

Estudio cinético de la síntesis del poliuretano producido a partir de aceite de ricino mediante calorimetría diferencial de barrido

Kinetic study of polyurethane synthesis produced from castor oil using Differential Scanning Calorimetry

Luis Enrique Fuentes^{1,2*}; Silvia Stella Ramírez¹; Angélica Liliana Coconubo¹; Álvaro Ramírez¹

¹Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

²Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), Sede UIS Guatiguara, Piedecuesta, Colombia.
*lef74@hotmail.com

Fecha Recepción: 10 de diciembre de 2012
Fecha Aceptación: 05 de abril de 2013

Resumen

En el presente artículo se presenta un estudio de la cinética de formación del poliuretano producido a partir de aceite de ricino e isoforona diisocianato. La velocidad de reacción fue monitoreada por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se evaluaron comparativamente tres modelos de reacción con sus correspondientes ecuaciones de velocidad de reacción para representar el comportamiento de los datos experimentales. El modelo de orden n y el modelo de autocatálisis fueron descartados por inconsistencias con las bases de la ecuación de Arrhenius y por bajo índice de correlación de datos. Se propone un modelo de reacción que considera los efectos químicos y físicos (difusión) presentes en la reacción de un monómero poli funcional como es el caso objeto del presente estudio. Este modelo permite un buen ajuste de los datos experimentales de velocidad de reacción. Se aplicaron métodos de isoconversión y regresión no lineal para el cálculo de los parámetros cinéticos. Se realizó un análisis comparativo de la magnitud de las resistencias y se encontró que la difusión es la mayor resistencia a la reacción en casi todo el intervalo de conversión.

Palabras clave: cinética, poliuretano, aceite de ricino, resistencia por difusión, resistencia química, DSC.

Abstract

This paper presents a study of the kinetics of polyurethane formation produced from castor oil and isophorone diisocyanate. The reaction rate was monitored by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC). Three reaction models with their respective reaction rates were evaluated by comparison in representing experimental data of reaction rate. The model of order n and the auto catalytic were discharged for inconsistency with the bases of Arrhenius equation and for poor correlation with experimental data. A reaction model is proposed considering two resistances to reaction due to chemical and physical effects (diffusion) present in the polymerization of a poly functional monomer as in the case under study. This model faithfully represents the experimental data of reaction rate. Iso-conversion and nonlinear regression techniques were applied to calculate the kinetic parameters. A comparative analysis of the magnitude of the resistances allowed finding that diffusion is the major resistance during most of the conversion interval.

Keywords: kinetics, polyurethane, castor oil, diffusion resistance, chemical resistance, DSC.

Introducción

La determinación de una ecuación cinética mediante seguimiento de la reacción por calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una opción atractiva por la facilidad y reproducibilidad de la prueba. Los termogramas resultantes pueden mostrar características complejas tales como uno o varios picos que difieren por los tamaños relativos, apariencia, temperaturas de inicio y terminación, área específica bajo la curva, efecto de las variables de operación sobre cada una de esas características, y otras particularidades de cuya interpretación es eventualmente posible deducir un modelo de reacciones del caso en estudio, susceptible de validación con los datos experimentales obtenidos.

El seguimiento de la reacción y la determinación de una ecuación cinética es un insumo necesario para el desarrollo de la ingeniería de procesos de polimerización. Las características estructurales y morfológicas de un polímero dependen en primer lugar de la composición de la masa reaccionante; pero estas características también dependen de las condiciones de síntesis. El manejo de la estructura y propiedades del material desde las condiciones de producción requiere del conocimiento de la cinética de polimerización; en particular, de un modelo de reacción y una ecuación de velocidad de reacción.

El poliuretano en estudio es el resultado de la reacción de los grupos $-OH$ del aceite de ricino e isoforona diisocianato que aporta los grupos $-NCO$. El grupo característico del polímero es el uretano. Por la naturaleza polifuncional del aceite de ricino, se producen reacciones de entrecruzamiento y ramificaciones.

El aceite de ricino puro, o modificado para obtener una mayor índice de hidroxilo, ha sido extensamente utilizado como materia prima para producir diversos materiales como poliuretanos, elastómeros y redes interpenetradas de polímeros [1-4]. Algunos estudios se han enfocado en la cinética de reacción [5-11].

El modelo de velocidad de reacción más sencillo es el de orden n y velocidad específica tipo Arrhenius que ha sido ampliamente reportado en la literatura [5,8,9]. El ajuste de los datos experimentales a este modelo conduce a estimar valores de energía de activación [5], o valores del orden de reacción [9], que aumentan con la conversión. Estos resultados se justifican considerando que hay un efecto de difusión que influye sobre la velocidad

de reacción y que se debe a la creciente viscosidad de la masa reaccionante que a su vez se explica por el aumento de tamaño de las moléculas y por la complejidad del sistema en el que hay cadenas reticuladas y ramificaciones. El efecto de los fenómenos de difusión sobre la velocidad de reacción ha sido reportado no sólo para el caso de reacciones de síntesis de poliuretanos, sino también en otros sistemas como la síntesis de resinas epóxicas [12,13].

Se ha reportado que el grupo uretano es un catalizador de la reacción de polimerización [5], y en consecuencia se han formulado modelos de autocatálisis de la reacción de síntesis de poliuretanos [10,11]. Dimier *et al.* [10] reporta un estudio de la cinética por calorimetría diferencial y de viscosidad de la masa reaccionante por espectrometría mecánica en el que se demuestra que existen fenómenos de difusión que generan una aparente dependencia tanto de la energía de activación como de la viscosidad en función de la conversión. Los datos cinéticos fueron ajustados a un modelo de autocatálisis que supone la ocurrencia de tres reacciones independientes y en paralelo. Las velocidades de las reacciones supuestas fueron sumadas con un factor de peso ajustado para cada reacción. Los resultados de viscosidad fueron ajustados a una función creciente de conversión. No se especifican las tres reacciones independientes.

En resumen, en la determinación de ecuaciones de velocidad de reacción reportadas en la literatura revisada [5-13], tanto en el modelo de orden n como en el de autocatálisis, se reconoce la existencia del fenómeno de difusión pero no se incluye en el modelo cinético, a pesar de las inconsistencias que se generan con el modelo propuesto en cuanto a la variación de la energía de activación o el orden de la reacción a medida que aumenta la conversión.

