de la ec. 2.32.

α	T_{20} K	T_{10} K	$\dot{\alpha}_{20} \times 10^2$ min^{-1}	$\dot{\alpha}_{10} \times 10^2$ min^{-1}	E kcal/mol
0.1	441.16	423.16	17.0	8.1	15.29
0.2	452.16	432.66	28.4	15.7	11.82
0.3	458.16	438.16	41.6	23.2	11.66
0.4	462.16	442.16	51.0	28.8	11.62
0.5	465.66	445.16	54	30.9	11.23
0.6	469.16	448.66	51.4	28.7	11.90
0.7	473.66	452.66	42.6	23.1	12.12
0.8	479.66	463.16	28.4	15.5	16.22
0.9	489.66	467.66	13.6	7.9	11.25

Barton utilizó el método de igualación de conversiones, o sea la

ecuación:

$$\ln \left(\frac{\dot{\alpha}_1}{\dot{\alpha}_2} \right) = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.7)$$

Para determinar la energía de activación, Barton despejó "E" de la ec. 4.7 y calculó cada una de las "E" para cada punto, dadas en la Tabla VII. El tomó el promedio de todas estas "E" dado por:

$E = 12,430 \text{ cal/gmol}$. Para poder aplicar el método propuesto en este trabajo que es igualar las $\frac{d\alpha}{dt}$, ec. 4.5 $\ln \left(\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1} \right) = -\frac{E}{nR} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, se grafican los datos experimentales de Barton, $\frac{d\alpha}{dt}$ tanto de 10 como 20 grados por minuto, se delinea la curva y finalmente se toman la $\frac{d\alpha}{dt}$ para encontrar las dos temperaturas que a su vez determinan las conversiones para aplicarles la ec. 4.5. La gráfica de la ec. 4.5 se muestra en la Fig. 31, de esta gráfica se mide la pendiente y se calcula la energía de activación dando: $E = 37,000 \text{ cal/gmol}$. Este valor es diferente al obtenido por Barton. Para encontrar la razón de esta diferencia se graficaron los datos según la ec. 4.3, esta gráfica se presenta en la Fig. 32. De la gráfica se observa que los puntos mas o menos se alinean, pero no en una línea que pasa por el origen que es lo que Barton supone. Al despejar "E" de la ecuación se está suponiendo que la ordenada al origen es cero, mientras que los datos experimentales indican una ordenada al origen diferente de cero, esto se debe a que la ley de Arrhenius es aplicable a una reacción elemental y, en este caso, Barton tiene una reacción compleja.

Para corroborar este cálculo se aplicó el método de Hager [14], Fig. 33 suponiendo varios órdenes de reacción, obteniendo la mejor recta para orden reacción 2, dando una energía de activación de: $E = 41,000 \text{ cal/gmol}$, que se acerca mucho más al valor obtenido por el método de la igualación de las $\frac{d\alpha}{dt}$.

Finalmente, se usaron las energías de activación de ambos métodos para tratar de predecir los datos experimentales. Se elaboró un programa de computación en el cual se introducen los datos experimentales y estos se comparan con los datos obtenidos por el modelo

de Arrhenius, dada la energía de activación y probando para diferentes órdenes de reacción y prefactores de Arrhenius. Las gráficas obtenidas por estos métodos se exponen en la Fig. 34 de donde se ve que la energía encontrada por la igualación de las $\frac{d\alpha}{dt}$ predice los datos experimentales, lo cual no sucede utilizando la energía de activación obtenida por Barton.

4.6 Discusión

La diferencia del método propuesto en este trabajo con respecto a los métodos de Hager y el de Barton es la siguiente: Hager utiliza una sola rampa de calentamiento, de la cual tiene que proponer el orden de reacción, en todos los casos, incluso en su artículo [14], la recta que se obtiene, ver Fig. 10, corresponde a unos cuantos puntos de toda la reacción ya que los demás se salen completamente de la recta. De todos modos es un método que sirve para estimar el orden de reacción, pues es claro cual de todas las curvas se acerca más a una recta, ver Tabla II. El cálculo de la energía de activación en este caso, correspondería únicamente a las energías de activación de la primera parte y parte intermedia, obteniendo un promedio de "E", con esto se quiere decir que en el caso de polimerizaciones las reacciones son muy complejas, en otras palabras, se están llevando a cabo varias reacciones simultáneamente y/o casi simultáneas.

Aunque del modelo se puede calcular el prefactor de Arrhenius como la ordenada al origen, éste tiene un error muy grande, ver tabla II, ya que se calcula gráficamente, extrapolando la recta al origen, pero esta extrapolación es a larga distancia, Fig. 10, por lo que un pequeño error en la pendiente nos da un error grande en el valor de la ordenada al origen por lo cual no es un método confiable para el cálculo de este parámetro.

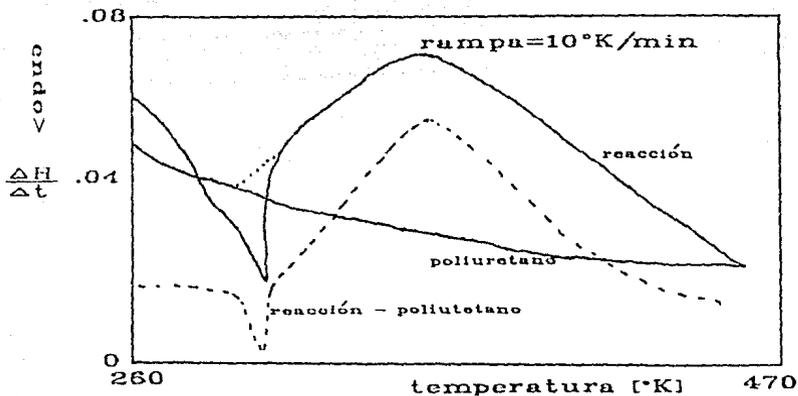
En el caso del método propuesto por Barton, vemos que en

ninguno de los sistemas estudiados los puntos se alinean en una recta como lo predice el modelo, ec. 4.2, Fig. 20, esto se debe a la complejidad de la reacción, pero en el sistema 2,6-TDI con DG en exceso se concidera una reaccion simple y también se obtiene el mismo tipo de gráficas como la mostradas en la Fig. 20.

