

**ESTUDIO CINETICO DE REACCION DE POLIESTIRENO ENTRECruzADO CON
DIVINILBENCENO (DVB) MEDIANTE LA TECNICA DE CALORIMETRIA
DIFERENCIAL DE BARRIDO**

MARIA SUSANA CONCHA TRILLOS

IVONNE ADRIANA SANCHEZ NIÑO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

**ESTUDIO CINETICO DE REACCION DE POLIESTIRENO ENTRECruzADO CON
DIVINILBENCENO (DVB) MEDIANTE LA TECNICA DE CALORIMETRIA
DIFERENCIAL DE BARRIDO**

**MARIA SUSANA CONCHA TRILLOS
IVONNE ADRIANA SANCHEZ NIÑO**

Trabajo presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico

Director

ALVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico Ph.D

Codirector

LUIS ENRIQUE FUENTES

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander institución que nos ofreció formación académica e integral como ingenieros.

Al director Álvaro Ramírez García y al ingeniero Luis Enrique Fuentes, quienes con su dirección guiaron este trabajo de investigación y con su apoyo y voz de aliento hicieron que este proyecto se llevara a cabo.

A los técnicos Guillermo Acero, Eduardo Carreño y Wilson Carreño por su Colaboración en la parte analítica y experimental de esta investigación.

DEDICATORIA

*A Dios por permitirme encontrar en mi camino a personas especiales
y compartir con ellas los momentos importantes.*

*A mi madre, por estar ahí, siempre a mi lado luchando para que cada
uno de mis sueños se haga realidad.*

*A los que ya no están y les debo tantas lecciones, oportunidades y
mucho de lo que soy.*

*A mi familia y a mis amigos, por apoyarme y ayudarme por más de
que las cosas parezcan imposibles.*

MARIA SUSANA

DEDICATORIA

*A Dios, mi motor de vida en momentos difíciles y
desesperanza.*

*A la personita que más amo, mi madre, precursora para que
este título fuera posible.*

A las otras personas que amo:

*A mi hermano Jhon quien guió la ruta del camino para llegar
al final de mi carrera.*

*A mi padre del cual aprendí la fortaleza y la fe para
mantenerme en pie cada día.*

*A mi hermano fernely, mis hermanas, mis sobrinos(a) y a mi
cuñado quienes con su apoyo y voz de aliento fortalecieron mi
espíritu.*

*A la memoria de mi familia paterna y a todas las personas que
estuvieron allí con una voz de aliento y de fortaleza para no
desfallecer en el transcurso de mi carrera, GRACIAS.*

IVONNE ADRIANA

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	2
1.1 POLIMERIZACION	2
1.2 INICIADORES	2
1.3 POLIMERIZACION EN CADENA POR RADICALES LIBRES	3
1.4 ESTIRENO	4
1.5 POLIESTIRENO	5
1.6 INHIBIDORES	6
1.7 DIVINILBENCENO	6
1.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	6
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
2.1 ELIMINACIÓN DEL INHIBIDOR CONTENIDO EN EL ESTIRENO COMERCIAL	8
2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	9
2.2.1. Mezcla de reactivos	9
2.2.2. Prepolimerización	9
2.3. POLIMERIZACIÓN	9
2.3.1. Encapsulamiento de las muestras	9
2.3.2. Suministro de datos al DSC	10
2.4. PESADA FINAL	10
3. METODOLOGIA	11
3.1. VARIABLES DEL PROCESO	11
3.2. CALCULO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN Y DE CONVERSIÓN	12

3.3. DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE LA REACCIÓN Y DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS	13
3.4. SEPARACIÓN DE PICOS DEL TERMOGRAMA	15
3.5. MODELO CINÉTICO	15
4. RESULTADOS	16
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	21
6. CONCLUSIONES	25
RECOMENDACIONES	26
BIBLIOGRAFIA	27
ANEXOS	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Disociación térmica del peróxido de benzoilo.	2
Figura 2. Etapa de iniciación.	3
Figura 3. Etapa de propagación.	4
Figura 4. Etapa de terminación.	4
Figura 5. Estireno.	5
Figura 6. Poliestireno.	5
Figura 7. Isómeros del divinilbenceno	6
Figura 8. Poliestireno entrecruzado con divinilbenceno	6
Figura 9. Plataforma de Constantan.	7
Figura 10. Desarrollo experimental.	8
Figura 11. Calor de reacción.	12
Figura 12. División del termograma en cuatro Tramos.	14
Figura 13. Separación de picos.	15
Figura 14. Conversión vs Temperatura.	18
Figura 15. Conversión vs Tiempo.	19
Figura 16. Conversiones con diferente cantidad de iniciador	19
Figura 17. Conversiones con diferente velocidad de calentamiento	20
Figura 18. Conversiones con diferente cantidad de divinilbenceno	20
Figura 19. Conversión vs Tiempo	23

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables de diseño experimental.	12
Tabla 2. Resultados Obtenidos.	16
Tabla 3. Datos Pérdida de peso.	17
Tabla 4. Relación de áreas.	18

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Termogramas obtenidos	28
ANEXO B. Termogramas superpuestos	32
ANEXO C. División de termogramas en tramos	37
ANEXO D. Separación de picos	41
ANEXO E. Análisis de conversión	48
ANEXO F. Superposición de figuras de conversión	55
ANEXO G. Origin lab	60

RESUMEN

TITULO

ESTUDIO CINETICO DE REACCION DE POLIESTIRENO ENTRECruzADO CON DIVINILBENCENO (DVB), MEDIANTE LA TECNICA DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO*

AUTORES

**MARIA SUSANA CONCHA TRILLOS
IVONNE ADRIANA SANCHEZ NIÑO****

PALABRAS CLAVES

Estireno, poliestireno, divinilbenceno, entrecruzado, peróxido de benzoilo, calorimetría, termograma, polimerización, cinética.