El objetivo de este trabajo es determinar la velocidad de reacción de aceite de ricino e isoforona para producir poliuretano (PUAC), haciendo seguimiento de la reacción mediante calorimetría diferencial de barrido. Se confrontan los datos experimentales con ecuaciones basadas en el modelo de reacción de orden n , velocidad específica tipo Arrhenius y el modelo de autocatálisis. Se encontró que no hay buen ajuste entre estos modelos y los datos experimentales. Como alternativa, en este trabajo se presenta un modelo de velocidad de reacción que incluye el efecto de difusión. Se utilizaron técnicas de

isoconversión [5,14,15] y de regresión no lineal por Levenberg-Marquardt [16] para el cálculo de los parámetros cinéticos. Adicionalmente se realiza un análisis del comportamiento de cada uno de los parámetros obtenidos a través del modelo de resistencias propuesto.

La estrategia de investigación consistió en proponer un modelo de reacción, derivar una ecuación cinética acorde con el modelo y validar la propuesta con los datos experimentales disponibles.

Metodología

Síntesis

Se utilizaron como monómeros, aceite de ricino grado USP (AR, número hidroxil 160mg KOH/g, suministrado por Laboratorios Leon S. A., Colombia.) e Isoforona diisocianato (IPDI, al 99%, Aldrich). Se prepararon muestras en cápsulas de aluminio herméticas con peso de 10 a 20mg, de composición equimolar NCO/OH = 1.

Polimerización monitoreada por DSC

Las pruebas de polimerización se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento: 5, 10, 15 y 25°C/min, en el intervalo de temperatura de -10 a 300°C, en un calorímetro diferencial de barrido DSC-Q 10 TA Instrument, (DSC) con equipo de enfriamiento ("DSC Refrigerated Cooling System, TA-Instruments"). Durante las pruebas se mantuvo flujo de nitrógeno a razón de 50ml/min.

Análisis de los termogramas

El termograma que se obtiene de cada ensayo de polimerización en el calorímetro diferencial es una curva temperatura, flujo de calor, (T, \dot{q}) , como la mostrada en la Figura 1.

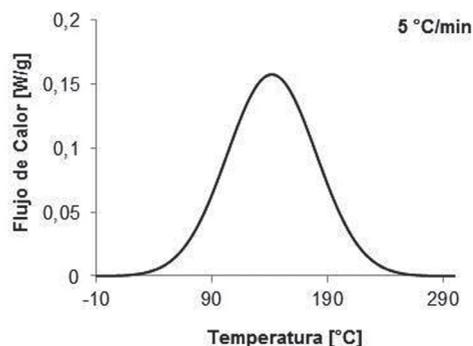


Figura 1. Termograma obtenido en pruebas de DSC de la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5°C/min.

La temperatura está directamente relacionada con el tiempo de reacción: la temperatura en un momento dado es igual a la temperatura en el tiempo cero, o temperatura inicial (-10°C), más el producto de la velocidad de cambio de la temperatura por el tiempo transcurrido de reacción:

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

A partir de cada curva (T, q) se puede construir una curva tiempo, flujo de calor (T, q) como se muestra en la Figura 2. El área bajo la curva representa calor liberado, que corresponde a la reacción de toda la muestra si se considera todo el pico de reacción (Figura 2a), o al calor liberado por la fracción que ha reaccionado si se considera una parte de la superficie del pico (Figura 2b).

Conocido el peso molecular del monómero, M_A se calcula el calor de reacción.

$$\Delta H = Q \cdot M_A [=] \frac{J}{molA} \quad (2)$$

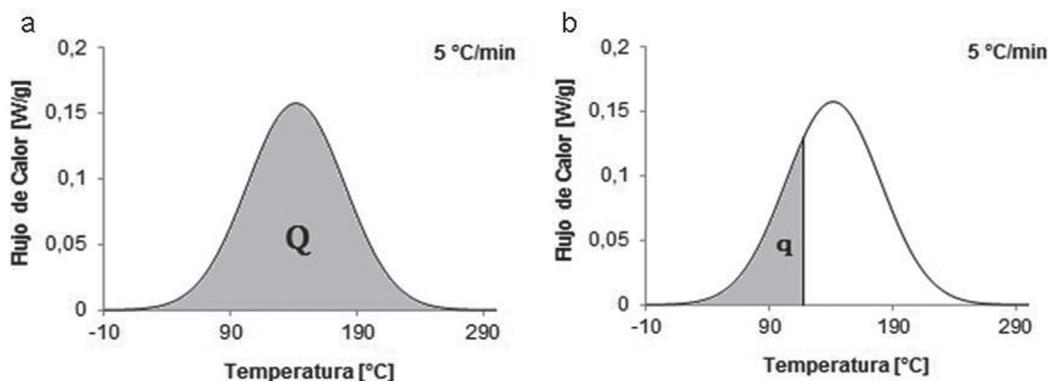


Figura 2. Termogramas de DSC de la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5°C/min. a: Calor total liberado durante la reacción; b: Calor liberado por una fracción de reacción.

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

$$X_A = \frac{q}{Q} = \frac{q \cdot M_A}{\Delta H} \quad (3)$$

Con los datos de tiempo y conversión se puede calcular la velocidad de cambio de conversión para cada tiempo de reacción. De esta manera, a partir de los datos del termograma se obtiene el vector: $[t, T, X_A, dX_A/dt]$ que contiene los datos necesarios para hacer un análisis de la velocidad de reacción.