La razón de este fenómeno se demuestra por el método propuesto en este trabajo, fijando nuestra atención al sistema 2,6-TDI con DG en exceso, que es una reacción simple. En la Fig. 23 se muestran las gráficas del logaritmo de la ec. 4.5, cada gráfica corresponde a una rampa de calentamiento, cada termograma se divide en dos secciones, Fig. 22. Cada sección de las tres rampas se relacionaron usando el logaritmo de la ec. 4.5, y al ser graficados se obtuvieron las rectas de la Fig. 35; en esta figura hay tres rectas que prácticamente se sobreponen, las cuales corresponden a la relación entre las dos secciones complementarias de cada una de las rampas de calentamiento. Las demás rectas corresponden a la relación entre secciones pertenecientes a distintas rampas de calentamiento; es decir, I-a con II-b, I-a con II-b, I-b con II-a, I-b con II-a, II-a con III-b, y II-b con III-a. Estas rectas tienen aproximadamente la misma pendiente que las rectas obtenidas por la relación entre secciones de una misma rampa de calentamiento. Las relaciones entre secciones de distinta rampa, pero ubicadas en el mismo lado (i.e. izquierdo con izquierdo o derecho con derecho) genera puntos que no están alineados, sino que se encuentran colapsados en pequeñas regiones que caen dentro del área donde se distribuyen las demás rectas.

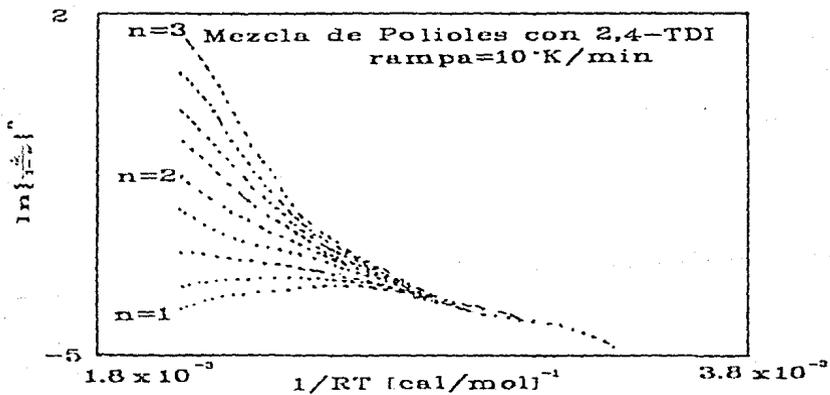
El colapso de los puntos se debe a que la diferencia de los cocientes de las temperaturas, para las secciones Ia con IIa, Ia con IIa, Ib con IIb, Ib con IIIb, IIa con IIa y IIb con IIIb, es muy pequeña en comparación los otros pares de secciones. Esto explica la razón de por qué en el método de Barton, ec. 4.3, no se obtiene una recta, ya que es el equivalente al estar comparando las secciones Ia con IIb, Ia con IIIb, IIa con Ib, IIa con IIIb, IIIa con IIb y IIIa con Ib, Fig. 22,

del método expuesto en este trabajo.



Termograma de mezcla de dioles con 2,4-TDI.

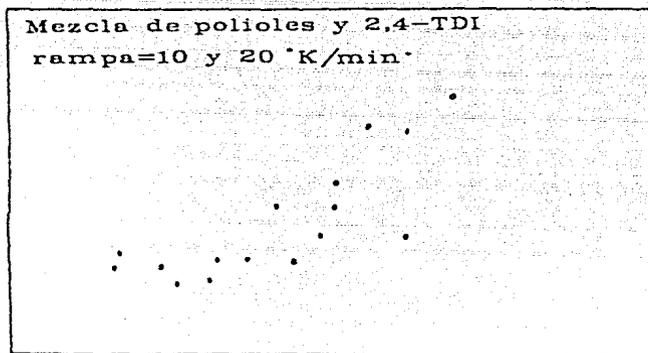
Fig. 9



Gráficas de la ecuación 46 para diferentes ordenes de reacción.

Fig. 10

0.33

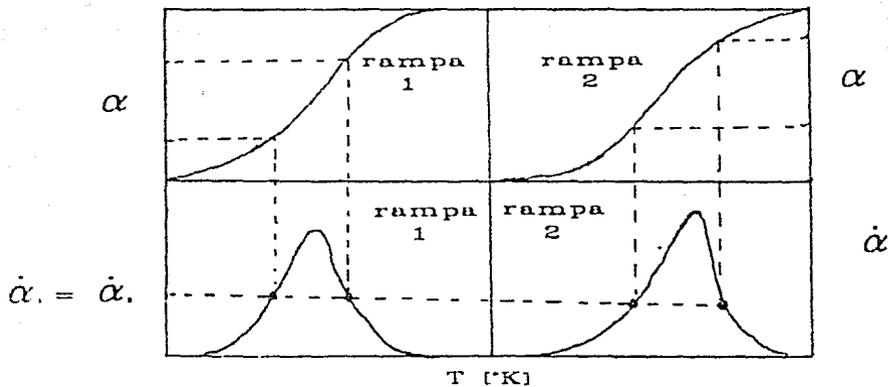


$\ln \left\{ \frac{d\alpha}{dT} \right\}$

$T_2 - T_1$ [°K]

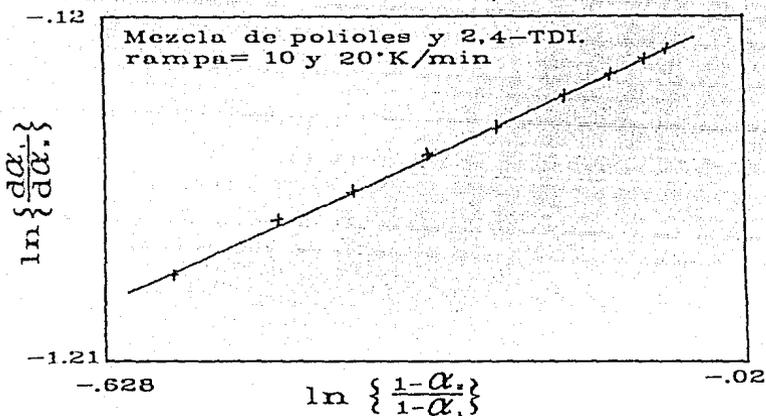
Gráfica de la ecuación 47 tomadas a dos rampas de calentamiento diferentes.

Fig. 11



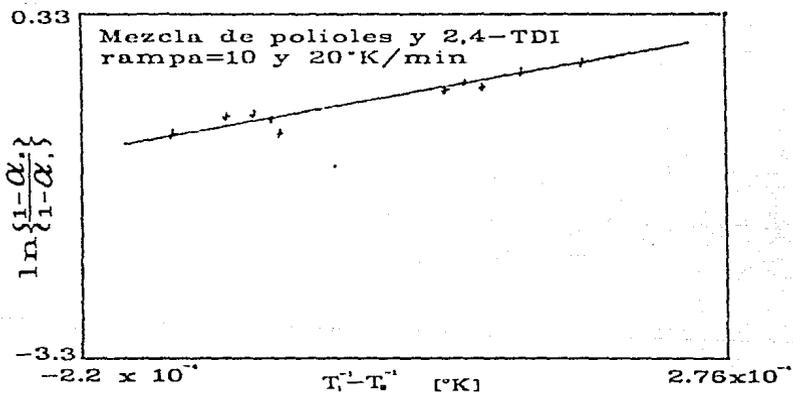
La igualación de las $\dot{\alpha}$ en dos rampas de calentamiento implica cuatro valores para α .