CONTENIDO

Se presenta un estudio de los termogramas obtenidos mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, de muestras de poliestireno producido por reacción en cadena, utilizando como iniciador el peróxido de benzoilo y como agente entrecruzante divinilbenceno (DVB).

El objetivo del estudio fue interpretar la forma de los picos del termograma y deducir una expresión de la velocidad de reacción del estireno, en presencia del iniciador y agente entrecruzante arriba mencionados.

Se prepararon ocho tipos de muestras en las que se hicieron combinaciones diferentes de concentración de iniciador tomando valores de 1 y 2 % y agente entrecruzante con valores de 0.7 y 1.4 % con respecto a la cantidad de estireno y la reacción se efectuó a diferentes velocidades de calentamiento de 5 y 10 °C/min.

Consistentemente, los termogramas presentan dos picos. En el análisis se incluyó la separación de picos y el estudio de la cinética de reacción que se puede deducir de cada uno de cuatro tramos en los que se decidió dividir los dos picos del termograma.

De los resultados se sugiere que la polimerización ocurre en dos etapas principales: la primera etapa dominada por la cinética de la reacción y la segunda dominada en forma creciente, por la resistencia difusional.

*Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Álvaro

Ramírez García. Codirector Luis Enrique Fuentes

SUMMARY

TITLE

KINETIC STUDY OF THE REACTION OF POLYSTYRENE CROSSLINKED WITH DIVINYLBENZENE (DVB), USING THE TECNIQUE OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY*

AUTHORS

**MARIA SUSANA CONCHA TRILLOS
IVONNE ADRIANA SANCHEZ NIÑO****

KEY WORDS

Styrene, polystyrene, divinylbenzene, crosslinked, benzoyl peroxide, calorimetry, thermograme, polymerization, kinetic.

ABSTRACT

It is presented a study of the thermogrames obtained by the technique of differential scanning calorimetry, of samples of polystyrene produced by a chain reaction, using benzoyl peroxide as an initiator and divinylbenzene (DVB) as a crosslinking agent.

The objective of the study was to interpret the shape of the peaks of the thermograme and deduce an expression of the reaction rate of styrene, in presence of the initiator and the crosslinking agent mentioned above.

Eight types of samples were prepared that were combinations of different concentration of initiator taking values of 1 and 2 % and crosslinking agent taking values of 0,7 and 1,4 % respect to the quantity of styrene and the reaction were conducted at different heating rates of 5 and 10 °C/min.

Consistently, the thermogrames presents two peaks. In the analysis was included the separation of peaks and the study of the kinetic reaction that can be deducted of each of the four sections in which it was decided to divide the two peaks of the thermograme.

Of the results it is suggest that the polymerization occurs in two main stages: the first stage is dominated by the kinetic of the reaction and the second dominated in an increasing form, by the diffusional resistance.

*Degree Project

** Faculty of Physical - Chemistry. Chemical Engineering. PhD. Álvaro

Ramírez García. Co director Luis Enrique Fuentes

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar los termogramas obtenidos en la reacción de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno utilizando como iniciador peróxido de benzoilo, por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido, para determinar expresiones cinéticas correspondientes.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Interpretar los termogramas obtenidos en términos de las reacciones que ocurren en la obtención de poliestireno, variando la concentración de los reactivos y las velocidades de calentamiento, utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido.
- ✓ Determinar los modelos cinéticos que representen la cinética de reacción de poliestireno obtenido.

INTRODUCCIÓN

Es de esperar que el termograma de una reacción química presente un pico. La presencia de más de un pico podría interpretarse como la ocurrencia simultánea de varias reacciones. En el caso de la polimerización de estireno en presencia de agente entrecruzante, sorprende la aparición de dos picos perfectamente diferenciables aunque se superponen. Surgen preguntas como: ¿ocurren reacciones diferentes?, ¿la aparición de un segundo pico depende de la composición de la mezcla reaccionante? , ¿Cada pico refleja una expresión cinética diferente?

El presente estudio aborda las preguntas que surgen de la observación de los termogramas del sistema referido y consistió en obtener los termogramas, analizarlos y buscar respuestas a los interrogantes planteados.

El análisis de los termogramas incluyó la separación de los mismos y el análisis usual de datos calorimétricos para deducir expresiones cinéticas. Para fines de análisis detallado, los termogramas se dividieron en cuatro tramos.

Los resultados indican que en las condiciones del experimento la cinética de polimerización se puede dividir en dos etapas; en la primera la resistencia dominante es la reacción química y en la segunda, la resistencia dominante es la difusión.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 POLIMERIZACION^[1]

Es el proceso mediante el cual pequeñas moléculas de una sola unidad (conocidas como monómeros) se unen químicamente para crear macromoléculas. La polimerización comienza con la producción de cadenas largas en las cuales los átomos están fuertemente unidos mediante un enlace covalente.