Modelo cinético

El siguiente paso es proponer un modelo cinético y expresar la correspondiente ecuación de velocidad de reacción. En general, se trata de una función de dos variables, conversión y temperatura:

$$r_A = k(T)f(X_A) \quad (4)$$

La ecuación de simulación del proceso se obtiene a partir de la ecuación de diseño del reactor, que en este caso es discontinuo:

$$-r_A V = \frac{dN_A}{dt}; \quad -r_A = \frac{dC_A}{dt}; \quad r_A = C_{Ao} \frac{dX_A}{dt} \quad (5)$$

Remplazando la velocidad de reacción:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{1}{C_{Ao}} k(T)f(X_A) \quad (6)$$

La Ecuación 6, de dos variables independientes, se puede convertir en una ecuación de una sola variable, haciendo uso del método de isoconversión [5,14,15]. En este caso, se trataron los datos experimentales a diferentes velocidades de calentamiento, y a un valor fijo de conversión, (isoconversión), $X_A = X_{Af}$. El proceso se repitió para varios valores de isoconversión.

$$\left(\frac{dX_A}{dt} \right)_{X_{Af}} = k(T) f(1 - X_{Af}) = Bk(T) \quad (7)$$

Los parámetros del modelo cinético que se esté evaluando se calculan remplazando los datos experimentales en las Ecuaciones 6 y 7. La

correlación de datos experimentales con estas ecuaciones es una medida de la validez del modelo propuesto.

Con fines didácticos que permiten ilustrar las falencias de otros modelos cinéticos utilizados en la literatura en este tipo de reacciones [5-11], y adicionalmente, con el fin de aprovechar las aproximaciones iniciales de algunos parámetros cinéticos calculados, dos modelos cinéticos típicos fueron evaluados: modelo cinético de orden n y el modelo cinético auto-catalítico. La exactitud de estos modelos al representar los datos experimentales de velocidad de reacción fue comparada con la exactitud calculada al utilizar el modelo propuesto que considera los efectos causados por fenómenos de difusión.

El modelo cinético más sencillo y conocido es el de orden n y velocidad específica que sigue la ecuación de Arrhenius [5,8,9]:

$$r = k C_{Ao}^n (1 - X_A)^n \quad (8)$$

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

Aplicando la ecuación de velocidad de reacción a la ecuación de diseño, se obtiene:

$$\frac{dX_A}{dt} = k C_{Ao}^{n-1} (1 - X_A)^n \quad (10)$$

Para el valor de isoconversión:

$$\left(\frac{dX_A}{dt} \right)_{X_{Af}} = k C_{Ao}^{n-1} (1 - X_{Af})^n \quad (11)$$

La función de conversión es constante,

$$C_{Ao}^{n-1} (1 - X_{Af})^n = \text{constante} = B \quad (12)$$

Remplazando:

$$\left(\frac{dX_A}{dt} \right)_{X_{Af}} = k C_{Ao}^{n-1} (1 - X_{Af})^n = kB = AB e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (13)$$

Tomando logaritmos,

$$\ln \left(\frac{dX_A}{dt} \right)_{X_{Af}} = \ln(AB) - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

De acuerdo con el modelo supuesto de velocidad de reacción, esta ecuación corresponde a una

línea recta de pendiente $-E_a/R$ de la cual se puede calcular la energía de activación.

$$B' = C_{Ao}^{n+m-1} (1 - X_A)^n X_A^m \quad (18)$$

El segundo modelo analizado ha sido reportado en la literatura como modelo autocatalítico [10,11]:

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = kC_{Ao}^{n-1} (1 - X_{Af})^n = kB' = AB'e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (19)$$

$$r_A = kC_A^n C_p^m \quad (15)$$

Tomando logaritmos,

$$r_A = kC_{Ao}^{n+m} (1 - X_A)^n X_A^m \quad (16)$$

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = \ln(AB') - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

Remplazando en la ecuación de balance molar:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{Ao}^{n+m-1} (1 - X_A)^n X_A^m \quad (17)$$

Obsérvese que al aplicar isoconversión, se obtiene:

Resultados y Discusión

En la Figura 3 se muestran los termogramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento.

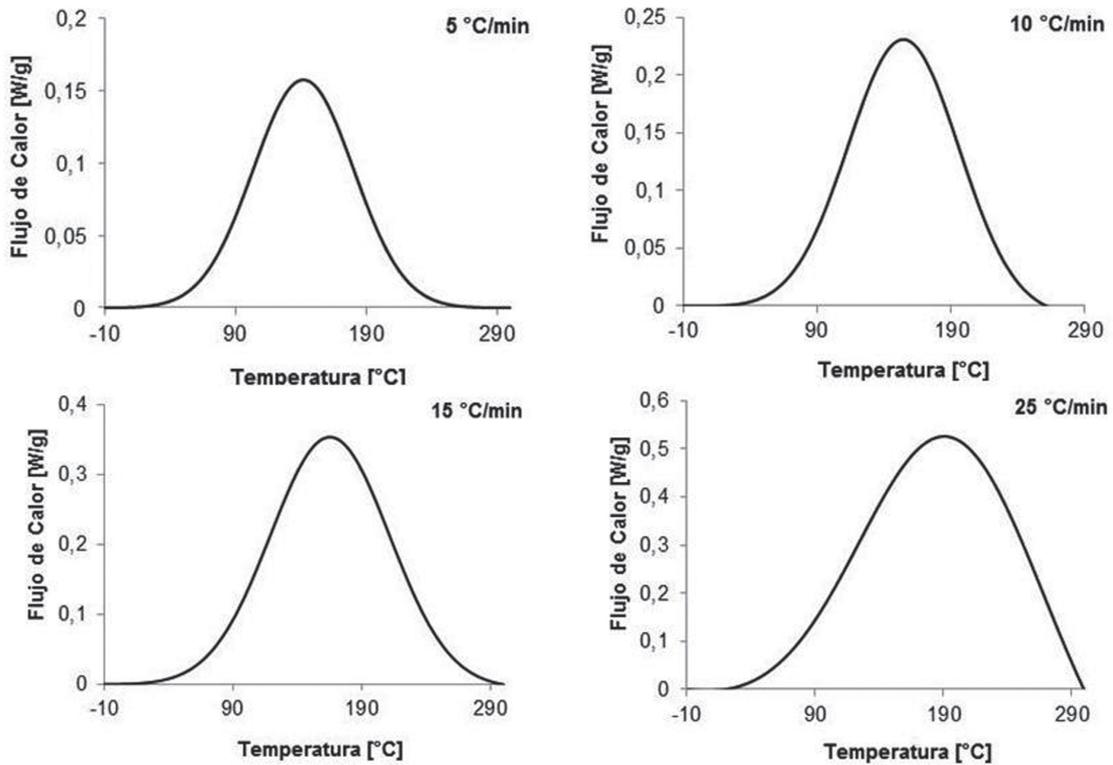


Figura 3. Termogramas obtenidos en pruebas DSC de la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5, 10, 15 y 25°C/min.