Fig. 12



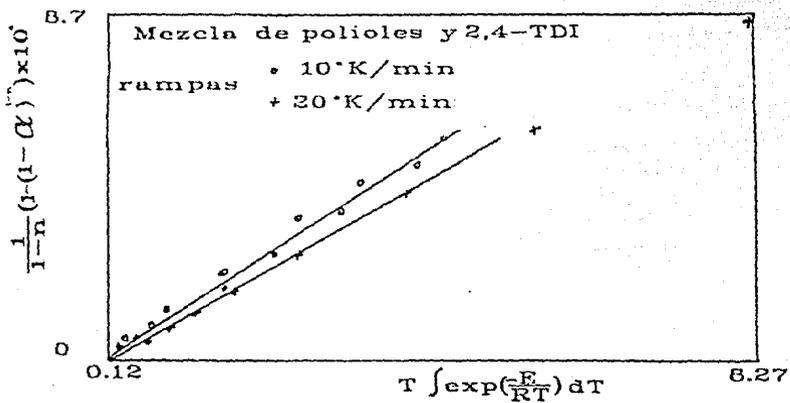
Gráfica de la ecuación 48 tomada a dos rampas de calentamiento diferentes. Obtención del orden de reacción.

Fig. 13



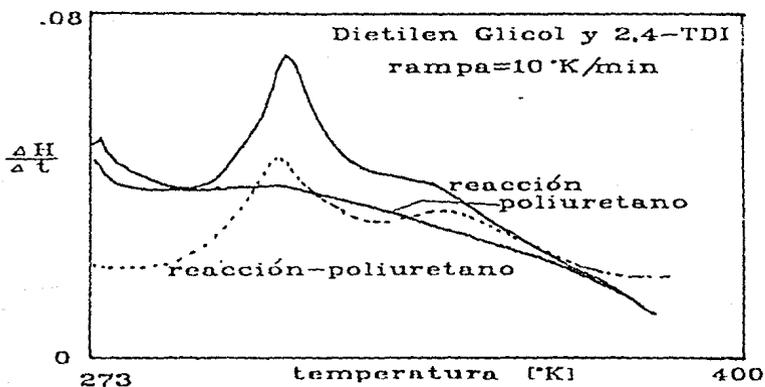
Gráfica de la ecuación 49 tomada a dos rampas de calentamiento diferentes. Obtención de la energía de activación.

Fig. 14



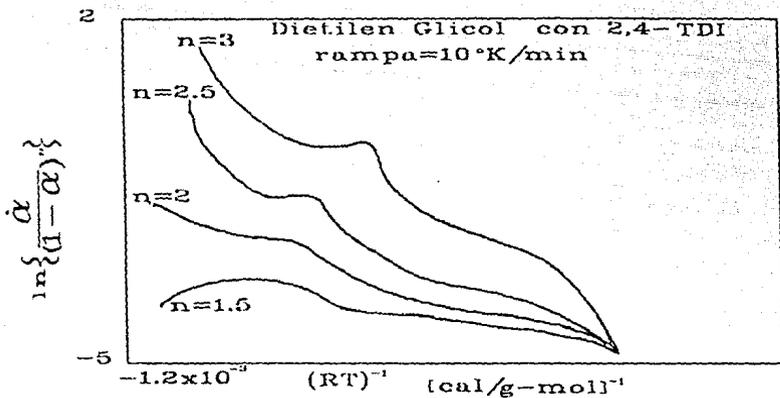
Gráfica de la ecuación 50 para dos rampas de calentamiento. Obtención del prefactor de Arrhenius.

Fig. 15



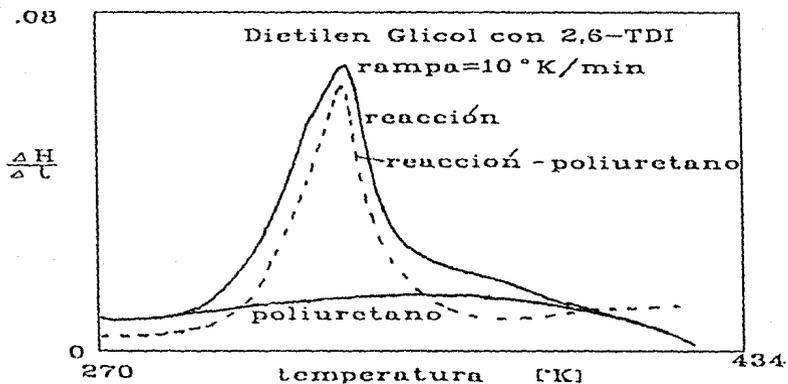
Termograma de la reacción Dietilen Glicol con 2,4-TDI(80:20).

Fig. 16



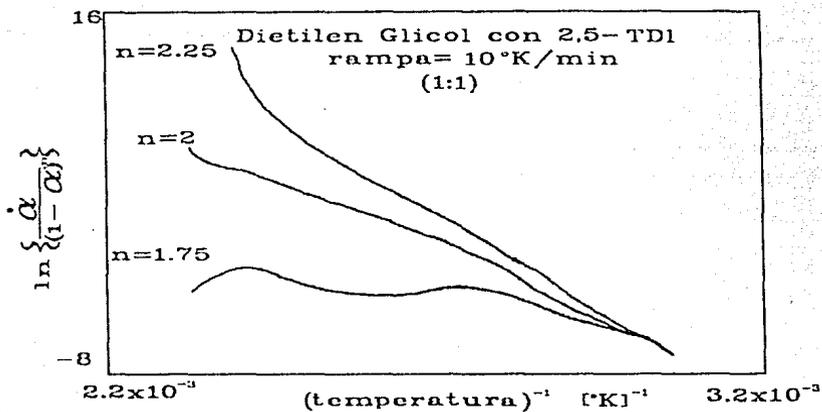
Gráfica de la ecuación 43 para diferentes
ordenes de reacción.