1.2 INICIADORES^[2,7]

Son moléculas que se descomponen bajo un estímulo térmico o químico para dar especies muy reactivas que pueden iniciar la formación de cadenas poliméricas. Los peróxidos son compuestos utilizados habitualmente como fuentes de radicales libres. Algunos de los peróxidos más comunes son; peróxidos de acilo como el peróxido de acetilo y el peróxido de benzoilo y peróxidos de alquilo como el peróxido de cumilo y el peróxido de *t*-butilo.

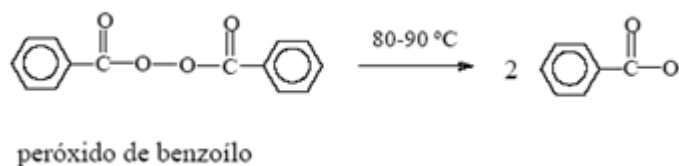


Figura 1. Disociación térmica del peróxido de benzoilo.

1.3 POLIMERIZACION EN CADENA POR RADICALES LIBRES^[1,7]

El monómero cuenta con un enlace doble covalente de átomos de carbono. En presencia de una combinación apropiada de calor, y catalizadores, se rompe el enlace doble, y es reemplazado por un enlace covalente simple. Los extremos del monómero se convierten en radicales libres o puntos activos en los que se pueden agregar otras unidades de repetición o meros para producir la cadena polimérica.

La estructura polimérica formada depende de la funcionalidad del monómero, que es el número de sitios en los cuales se pueden fijar las moléculas, a la unidad de repetición del polímero. Si existen tres o más sitios en los cuales se pueden fijar las moléculas, se formara una red tridimensional.

El proceso de polimerización por radicales libres se lleva a cabo a través de varias etapas:

Iniciación: Para que inicie el proceso de polimerización, se agrega un iniciador (I) al monómero, el cual forma radical libres (R·) con el sitio que atrae a uno de los átomos de carbono del monómero. Al ocurrir esta reacción, el sitio reactivo se transfiere a otro átomo de carbono del monómero y empieza a formarse la cadena.

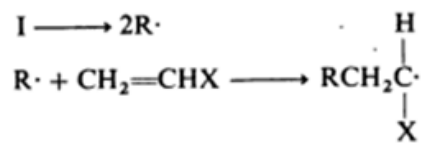


Figura 2. Etapa de iniciación.

Propagación: Una vez iniciada la cadena, se van agregando unidades de repetición.

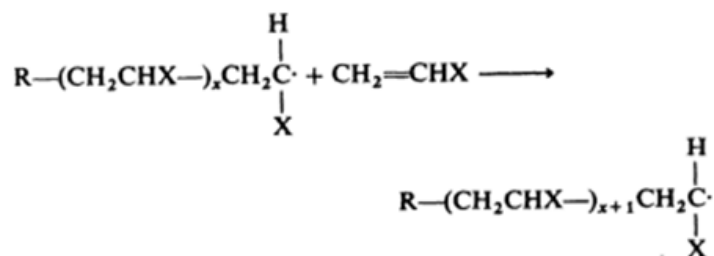
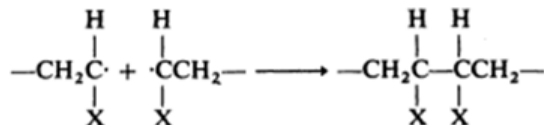


Figura 3. Etapa de propagación.

Terminación: Las cadenas pueden terminarse mediante dos mecanismos:

- ✓ Combinación: Las extremidades de dos cadenas se unen, creando una sola cadena larga a partir de dos más cortas.
- ✓ Desproporción: El extremo activo de una de las cadenas puede quitar un átomo de hidrogeno de una segunda cadena, esta reacción termina dos cadenas, en vez de combinarlas en una más grande.

Combinación o acoplamiento:



Desproporción:

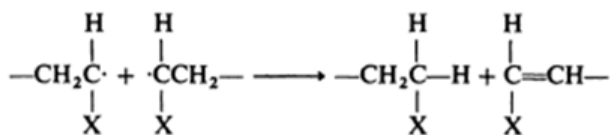


Figura 4. Etapa de terminación.

1.4 ESTIRENO^[12]

Consiste en una molécula de eteno (CH₂=CH₂) en la que uno de los hidrógenos ha sido reemplazado por un grupo fenilo (C₆H₅-); se conserva el doble enlace

carbono-carbono del eteno; este doble enlace hace que la molécula sea especialmente reactiva.

El estireno polimeriza desde temperaturas superiores a 23°C, su velocidad de polimerización aumenta al aumentar la temperatura.

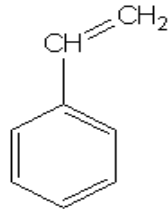


Figura 5. Estireno.

Los mecanismos por los cuales polimeriza el estireno son por radicales libres, por polimerización aniónica y catiónica y en presencia de un catalizador.

1.5 POLIESTIRENO ^[12]

Es un polímero termoplástico, donde las fuerzas intermoleculares son muy débiles y al calentar por encima de los 100 °C las cadenas pueden moverse unas con relación a otras y el polímero puede moldearse. Cuando el polímero se enfría vuelven a establecerse las fuerzas intermoleculares pero entre átomos diferentes, cambiando el orden de las cadenas.