El análisis de estos termogramas permitió la obtención del vector $[t, X_A, dX_A/dt, T]$ y a partir de este, se graficó la curva $[T, dX_A/dt]$,

Figura 4, correspondiente a cada velocidad de calentamiento:

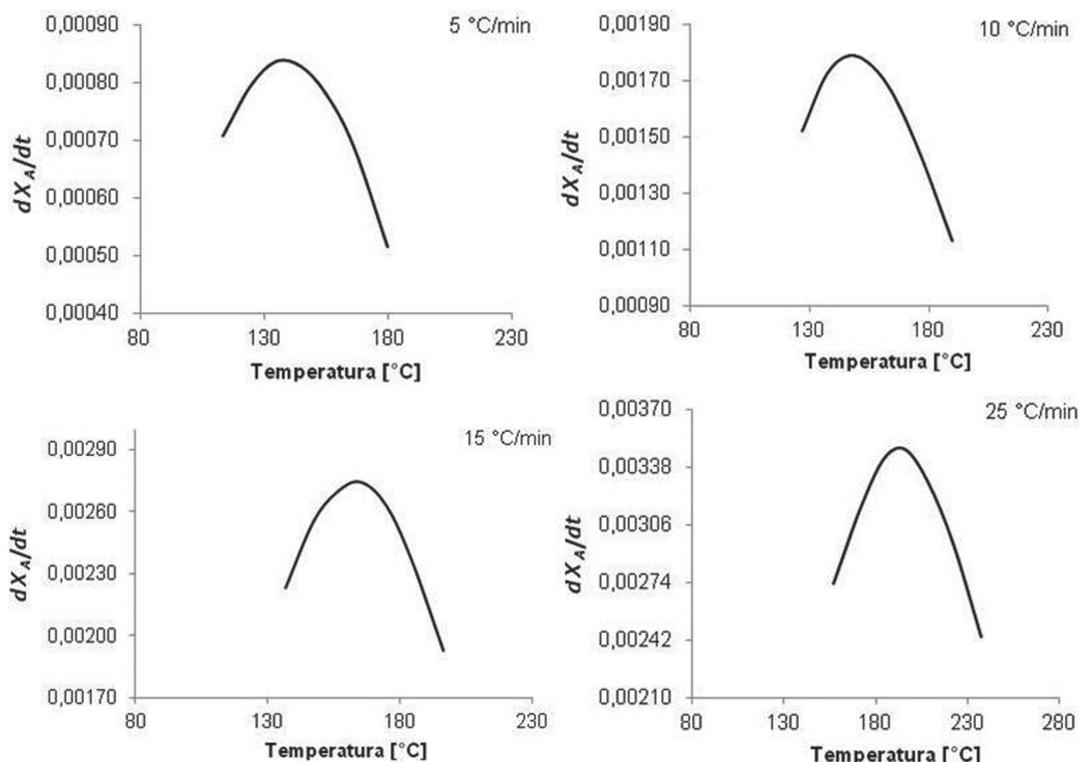


Figura 4. Gráficas de velocidad de cambio de conversión a diferentes temperaturas en la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5, 10, 15 y 25 °C/min.

Al remplazar los datos experimentales obtenidos del análisis de los termogramas (Figuras 3 y 4) en la Ecuación 14, se encontró que, el valor de la energía de activación calculada dependía de la conversión como se muestra en la Figura 5. Debe notarse que a cada conversión corresponde una temperatura en el vector $[t, X_A, dX_A/dt, T]$. En consecuencia, se puede afirmar que el valor de la energía de activación calculada resulta dependiente de la temperatura.

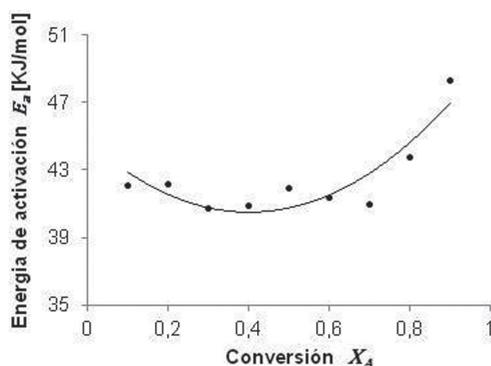


Figura 5. Energía de activación calculada a diferentes valores de isoconversión de acuerdo con el modelo de reacción de orden n y resistencia única tipo Arrhenius.

La variación observada de energía de activación con conversión no es muy significativa numéricamente (menor a 10% en el intervalo de conversión de 0,2 a 0,8), pero no es al azar sino que marca una tendencia decreciente en la zona de bajas conversiones (conversiones menores a 0,4), lo cual fue explicado por Rodríguez [5] como la catálisis de la reacción causada por los grupos uretanos formados, y creciente en la zona de altas conversiones (conversiones superiores a 0,4), zona donde los fenómenos de difusión empiezan a ser importantes.

La dependencia de la energía de activación con respecto a la conversión contradice las bases de la ecuación de Arrhenius, la energía de activación es una barrera energética que no depende de la conversión ni de la temperatura sino de cada reacción en particular. Sin embargo, se intentó tomar un valor fijo de energía de activación para cada pico (promedio y valores alrededor del promedio) y se recalcularon los parámetros de la Ecuación 9 los cuales son reportados en la Tabla 1. El resultado fue un pobre ajuste (factores de correlación menores que 0,5) de los datos experimentales a la ecuación de velocidad

de reacción. La Figura 6 permite comparar los resultados experimentales y las predicciones del modelo. Con base en todo lo anterior, se consideró que el modelo propuesto no era adecuado. Estos resultados estuvieron acorde con los obtenidos por Rodríguez [5]. Este autor plantea que las discrepancias observadas son debido a la complejidad de los fenómenos presentes en la polimerización y que no son consideradas en la simplicidad del modelo de orden n.