Fig. 17



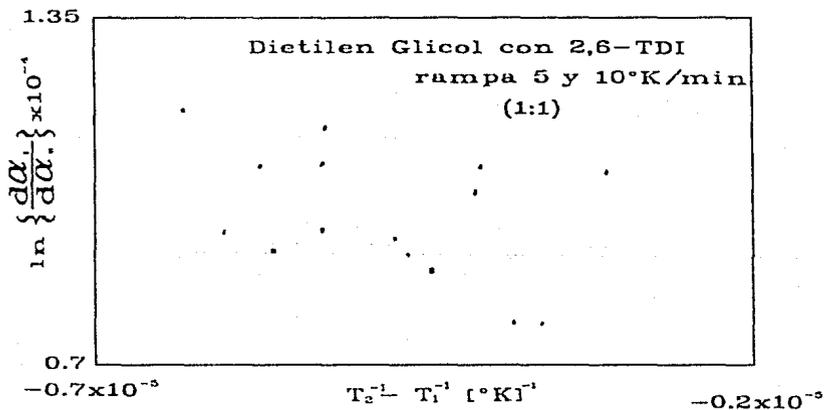
Termograma de la reacción de Dietilen
Glicol con 2,6-TDI.

Fig. 18



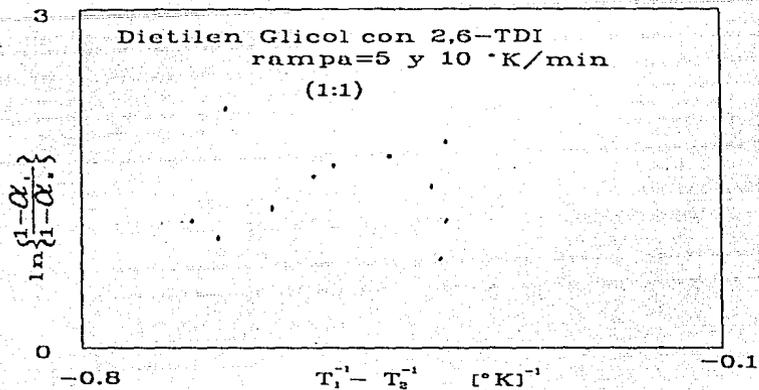
Gráficas de la ecuación 46 para diferentes órdenes de reacción.

Fig. 19



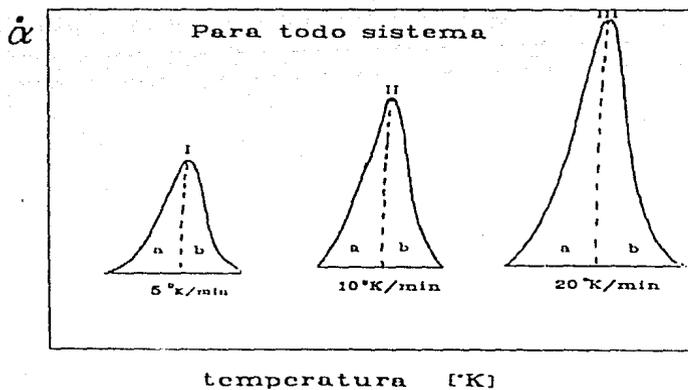
Gráfica de la ecuación 48 para dos rampas de calentamiento.

Fig. 20



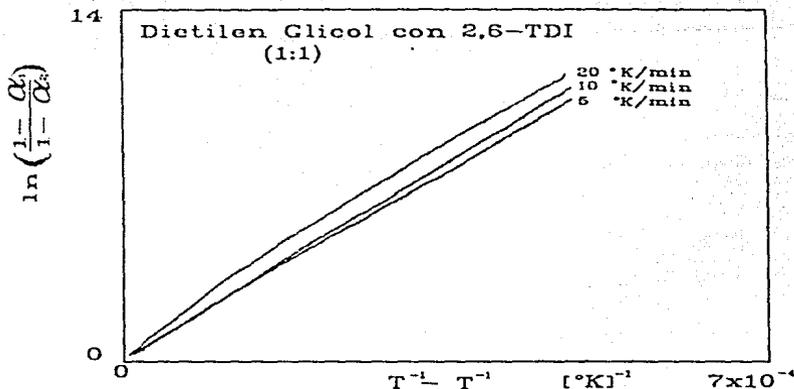
Grafica de la ecuacion 49 para dos rampas de calentamiento.

Fig. 21



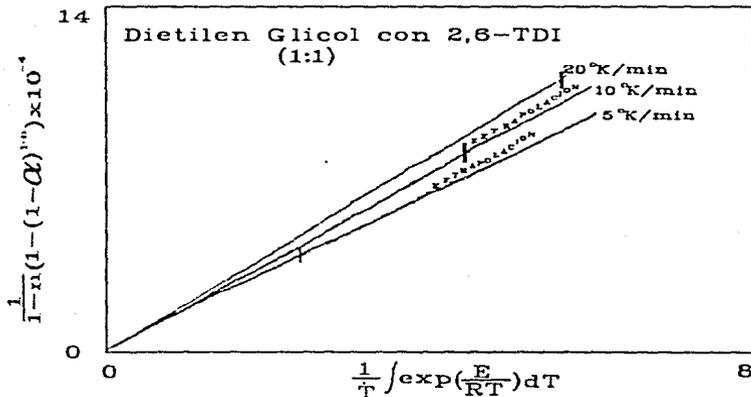
División de los termogramas de las diferentes rampas de calentamiento para ser aplicada la ecuación 49 a cada rampa por separado.

Fig. 22



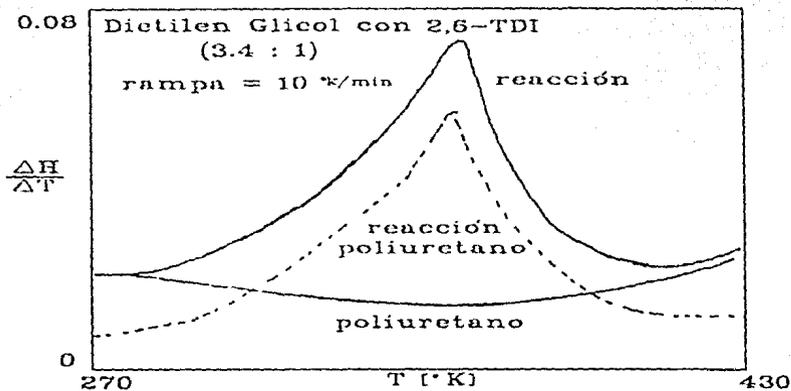
Gráficas de la ecuación 49 relacionando cada rampa con si misma.

Fig. 23



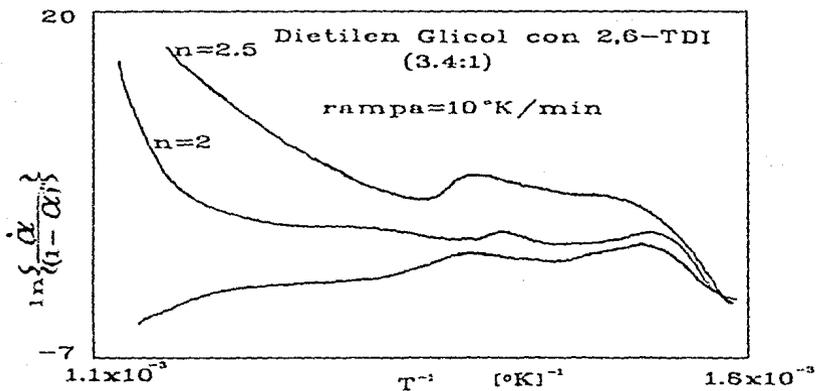
Gráfica de la ecuación 50 para las 3 rampas de calentamiento. Obtención del prefactor de Arrhenius. Tabla IV.