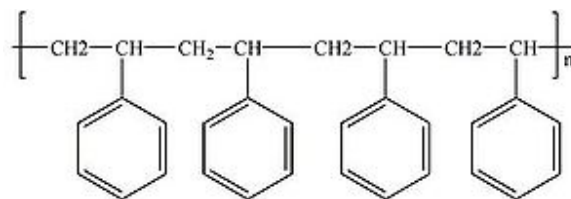


Figura 6. Poliestireno.

1.6 INHIBIDORES ^[2]

Son especies químicas que debido a la velocidad de descomposición o de reacción, retardan o detienen la polimerización hasta que han sido agotados, luego esta transcurre normalmente.

Los inhibidores más fuertes son efectivos en las condiciones de almacenamiento y de polimerización y es preferible su eliminación antes de la polimerización, a fin de obtener una velocidad de reacción deseada.

1.7 DIVINILBENCENO

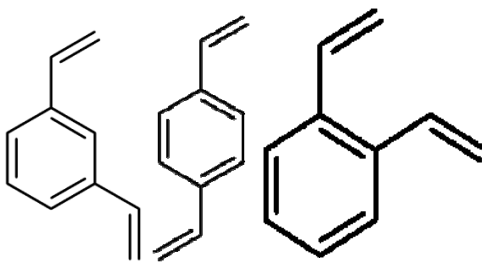


Figura 7. Isómeros del divinilbenceno.

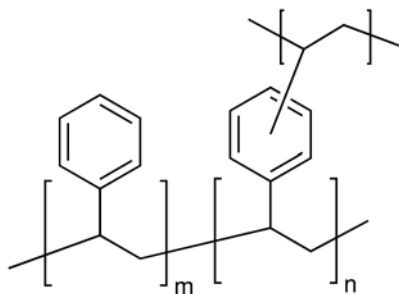


Figura 8. Poliestireno entrecruzado con divinilbenceno.

1.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) ^[5, 9,10]

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica para analizar sustancias sólidas, líquidas, líquidas volátiles y materiales viscosos, en las cuales

ocurren cambios físicos y químicos que involucren una absorción o desprendimiento de calor y diferenciales de temperatura.

Esta técnica mide directamente el flujo de calor, entre la muestra de trabajo y una de referencia.

La plataforma de Constantan que contiene la muestra y la referencia está equipada con un sensor, para la medida de la temperatura, y una resistencia de calentamiento, que mantiene la muestra y la referencia a la temperatura programada. El sistema trabaja de manera que la energía suministrada, en cada momento, a la muestra y a la referencia, es función de la diferencia de temperaturas con la temperatura programada. La diferencia de energía, para mantener la muestra y la referencia a la temperatura programada, es el flujo de calor que se representa en el termograma, como función de la temperatura o del tiempo. Cuando ocurre una reacción química en la muestra, se obtiene un termograma de uno o múltiples pico.



Figura 9. Plataforma de Constantan.

Su software realiza las siguientes funciones:

- ✓ Permite realizar los experimentos y almacenar los datos experimentales.
- ✓ Ejecuta los programas de análisis de datos y facilita el análisis de resultados.

En el presente trabajo se utilizaron capsulas herméticas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

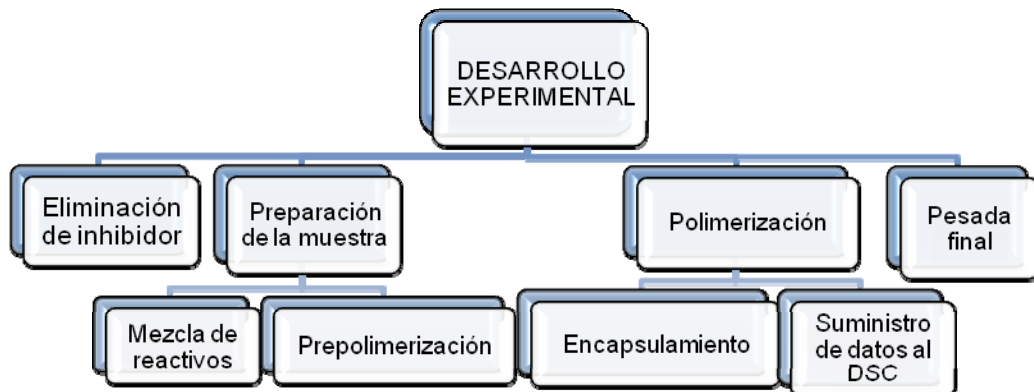


Figura 10. Desarrollo experimental.

2.1 ELIMINACIÓN DEL INHIBIDOR CONTENIDO EN EL ESTIRENO COMERCIAL

Para la eliminación del inhibidor se lava el estireno con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% en peso, en una relación uno a uno en volumen, dentro de un embudo de decantación. Posteriormente se agita suavemente por un tiempo de 10 minutos dentro de una cámara de extracción de gases.

La mezcla anterior se mantiene en reposo hasta obtener dos fases, una pesada que contiene al hidróxido de sodio con el inhibidor y una ligera que contiene al estireno con trazas de hidróxido de sodio. Se remueve la fase pesada y se lava la fase ligera con agua destilada hasta obtener un pH neutro utilizando fenolftaleína como indicador.