Tabla 1. Parámetros cinéticos calculados para el modelo de orden n y ajuste del modelo (R^2) a cada velocidad de calentamiento.

| °C/min | A | E_a [J/mol] | n | R^2 |
|--------|------|---------------|-----|-------|
| 5 | 5,2 | 40000 | 1,5 | 0,97 |
| 10 | 8,05 | 40000 | 1,5 | 0,92 |
| 15 | 9,75 | 40000 | 1,5 | -0,13 |
| 25 | 6.12 | 40000 | 1,5 | 0,72 |

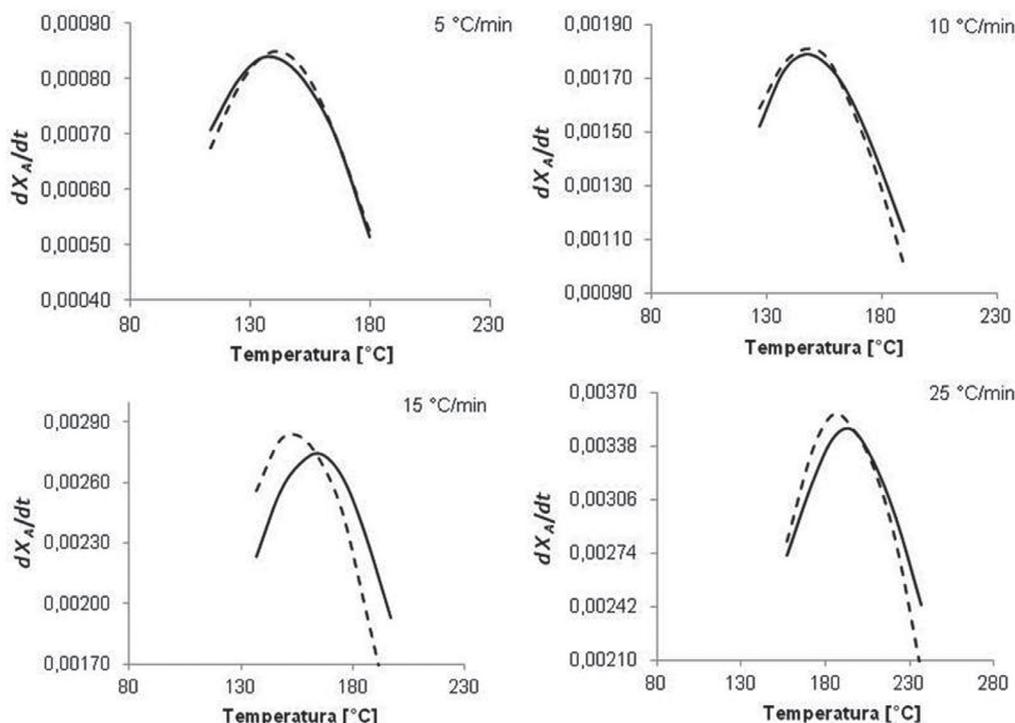


Figura 6. Comparación de la velocidad de cambio de la conversión con la temperatura, para la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5, 10, 15 y 25°C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo de reacción de orden n y resistencia única tipo Arrhenius.

La Ecuación 20 es de la misma forma que la Ecuación 14, por consiguiente, la hipótesis de modelo de reacción autocatalítica no resuelve la incongruencia de energía de activación con respecto a las bases de la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, se tomó un valor fijo, promediado, de energía de activación, se recalcularon los parámetros de la Ecuación 20 (parámetros resumidos en la Tabla 2) y se hizo una gráfica comparativa de datos experimentales y las predicciones del modelo en análisis, como se muestra en la Figura 7.

Tabla 2. Parámetros cinéticos calculados para el modelo de autocatalítico y ajuste del modelo (R^2) a cada velocidad de calentamiento.

| °C/min | A | E_a [J/mol] | n | m | R^2 |
|--------|------|---------------|-----|-----|-------|
| 5 | 1,52 | 40000 | 1,7 | 0,2 | 0,88 |
| 10 | 2,36 | 40000 | 1,7 | 0,2 | 0,85 |
| 15 | 2,86 | 40000 | 1,7 | 0,2 | -0,18 |
| 25 | 1,79 | 40000 | 1,7 | 0,2 | 0,55 |

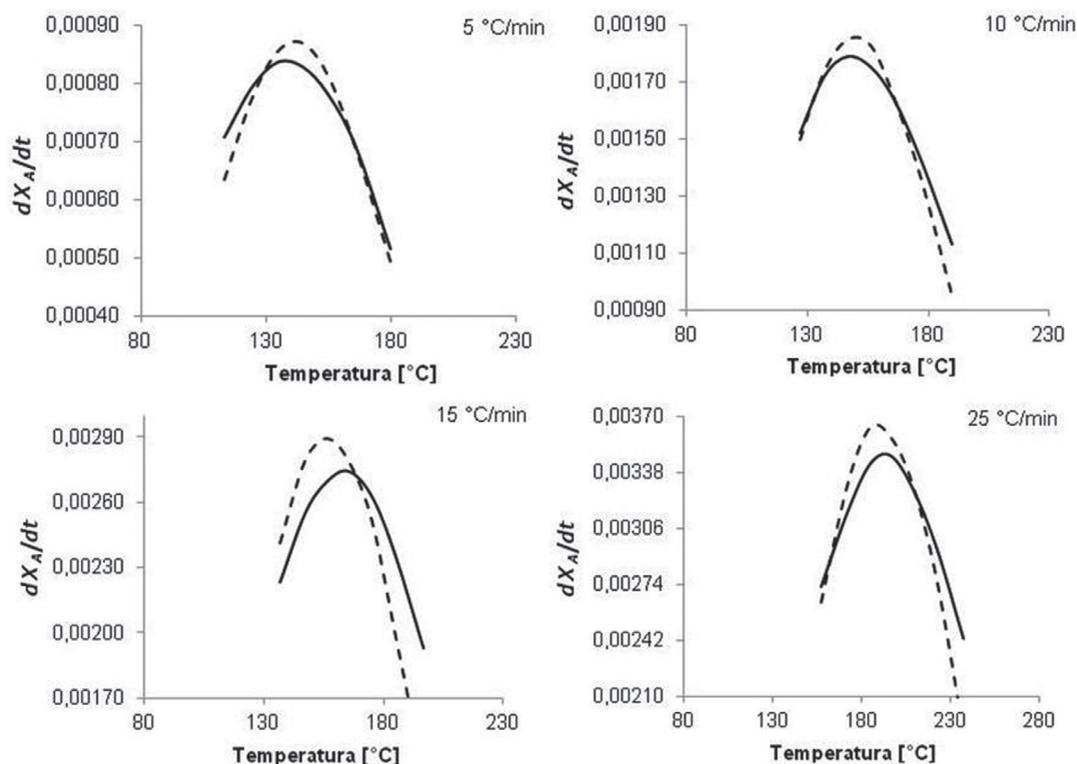


Figura 7. Comparación de la velocidad de cambio de la conversión con la temperatura, para la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5, 10, 15 y 25°C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo de reacción autocatalítica.