Fig. 24



Termograma de la reacción dietilenglicol mas 2,6-TDI en proporción 3.4 a 1 respectivamente.

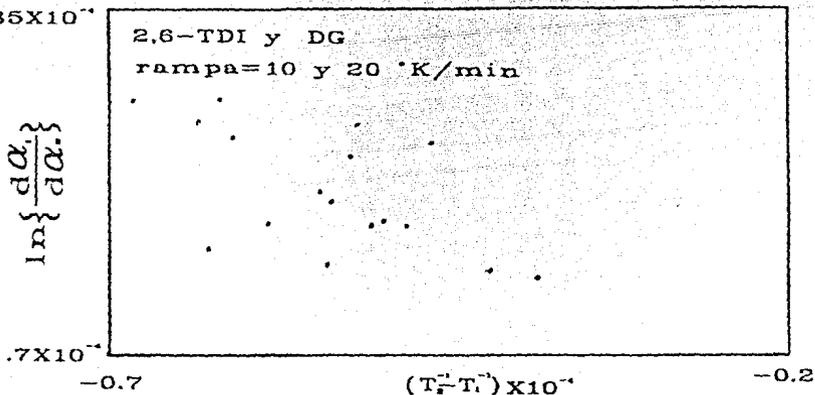
Fig. 25



Gráfica de la ecuación 46 para diferentes ordenes de reacción.

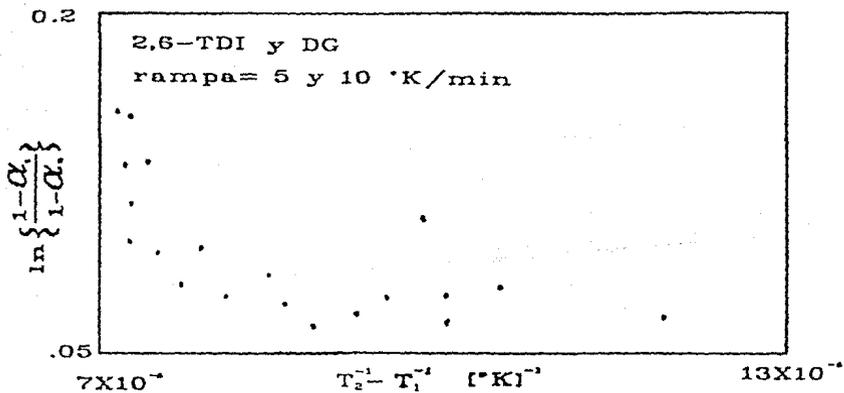
Fig. 26

1.35X10⁻⁴



Gráfica de la ecuación 4.3 para dos rampas de calentamiento.

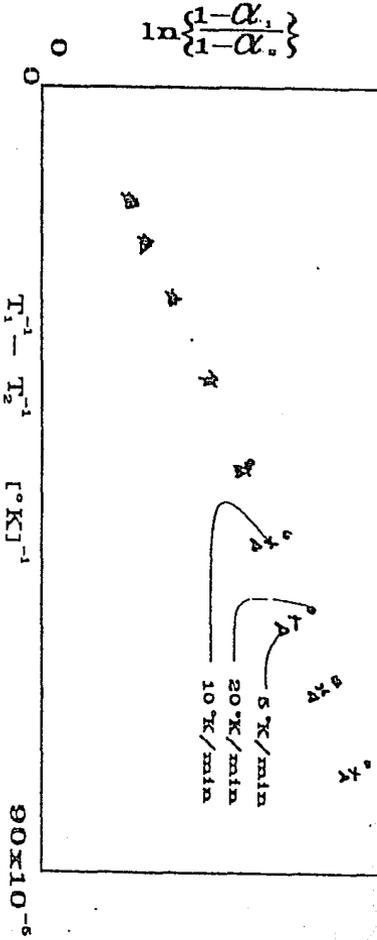
Fig. 27



Gráfica de la ecuación 4.5 para dos rampas de calentamiento.

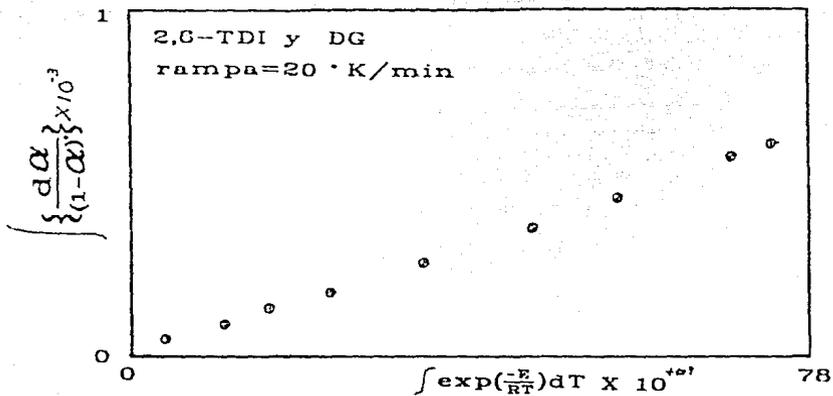
Fig. 28

Dietilen Glicol con 2,6-TDI
(3.4:1)



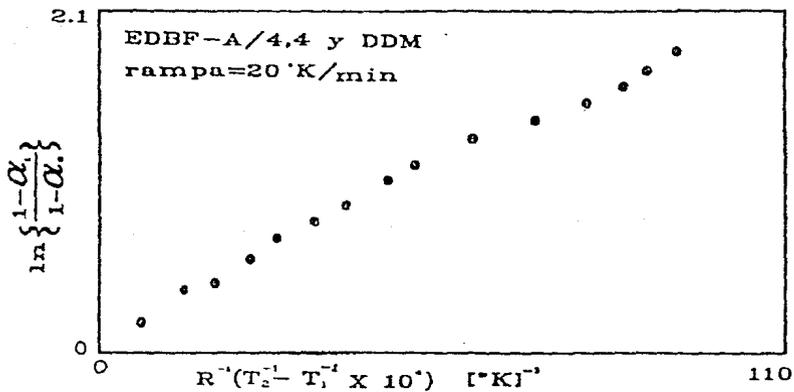
Gráfica de la ecuación 4.5 relacionando cada rampa con si misma.