Para eliminar el agua del estireno puro remanente se realiza una destilación al vacío utilizando un rotoevaporador, marca Buchi, modelo R-200. Se envaso en presencia de sulfato de sodio 5% en peso.

2.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

2.2.1 Mezcla de reactivos

Se realizan los cálculos de las composiciones de las muestras (ver tabla 1) con base en la cantidad de estireno en porcentaje en peso; en una balanza analítica se pesa en un tubo de ensayo cada una de las cantidades adicionando primero el estireno, luego el divinilbenceno y por último el peróxido de benzoilo. Esta mezcla se somete a agitación para asegurar homogeneidad.

2.2.2 Prepolimerización

La mezcla preparada anteriormente se somete a calentamiento al baño maría a una temperatura de 70°C por 30 minutos en una plancha de calentamiento, de referencia Ika-Werke (RH-KT/C), esto se realiza con el fin de evitar la evaporación del estireno en el proceso de polimerización.

Inmediatamente terminada la prepolimerización se realiza un enfriamiento rápido utilizando agua y posteriormente es refrigerado con el fin de detener la reacción.

2.3 POLIMERIZACIÓN

2.3.1 Encapsulamiento de las muestras

A la capsula de aluminio requerida para la polimerización en el calorímetro diferencial de barrido, se le adicionan de 5 a 10 mg de la muestra obtenida anteriormente y se sella herméticamente utilizando una prensa Presslterm. Posteriormente es llevada al calorímetro diferencial de barrido (DSC).

2.3.2 Suministro de datos al DSC

Se deben suministrar los datos de velocidad de calentamiento y cantidad de muestra a analizar para llevar a cabo la polimerización en el calorímetro diferencial de barrido TA instrumental referencia Q10^[9], donde dicha muestra es comparada con la muestra de referencia, que en este caso es una capsula de aluminio vacía.

2.4 PESADA FINAL

Al terminar el proceso de polimerización, se deja enfriar la capsula y se registra el peso final.

3 METODOLOGIA

3.1 VARIABLES DEL PROCESO

Las variables que se tuvieron en cuenta en este trabajo fueron: velocidad de calentamiento, composición de la mezcla reaccionante. El barrido se realizó en el intervalo de temperatura entre 25°C y 250 °C.

La composición de las mezclas reaccionantes varia con respecto a la cantidad de iniciador entre 1% y 2 % y cantidad de divinilbenceno entre 0.7 % y 1.4% con base en peso de estireno; las velocidades de calentamiento varían entre 5°C/min y 10°C/min.

La identificación de las muestras es con respecto a las variables del proceso:

PS= poliestireno

DVB= divinilbenceno

IN= iniciador (peróxido de benzoilo)

C= velocidad de calentamiento

Los números que anteceden a cada una de las siglas, corresponden a los valores de las variables. En la siguiente tabla se muestran las composiciones de las ocho muestras.

VARIABLES MUESTRA	Divinilbenceno (% peso de estireno)	Peróxido de benzoilo (% peso de estireno)	Velocidad de calentamiento (°C/min)
PS14DVB1IN5c	1,4	1	5
PS14DVB1IN10c	1,4	1	10
PS14 DVB2IN5c	1,4	2	5
PS14 DVB2IN10c	1,4	2	10
PS07DVB1IN5c	0,7	1	5
PS07DVB1IN10c	0,7	1	10
PS07DVB2IN5c	0,7	2	5
PS07DVB2IN10c	0,7	2	10

Tabla 1. Variables de diseño experimental.

3.2 CALCULO DE VELOCIDAD DE REACCION Y DE CONVERSION^[6]

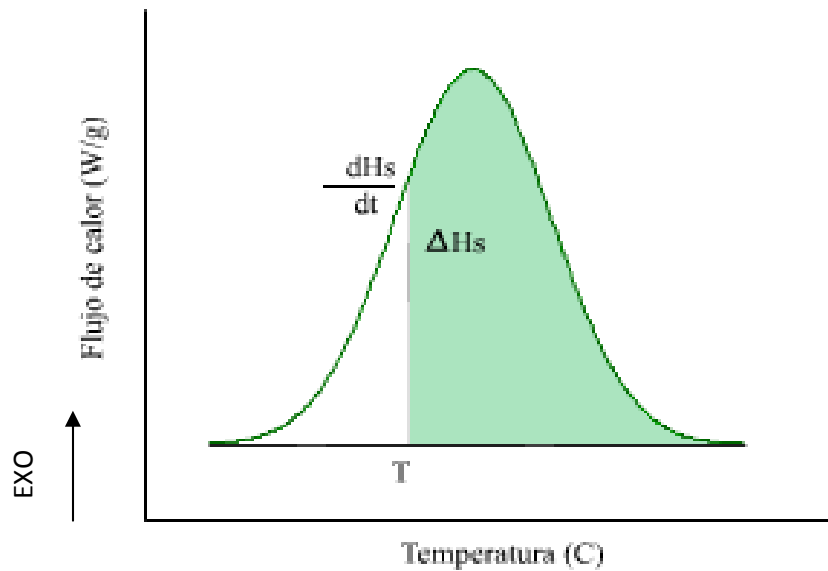


Figura 11. Calor de reacción.

$$XA = \frac{\Delta H_T - \Delta H_s}{\Delta H_T} \quad \text{Ec. 1}$$

$$\frac{dXA}{dt} = \frac{1}{\Delta H_T} * \frac{dH_s}{dt} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

XA = Conversión de la reacción (adimensional).