Nuevamente el resultado fue un pobre ajuste (factores de correlación menores que 0,5) de los datos experimentales a la ecuación de velocidad de reacción. Con base en los resultados obtenidos se concluyó que el modelo de autocatálisis no es adecuado para representar la cinética en estudio. El análisis de los modelos anteriores indica que en la reacción en estudio se presenta una resistencia neta creciente con la conversión o con la temperatura. La ocurrencia de cambios de energía de activación con la temperatura o con la conversión generalmente viene asociado a fenómenos de difusión. En efecto, una resistencia que aumente a medida que ocurra la reacción puede ser la resistencia a la difusión de masa, que se puede explicar por los cambios progresivos de viscosidad del medio debido al aumento del tamaño molecular y a la complejidad creciente del sistema reaccionante por la ocurrencia de ramificaciones y entrecruzamiento de cadenas, fenómenos propios de la polimerización de un monómero polifuncional. En virtud de lo anterior, un nuevo modelo es propuesto en el presente artículo, este parte del

concepto de energía de activación como barrera energética que debe ser superada para que ocurra la reacción y de una resistencia adicional (la difusión) que aumenta a medida que ocurre la reacción y que está asociada a los cambios progresivos de viscosidad del medio, debido al aumento del tamaño molecular y a la complejidad creciente del sistema reaccionante por la ocurrencia de ramificaciones y entrecruzamiento de cadenas, fenómenos propios de la polimerización de un monómero polifuncional. La resistencia intrínseca del fenómeno químico ocurre en todos los eventos de reacción, independiente del tamaño de las moléculas que estén reaccionando, mientras que la resistencia por difusión depende del tamaño molecular. En todo caso, ambas resistencias actúan simultáneamente, luego se trata de resistencias en paralelo. El inverso de la resistencia total sería la suma de los inversos de la resistencia química R_A , y la resistencia a la difusión, R_D .

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_D} \quad (21)$$

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

$$\frac{1}{R_A} = k_A = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (22)$$

El inverso de la resistencia a la difusión es la velocidad específica de difusión que se puede considerar función de la conversión y la temperatura análoga a la ecuación de Fick [17]:

$$\frac{1}{R_D} = k_D = -Df(X_A) \quad (23)$$

El coeficiente de difusión, D , es una función de temperatura de acuerdo con las ecuaciones de Nernst-Einstein y la ecuación empírica de Wilke [16]. En forma general y para efectos de hallar una relación empírica que se ajuste a los datos experimentales, se toma la expresión:

$$K_D = BT^s \quad (24)$$

La ecuación de velocidad de reacción toma la forma:

$$r_A = \left(A e^{\frac{-E_a}{RT}} + BT^s \right) C_{A0}^n (1 - X_A)^n \quad (25)$$

Remplazando la Ecuación 25 en la ecuación de balance molar del reactor discontinuo se obtiene la Ecuación 26:

$$\frac{dX_A}{dt} = \left(A e^{\frac{-E_a}{RT}} + BT^s \right) C_{A0}^{n-1} (1 - X_A)^n \quad (26)$$

La estimación de parámetros (A, E_a, B, n, s) se hizo haciendo uso del método Levenberg-Marquardt [16].

Los resultados de la aplicación de un modelo que considere las dos resistencias presentes en el mecanismo de reacción (resistencia química y la resistencia física relacionada con la difusión) se muestran en la Tabla 2. A diferencia de los modelos anteriores (orden n y autocatalítico), la ecuación cinética de dos resistencias arroja una correlación alta, superior a 0,95, con los datos

experimentales. La Figura 8 permite comparar los resultados experimentales con los que se predicen utilizando el modelo cinético en estudio.

Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados para el modelo de resistencias y ajuste del modelo (R^2) a cada velocidad de calentamiento.

| °C/min | A | E_a [J/mol] | B | S | n | R^2 |
|--------|------|---------------|-----------|-----|-----|-------|
| 5 | 2,32 | 30000 | -2,33E-08 | 0,8 | 1,2 | 0,99 |
| 10 | 4,36 | 30000 | -7,70E-07 | 0,8 | 1,2 | 0,99 |
| 15 | 6,87 | 30000 | -3,41E-06 | 0,8 | 1,2 | 0,95 |
| 25 | 4,38 | 30000 | -1,93E-06 | 0,8 | 1,2 | 0,97 |

Como era de esperarse, el valor de energía de activación obtenido utilizando el modelo de dos resistencias es menor al obtenido mediante los modelos de orden n y autocatalítico, dado que estos últimos asumen que la energía de activación es la única barrera o resistencia energética presente en el sistema de reacción. El valor de s reportado en la Tabla 3 está en el orden de magnitud de la dependencia de la difusión con la temperatura [16] y parece indicar que esta resistencia no está asociada a fenómenos químicos que dependen exponencialmente de la temperatura.

Los coeficientes A y B no varían con la temperatura durante las pruebas a cada velocidad de calentamiento, mientras que, como se muestra en la Tabla 3, estos coeficientes sí varían con la velocidad de calentamiento. Para intentar una explicación de este comportamiento, se observó, Figura 9, una tendencia creciente del valor de los coeficientes A y B hasta un cierto valor, alrededor de 15°C/min y luego una tendencia a estabilizarse.