FIG 29



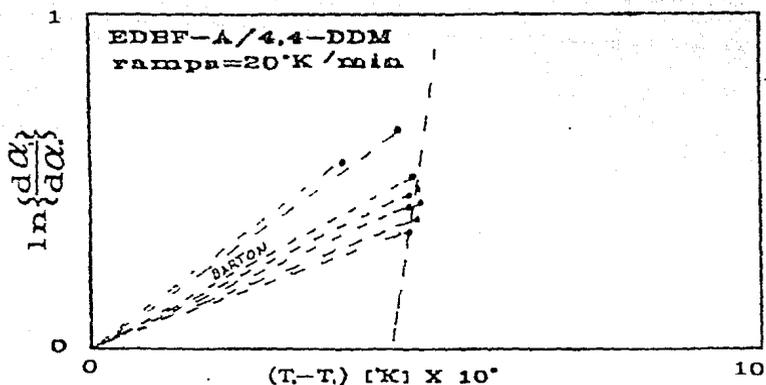
Gráfica para la determinación del prefactor de Arrhenius.

Fig. 30



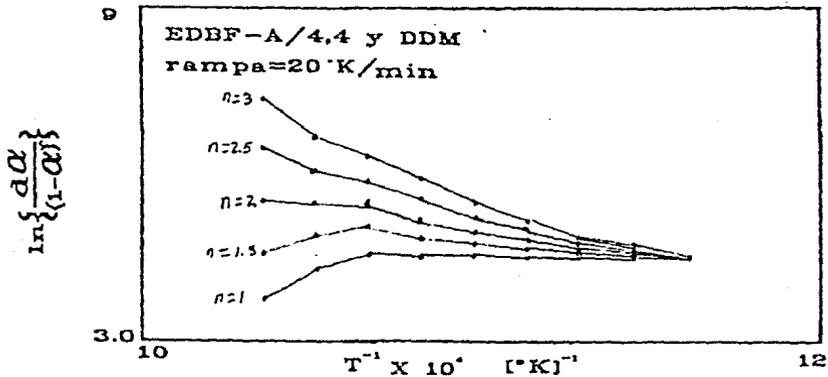
Gráfica para los datos de Barton según la ecuación 4.5

Fig. 31



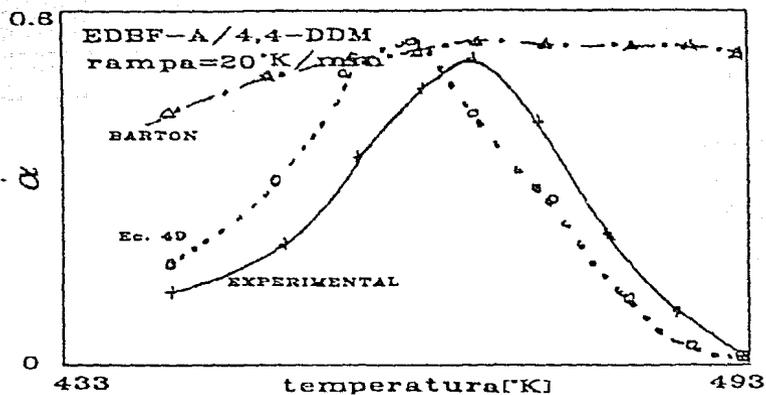
Gráfica de la ecuación 4.3 para los datos de Barton.

Fig. 32



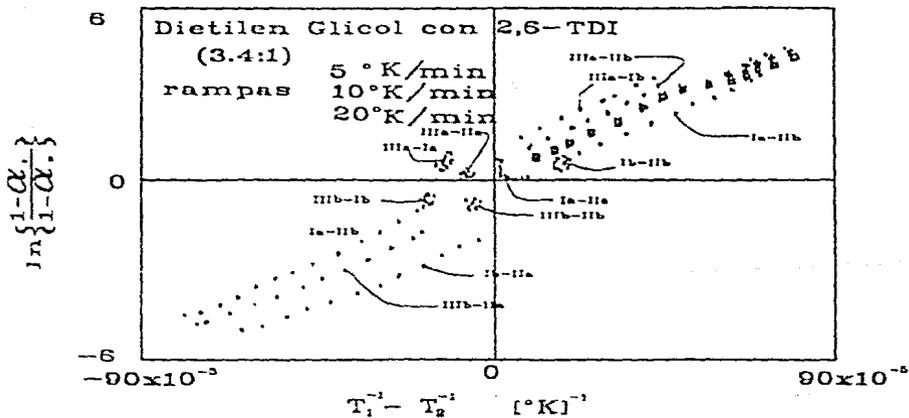
Método de Hager aplicado a los datos de Barton

Fig. 33



Predicciones segun los modelos de Barton
y el propuesto en este trabajo.

Fig. 34



Gráficas de la ecuación tomando todas las
posibilidades entre las 3 rampas. La nomen-
clatura usada es según la Fig. 22.

Fig. 35

Capítulo 5

CONCLUSIONES

De todo este trabajo, podemos concluir cuatro puntos: 1) La técnica propuesta presenta ventajas muy claras con respecto al 1^{er} método, como; a) se mide directamente del termograma las conversiones, tasas de conversión y temperaturas, b) se usan cantidades muy pequeñas, del orden de *mg*, mientras que en el 1^{er} método se usan *g*. El tener menos masa asegura un buen control en la temperatura, c) los cálculos son extremadamente simples debido al inciso a, d) el tiempo del experimento es aproximadamente de dos horas con todos los cálculos, suponiendo que se cuenta únicamente con una calculadora manual y en la otra técnica puede ser hasta de cuatro horas aumentando la probabilidad de un error en las múltiples operaciones que hay que hacer, e) el que se pueda evaluar la energía de activación con mayor exactitud, incluso con el uso de una sola rampa de calentamiento. 2) Esta técnica obtiene los parámetros cinéticos con mayor exactitud, en comparación con las técnicas propuestas por Hager y por Barton. 3) La presente técnica contiene limitaciones en el caso de reacciones espontáneas. Estas limitaciones, también se presentan en las técnicas de Hager y de Barton. 4) Dada la complejidad de las reacciones de polimerización debe definirse claramente si esta técnica puede utilizarse o no.

1) Las ventajas de la técnica propuesta en este trabajo respecto a la técnica adiabática y semiadiabática tiene que ver principalmente con los datos experimentales que se toman en cada una de ellas.