ΔH_T = Área total bajo la curva y la línea base que corresponde al calor de reacción total (mJ).

ΔH_s = Área comprendida entre una temperatura T y el final de la reacción (mJ).

$\frac{dH_s}{dt}$ = Altura de la exoterma con relación a la línea base que corresponde al calor liberado durante la polimerización (mW).

3.3 DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE LA REACCIÓN Y DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS^[3,4]

Se trata de un reactor discontinuo, operado a temperatura variable, en fase líquida. Inicialmente se hizo la suposición de que la expresión de la velocidad de polimerización tendría la forma de la ecuación:

$$r_A = KC_A^n \quad \text{Ec. 3}$$

Que también se puede representar como:

$$\ln \frac{dXA}{dt} = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} + n * \ln(1 - X_A) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

C_A = concentración de estireno en el tiempo t (mol/m^3).

X_A = conversión (adimensional).

n = orden de la reacción (adimensional).

E_a = energía de activación (J/mol).

A_0 = factor pre exponencial (min^{-1}).

R = constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$).

T = temperatura (K).

$\frac{dX_A}{dt}$ = velocidad de reacción (min^{-1}).

De los termogramas se puede obtener datos de las ternas conversión, temperatura, tiempo (X_A , T , t). Los parámetros que hace falta estimar son: Energía de activación, orden, factor pre exponencial (E_a , n , A_0).

Para realizar la estimación de parámetros se utilizó una rutina de regresión lineal múltiple de Excel^[11].

El análisis anterior se hizo por separado para cada uno de los tramos de los termogramas indicados como tramos: I, II, III y IV (ver ANEXO C).

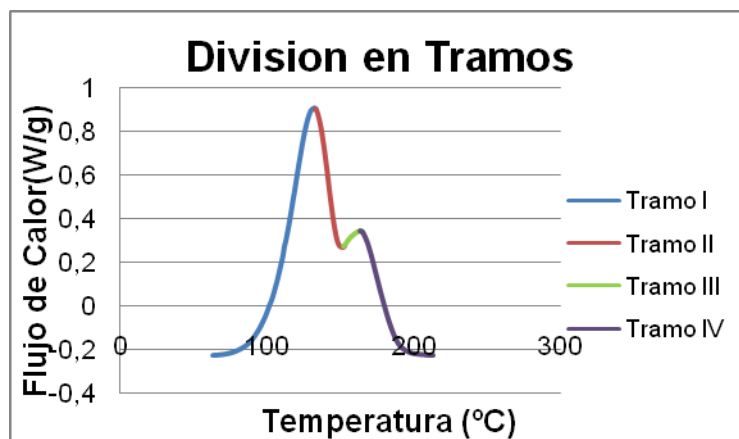


Figura 12. División del termograma en Tramos.

3.4 SEPARACIÓN DE PICOS DEL TERMOGRAMA

En el estudio del análisis de la cinética de la reacción de poliestireno entrecruzado con DVB se utilizó un analizador de datos llamado “Origin Lab”^[8] (ver ANEXO G), para separar los picos de los termogramas, por medio del ajuste de funciones matemáticas, cuyos parámetros permitan obtener un pico similar al original. Este ajuste consiste en que la suma de las áreas de los picos sea igual al área del termograma.

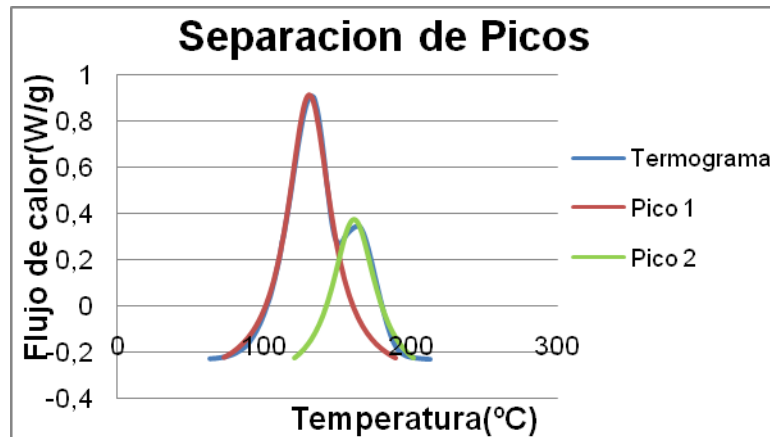


Figura 13. Separación de picos.

3.5 MODELO CINÉTICO^[3,4,6]

La expresión utilizada es la ecuación de velocidad general que describe la dependencia de la velocidad de reacción sobre la cantidad de material presente:

$$\frac{dX_A}{dt} = K(T) * (1 - X_A)^n \quad \text{Ec. 5}$$

$$K(T) = A_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} \quad \text{Ec. 6}$$

Modelo cinético:

$$\frac{dX_A}{dt} = A_0 * e^{-\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} * (1 - X_A)^n \quad \text{Ec. 7}$$

4 RESULTADOS

La tabla 2. Muestra los resultados obtenidos en la que se indica: En la columna 1 la identificación de la muestra; en la columna 2, el tramo del termograma analizado; en la columna 3, el orden n de la reacción; en la columna 4, la energía de activación, E_a , y en la columna 5, el factor pre exponencial, A_0 .