Considérese que a bajas velocidades de calentamiento, un incremento de la misma induce mayor agitación térmica y más rápida formación de cadenas ramificadas y puntos de entrecruzamiento. A mayor agitación térmica, mayor valor del coeficiente A de la ecuación de Arrhenius; a mayor complejidad morfológica por ramificaciones y entrecruzamientos, mayor resistencia por difusión, mayor valor del coeficiente B . A altas velocidades de calentamiento sigue en aumento la agitación térmica y la complejidad morfológica, pero el efecto sobre los coeficientes ya está causado, tiende a situaciones estables que se reflejan en la estabilidad de los coeficientes A y B .

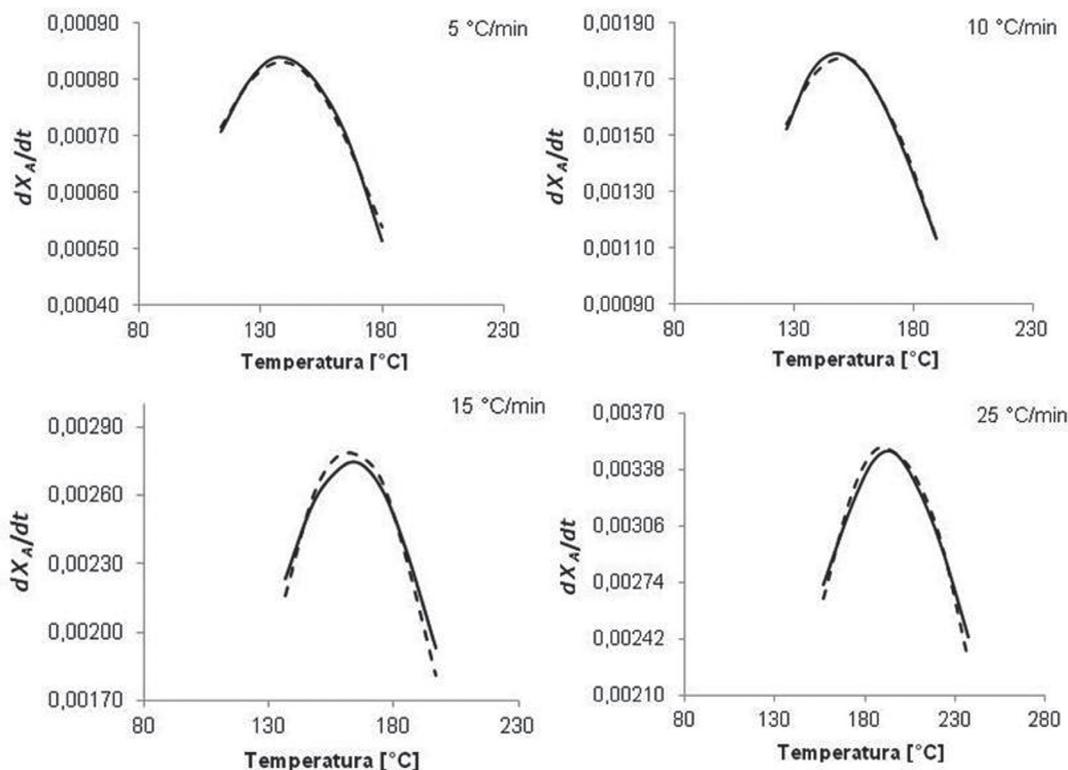


Figura 8. Comparación de la velocidad de cambio de la conversión con la temperatura, para la reacción de formación de PUAC con NCO/OH=1 a 5, 10, 15 y 25 °C/min. Línea Continua: Datos Experimentales; Línea discontinua: Datos del modelo de reacción con dos resistencias, una química y una física por difusión.

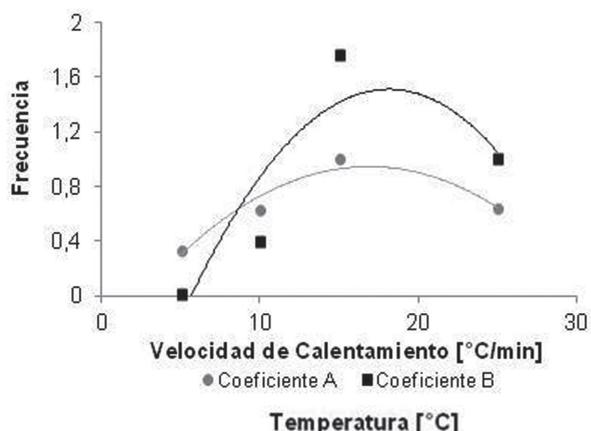


Figura 9. Tendencia de variación de los coeficientes *A* y *B* de la ecuación de velocidad de reacción en la que se consideran dos resistencias. El coeficiente *A* es el factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius; el coeficiente *B* es un factor de la ecuación de difusión.

En este punto resulta interesante analizar cuál sería el comportamiento esperado de cada resistencia, química y difusión, con respecto al

aumento de temperatura y de conversión que ocurre simultáneamente a medida que avanza la reacción y, confrontar esas expectativas con los resultados experimentales.

Se espera que ambas resistencias disminuyan a medida que aumenta la temperatura, con un efecto más marcado, exponencial, sobre la resistencia química. De otra parte, se espera un aumento de la resistencia física con la conversión.

La Figura 10 muestra la variación de cada resistencia con la conversión para cada velocidad de calentamiento. Se observa que a bajas conversiones, las resistencias son aproximadamente del mismo valor. A medida que aumenta la conversión o la temperatura, ambas resistencias disminuyen aunque el efecto sobre la resistencia química es mucho más acelerado, resultando que la resistencia por difusión es mayor que la resistencia química durante casi todo el intervalo de conversión; por consiguiente se puede afirmar que la difusión es la mayor resistencia en la reacción de polimerización en estudio.