Para el caso adiabático y semiadiabático los datos experimentales tomados son el aumento de la temperatura como una función del tiempo. Como no se tiene un sistema ideal adiabático hay fugas de calor a través del contenedor, por lo que no se puede alcanzar la temperatura adiabática que es fundamental para el cálculo de los parámetros cinéticos. Para solucionar esto se hacen algunas hipótesis sobre la simetría del sistema y sobre la geometría del termopar que detecta la temperatura, además se evalúa el coeficiente global de transmisión de calor del sistema y en base a todo esto se calcula la temperatura adiabática, al tener estos datos se puede encontrar por métodos gráficos los parámetros cinéticos suponiendo el orden de reacción. Mientras que en esta técnica se miden directamente los cambios de calor debido a la reacción de polimerización los cuales expresan como la conversión y tasa de conversión en el tiempo mediante la ec. 3.1, con estos parámetros se escoge el camino que se quiera elegir para el cálculo de los parámetros cinéticos, sin tener que hacer ninguna suposición sobre el sistema, contenedor o detector del mismo.

De lo anteriormente dicho es claro que por el método adiabático y semiadiabático toma mucho tiempo el experimento y por más que se quiera cumplir con las hipótesis sobre el sistema nunca podrán ser las ideales. Por otro lado, la cantidad de muestra requerida es de gramos y el tiempo de evaluación es mayor por la necesidad de calcular otros parámetros antes de encontrar los parámetros cinéticos, mientras que en la técnica por el DSC únicamente se requiere en total del orden de 10 microlitros, aproximadamente 13 miligramos y un tiempo mínimo para el cálculo de los parámetros cinéticos.

2) Tanto en las técnicas usadas por Hager y Barton, como en la expuesta en este trabajo, los datos experimentales son obtenidos por el aparato de DSC. La diferencia reside en la manipulación del modelo matemático, que es el mismo para las tres técnicas. Hager usa una sola rampa de calentamiento de la cual puede obtener gráficas

del tipo de la Fig. 17 usando únicamente la parte central de la gráfica. De la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación y la ordenada al origen es el prefactor de Arrhenius. La extrapolación para obtener la ordenada al origen es a larga distancia, esto quiere decir que una pequeña desviación en la pendiente causa una desviación grande en la ordenada al origen, esta es la razón por la cual se encuentra una gran incertidumbre en los datos obtenidos por esta técnica, ver la tabla II. En el caso de Barton, él utiliza dos rampas de calentamiento, para la obtención de los datos no utiliza métodos gráficos para determinar los parámetros cinéticos, sino despeja el valor de la energía de activación de la ec. 34 y la calcula para cada pareja de datos, obteniendo la energía de activación como el promedio de todas las parejas. El comete un error en el hecho de despejar la energía de activación, ya que esto equivale a tomar el origen como un punto experimental, en principio el modelo matemático así lo predice, pero si se grafican sus puntos experimentales, Fig. 32, se ve que la posible recta no pasa por el origen. En el caso de la técnica propuesta en este trabajo se utiliza la ec. 38 de la cual se tiene que suponer el orden de reacción, pero al hacer la gráfica se obtienen rectas paralelas cuya pendiente es la energía de activación, Fig. 34. La ventaja de esta técnica respecto a la de Barton se puede ver comparando las Figs. 32 y 34. Los puntos acumulados que aparecen en la Fig. 34 son equivalentes a los datos experimentales de Barton, o sea, estos puntos están sobre una recta, pero como las diferencias de los inversos de la temperatura son muy pequeñas los puntos se aglutinan perdiendo la definición de la recta, en el caso de la ec. 2.32 no es posible hacer que las diferencias de los inversos de la temperatura sean mayores, que es lo que se puede hacer con esta técnica propuesta, haciendola más poderosa en el cálculo de los parámetros cinéticos.

3) La limitación más importante en las técnicas por DSC es el hecho que la reacción no debe tener subproductos ya que el calor de reacción detectado sería la suma de la formación del producto y del subproducto y no habría forma de deslindar cada una de las reac-

ciones. Una segunda limitación es que se pueda inhibir la reacción durante el mezclado de los reactivos, de tal forma que se pueda observar la reacción en el DSC desde el principio.

4) Si el número de reacciones simultáneas o casi simultáneas que se llevan a cabo durante la polimerización es grande, como lo es el sistema de mezcla de polioles con 2,4-TDI, la información obtenida con esta técnica, es el valor promedio de los parámetros cinéticos de estas reacciones involucradas; si el número de estas reacciones simultáneas, o casi simultáneas, es pequeño, como en el sistema de Dietilén glicol con 2,4-TDI y Dietilén glicol con 2,6-TDI, el aparato DSC tiene el suficiente poder de resolución, por lo que se observan picos traslapados; si es una sola reacción se observa un pico angosto, como es el sistema de Dietilén glicol con 2,6-TDI en exceso. Como se vió en los capítulos anteriores, se puede concluir; que dependiendo del número de reacciones involucradas, será la técnica de tratamiento de datos que se deba aplicar, recordando que habiendo más de una reacción todos los valores de los parámetros cinéticos que se obtengan serán valores promedio independientemente el camino que se halla elegido para su cálculo.

Capítulo 6

APENDICE A.

6.1 Incertidumbres

El experimento es de tipo aleatorio alrededor de un valor, por lo tanto, para poder obtener un buen resultado se deben realizar varias medidas (el número de medidas depende de la dispersión de los datos, se recomienda un mínimo de 10 medidas).

La propagación de incertidumbres en este trabajo se divide en dos partes. La primera es la reproducibilidad de los datos que se miden directamente de la gráfica que registra la estación de datos de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), Fig. 3. Los datos que se miden directamente [31] en este experimento son las áreas parciales bajo la curva, acotada por la línea base, y las alturas de esta a la curva, a una temperatura T . La técnica que utiliza el software para medir las áreas es por integración utilizando el método de Simpson.

La segunda propagación de incertidumbres se origina en la manipulación algebraica de las áreas parciales y las alturas, cuya incertidumbre debe sumarse a la anterior para obtener el porcentaje de certeza final.

La estación de datos, toma valores discretos (599 valores) tanto para la reacción como para la línea base. Se elabora un programa de

computación para que coincida la señal y la línea base en su origen. La forma de corregir la señal de la fusión, del TDI es trazar una recta como se muestra en la Fig. 3.

El trazado de esta recta nos da un error del 2% respecto al área total. Esta cantidad es relevante, para las primeras áreas parciales que se miden.

La línea punteada de la Fig. 5 se obtiene directamente de la resta aritmética de la señal de la reacción con la línea base.

De los 599 puntos se toman únicamente 27 debido a la capacidad de la estación de datos (adelante se menciona el error introducido por la reducción de datos).

Como se va a trabajar a dos diferentes rampas de calentamiento y en el tratamiento de datos se tomará a temperaturas iguales, es conveniente que las temperaturas de las dos rampas de calentamiento, sean las mismas y varían por comodidad de 10 en 10 grados.