	Sección	Orden	E_a (J/mol)	A_0 (min^{-1})
PS14DVB1IN5C	1	0,25	91612	2,62E+11
	2	0,31	0	4,17E-02
	3	-0,05	0	3,39E-01
	4	0,64	0	3,96E-01
PS14DVB1IN10C	1	0,21	96233	1,15E+12
	2	0,33	0	7,71E-01
	3	0,05	42747	5,93E+04
	4	0,68	0	1,03
PS14DVB2IN5C	1	0,30	104277	1,42E+13
	2	0,42	0	3,49E-01
	3	No tiene		
	4	0,50	0	2,73E-01
PS14DVB2IN10C	1	0,21	96002	1,37E+12
	2	0,00	-104291	4,61E-14
	3	-0,06	0	6,75E-01
	4	0,53	0	7,52E-01
PS07DVB1IN10C	1	0,22	96941	1,54E+12
	2	0,37	0	7,33E-01
	3	-0,08	0	5,17E-01
	4	0,51	0	8,84E-01
PS07DVB2IN5C	1	0,40	131292	6,45E+16
	2	0,54	-32	3,53E-01
	3	No tiene		
	4	0,58	0	2,88E-01
PS07DVB2IN10C	1	0,21	95755	1,22E+12
	2	-0,40	-174502	5,55E-23
	3	-0,03	0	9,69E-01
	4	0,48	0	9,01E-01

Tabla 2.Resultados obtenidos.

Se tomaron valores enteros de los números obtenidos para el cálculo de energía de activación y de factor pre exponencial. El orden de reacción se expresa en 2 cifras decimales.

De las ocho muestras analizadas no se presentan resultados de la muestra PS07DVB1IN5C, porque no fue posible analizar los datos del termograma, por defectos del mismo (ver ANEXO A).

En la tabla 3. Se reporta la pérdida en peso durante la polimerización, posiblemente debido a la composición del monómero.

	Peso inicial(mg)	Peso final(mg)	Porcentaje de pérdida (%)
PS14DVB1IN5C	7,8	7,4	5,128
PS14DVB1IN10C	8,2	7,4	9,756
PS14DVB2IN5C	9,3	8,5	8,602
PS14DVB2IN10C	8,3	7,6	8,434
PS07DVB2IN5C	8,5	6,9	18,823
PS07DVB2IN10C	8,6	7,4	13,953
PS07DVB1IN10C	9,5	8,5	10,526

Tabla 3.Datos pérdida de peso.

La tabla 4. Muestra la relación de áreas entre el segundo y el primero de los picos. Para hallar esta relación de áreas se utilizó un analizador de datos llamado origin lab para separar los picos. En el ANEXO D se muestra la separación de picos por medio del analizador de datos junto con las funciones ajustadas.

$$\text{Relación} = \frac{\text{Area segundo pico}}{\text{Area primer pico}}$$

PS07DVB1IN10C	PS14DVB1IN10C
0,4695	0,6148
PS07DVB2IN5C	PS14DVB2IN5C
0,1767	0,2822
PS07DVB2IN10C	PS14DVB2IN10C
0,1538	0,2849

Tabla 4.Relacion de áreas.

Las figuras 14 y 15. Muestran el efecto de la temperatura y del tiempo sobre la conversión de la reacción. Las figuras de todas las muestras se presentan en el ANEXO E.

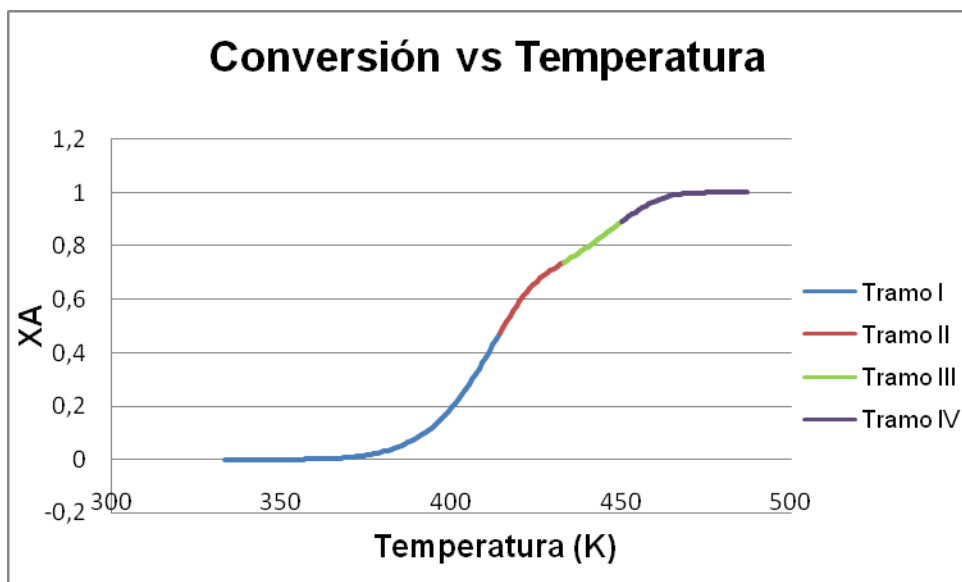


Figura 14. Conversión vs Temperatura.