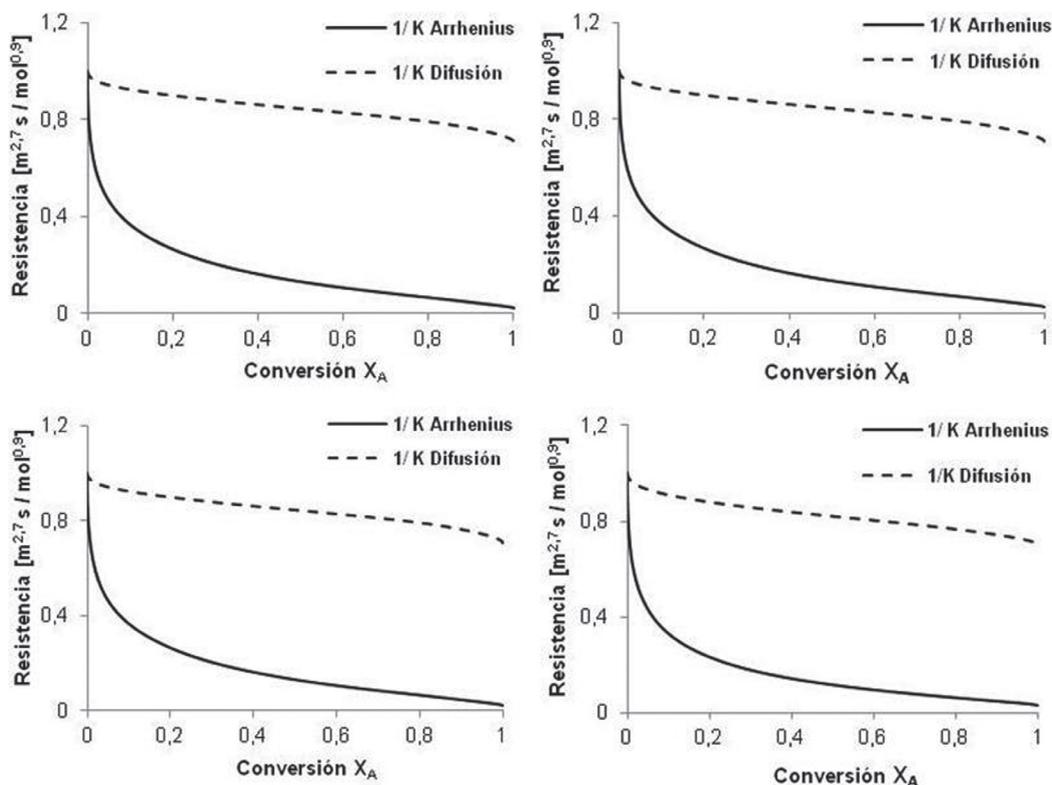


Figura 10. Comparación de las resistencias química y física resultantes del efecto combinado de temperatura y conversión, en pruebas de polimerización a diferentes velocidades de calentamiento. a: 5°C/min; b: 10°C/min; c: 15°C/min y d: 25°C/min

Conclusiones

El modelo de reacción de orden n y resistencia única tipo Arrhenius y el modelo de autocatálisis resultaron inadecuados para describir la cinética de polimerización de la reacción estudiada.

Se propuso un modelo de reacción de polimerización en el que se consideran dos resistencias en paralelo, una química y otra física por difusión. Con base en este modelo se formuló una ecuación de velocidad de reacción, que fue validada y ajustada a los datos experimentales obtenidos en ensayos dinámicos de polimerización en un calorímetro diferencial de barrido:

$$r_A = \left(A e^{\frac{-E_a}{RT}} + B T^s \right) C_{A0}^n (1 - X_A)^n$$

Los parámetros E_a , n y s en la ecuación de velocidad de reacción son independientes de la temperatura y de la velocidad de calentamiento. Los parámetros A y B son independientes de la temperatura y dependen de la velocidad de calentamiento.

La resistencia física es mayor que la resistencia química durante la mayor parte de la reacción de polimerización.

Referencias

- [1] Fuentes LE, Pérez S, Martínez SI, Ramírez A. Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición. *rev.ion.* 2011;24(2):45.
- [2] Prashantha K, Vasanth Kumar Pai K, Sherigara BS, Prasannakumar S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Bull. Mater. Sci.* 2001;24:535.
- [3] Valero MF, Pulido JE, Ramírez A, Zhengdong C. Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfológicas de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación. *Rev.*

- Iberoam. Polímeros. 2008;9(3):149-65.
- [4] Valero MF, Pulido JE, Ramírez A, Zhengdong C. Preparation and properties of polyurethanes based on castor oil chemically modified with yucca starch glycoside. *J. Elastomer Plast.* 2009;41:223.
- [5] Rodrigues JME, Pereira MR, De Souza AG, Carvalho ML, Dantas Neto AA, Dantas TNC, Fonseca JLC. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Thermochim. Acta.* 2005;427:3.
- [6] Madra H, Tantekin-ersolmaz SB, Guner FS. Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Polym. Test.* 2009;28:773.
- [7] Ajithkumar S, Kansara SS, Patel NK. Kinetics of Castor Oil Based Polyol-Toluene Diisocyanate Reactions. *Eur. Polym. J.* 1998;34(9):1273
- [8] Sultan W, Busnel JP. Kinetic Study of Polyurethanes Formation by Using Differential Scanning Calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006;83(2):355.
- [9] Milanese AC, Hilario MO, Cornelis HJ, Shigue CY. Cure Kinetic of Castor Oil-Based Polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011;22:3168.
- [10] Dimier F, Sbirrazzuoli N, Vergnes B, Vincent M. Curing Kinetics and Chemorheological Analysis of Polyurethane Formation. *Polym. Eng. Sci.* 2004;44(3):518.
- [11] Kamal MR, Sourour S. Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure. *Polym. Eng. Sci.* 1973;13(1):59.
- [12] Flammersheim HJ, Opfermann JR. Kinetic evaluation of DSC curves for reacting systems with variable stoichiometric compositions. *Thermochim. Acta.* 2002;388:389-400.
- [13] Schawe JEK. A description of chemical and diffusion control in isothermal kinetics of cure kinetics. *Thermochim. Acta.* 2002;388:299.
- [14] Simon P. Isoconversional Methods: Fundamentals, meaning and application. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004;76:123.
- [15] Vyazovkin S, Linert W. The Application of Isoconversional Methods for Analyzing Isokinetic Relationships Occurring at Thermal Decomposition of Solids. *J. of Solid State Chem.* 1995;114:392.
- [16] Chapra SC, Canale RP. *Métodos Numéricos para Ingenieros.* 5 ed. México: McGraw Hill; 2007.
- [17] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. *Fenómenos de transporte.* España: Editorial REVERTÉ S.A; 1992.