Para realizar lo anterior se hace un ajuste polinomial con los 27 datos. Este ajuste da un error del 1% respecto a los 599 puntos (por lo tanto el haber reducido el número de datos no nos introduce un error significativo). Con este polinomio se hace interpolaciones para obtener los puntos correspondientes a las temperaturas entre 290 y 490 grados Kelvin.

Una vez obtenidos los datos de las corridas se hacen los promedios correspondientes para cada uno de los datos.

La desviación de los datos experimentales respecto a estos promedios nos dirá si es necesario hacer más corridas o por el contrario sólo basta con una, en otras palabras, se verá la reproducibilidad de los datos. Estos promedios nos darán una incertidumbre que sea sumada a la incertidumbre obtenida por la manipulación de los datos.

La información que se obtiene, es a partir de análisis gráfico, en el cual la regresión lineal es el principal método utilizado, dado por las ecuaciones siguientes:

$$y = mx + b \quad (6.1)$$

donde "m" y "b" son la pendiente y ordenada al origen respectivamente de la regresión lineal.

Hay que hacer notar que en el primer caso del capítulo 2 la incertidumbre en la ordenada al origen es grande respecto a la incertidumbre de la pendiente, como ya se dijo, se debe a que la ordenada al origen está a una distancia muy grande respecto a las temperaturas de los puntos que se usaron para hacer la regresión lineal, esto quiere decir que con una pequeña variación en la pendiente se tendrá una variación grande en la ordenada al origen, Fig. 10.

Esta gran diferencia de incertidumbre entre la pendiente y la ordenada al origen es completamente independiente de la técnica experimental que se haya utilizado (la única forma de reducir la incertidumbre en la ordenada al origen es usar otro tratamiento de datos, por ejemplo hacer que este valor de la ordenada al origen aparezca en otro contexto como la pendiente, que es lo que se hizo en este trabajo).

En varios casos, se tiene que despejar el parámetro buscado en función de la pendiente o de la ordenada al origen, en cuyo caso se usa el método de propagación de incertidumbre.

La suma de todas las incertidumbres antes mencionadas nos dá los límites de confianza de nuestro experimento [32].

La fuentes de error pueden ser las siguientes: Peso de la muestra global, posición del portamuestras y posición de la muestra dentro

del portamuestras.

El peso de la muestra global se hace midiendo los volúmenes de cada uno de los componentes, se utiliza una microjeringa con una precisión de 0.1 microlitro. La densidad de los componentes tiene una precisión hasta la tercera cifra decimal, se puede calcular la masa directamente con las misma precisión del volumen. Parte de los componentes se evaporan, esta evaporación es del orden del 2%. Se utilizó termogravimetría, para determinar el porcentaje de evaporación. La proporción de los ingredientes queda dentro de la precisión de la microjeringa. El portamuestras no se mueve cuando se corre la reacción y la línea. Esto nos asegura que la señal no se altera debido a la posición del portamuestras. Entre un experimento y otro si habrá alteración de esta señal, pero esta alteración es la misma para la reacción como para la línea base, y como lo que nos interesa es la resta de estas dos señales, la alteración entre un experimento y otro se cancela.

Bibliografía

- [1] M. Boudart, *Cinética de Procesos Químicos*, Alhambra, Madrid, 1974.
- [2] Z. S. Petrovic, Z. Z. Zavargo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, p4353(1986).
- [3] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **7**, p601(1975).
- [4] De Groot and Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1969.
- [5] L. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*. Ch 5, Addison Wesley, New York, 1959.
- [6] H. B. Callen, *Thermodynamics*. Ch. 3, Wiley Toppan, New York, 1960.
- [7] L. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*. Ch 2, Addison Wesley, New York, 1959.
- [8] E. Broyer and C. W. Macosko, *AIChE Journal*, **22**, p268(1976).
- [9] E. B. Richter and C. W. Makosco, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, p1012(1978).
- [10] J. M. Castro and C. W. Macosko, *Journal of Elastomers & Plastics*, **12**, pp3-7(1976).
- [11] J. M. Castro and C. W. Macosko and S. J. Perry. *Polymer Reports*, **25**, pp82-87(1976).

- [12] J. M. Barton. *Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis*. MD Dekker, New York, 1974.
- [13] N. Casillas y V.M. Gonzalez. Avances en Ingeniería Química , Academia Mexicana de Investigación Química, San Luis Potosi, Mexico, p723(1987).
- [14] S. L. Hager, T. B. MacRury, R. M. Gerkin, and F. E. Critchfield, ACS Polymer Preprints 21(2), p298(1980).
- [15] B. Carroll, *Thermochim. Acta*, 3, p449(1972).
- [16] C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers Ltd., London, p83(1982)
- [17] F. Hernández-Sánchez and H. Vazquez-Torres, en prensa "Journal of Polymer Science", parte "A", 28,(1990)
- [18] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca USA, 1983.
- [19] A. A. Duswalt, *Thermochim. Acta*. 9, p57(1974).
- [20] M. Arnold, G. E. Veress, J. Paulik, and F. Paulik, "Thermal Analysis"; Birkhauser Verlag. Boston, 1, pp69-73(1980).
- [21] H. M. Hauser, J. E. Field, *Thermochimica Acta*, 27, p1(1978).
- [22] M. E. Bailey, V. Kirss, and R. G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.* 48, p794(1956).
- [23] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29, p1702(1957).
- [24] E. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57, p217(1956).
- [25] J. M. Barton, *Advances in Polymer Science.* 72, pp111-154(1985)
- [26] J. M. Barton, *British Polymer Journal.* 18, No. 1, p44(1985).
- [27] J. M. Barton, *British Polymer Journal.* 18, No. 2, p47(1985).
- [28] J. M. Barton, *British Polymer Journal.* 18, No. 3, p196(1985).
- [29] J. T. Leen Deij, *Anal Chem. Acta*, 71, p337(1983).

- [30] E. Koch, *Non-Isothermal Reaction Analysis*. Academic Press, London, 1977.
- [31] D.C. Baird, *Experimentation*, Cap. 5, Pertice All, Canada, 1971.
- [32] D.C. Baird, *Experimentation*, Cap. 3, Pertice All, Canada, 1971.
- [33] T.R. Cuadrado, J. Borrajo and R.J.J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, p485,(1983).
- [34] H. Ng and I. Manas-Zloczower, *Polymer Engineering and Science*, **29**, No 16, p1097(1989).
- [35] Chang Dae Han and Dai-Soo Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, **33**, pp2859-2876(1987).
- [36] Paul F. Brunis; *Polyurethane Technology*, Interscience Publishers, New York, 1976.
- [37] C. D. Doyle, *Journal of Applied Polymer Science*, **5**, No 15, pp285-292(1961).
- [38] C. D. Doyle, *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, No 24, pp639-642(c1962).