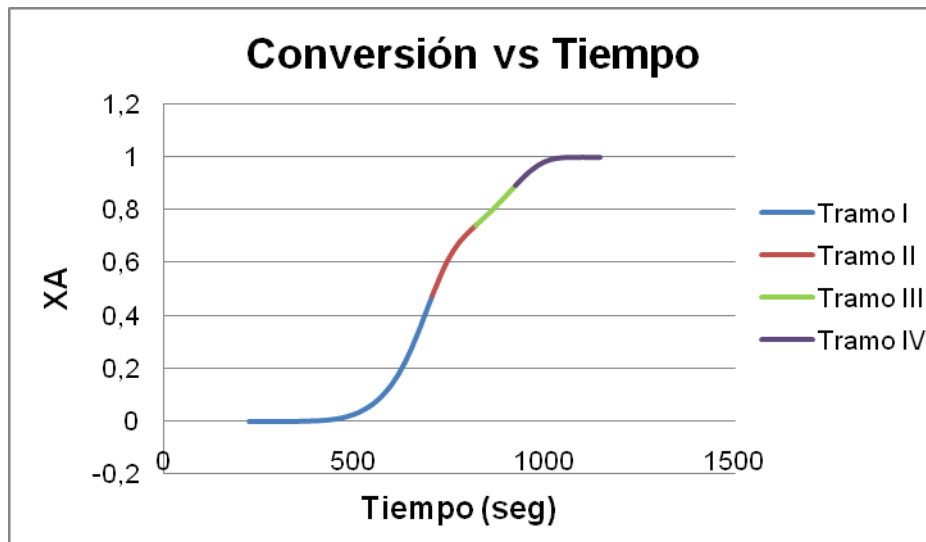


Figura 15. Conversión vs Tiempo.

La figura 16 presenta la conversión a diferentes temperaturas en muestras con diferente cantidad de iniciador; la figura 17 presenta la conversión a diferentes temperaturas en muestras que han polimerizado a diferentes velocidades de calentamiento y la figura 18 presenta los datos de conversión a diferentes temperaturas para muestras con diferente concentración de DVB.

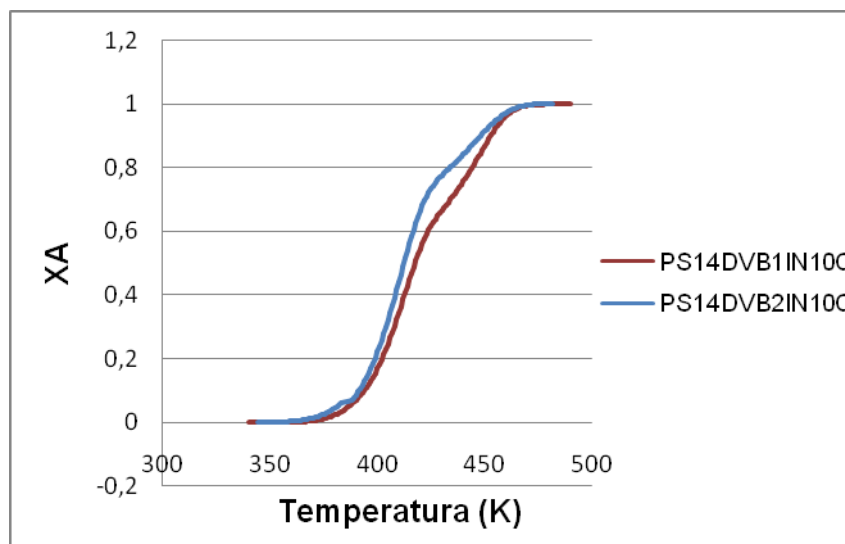


Figura 16. Conversiones con diferente cantidad de iniciador.

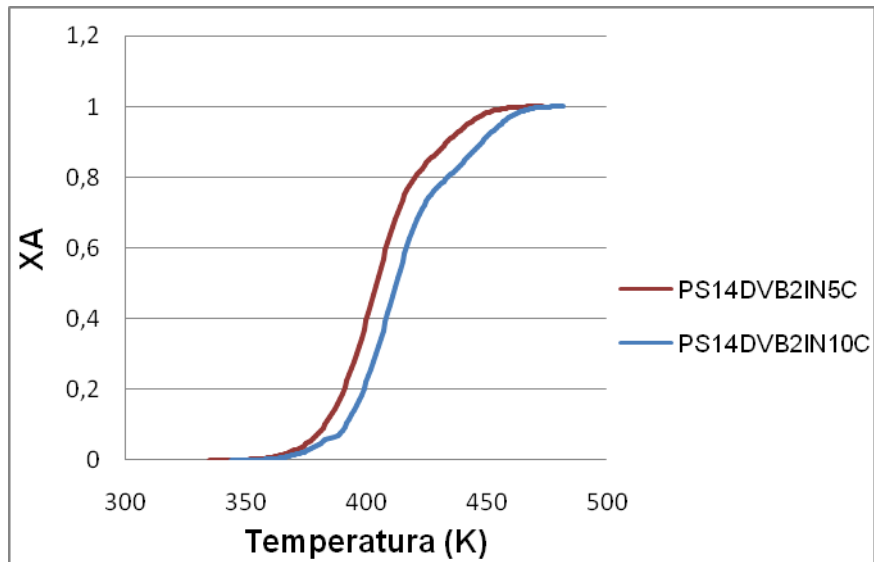


Figura 17. Conversiones con diferente velocidad de calentamiento.

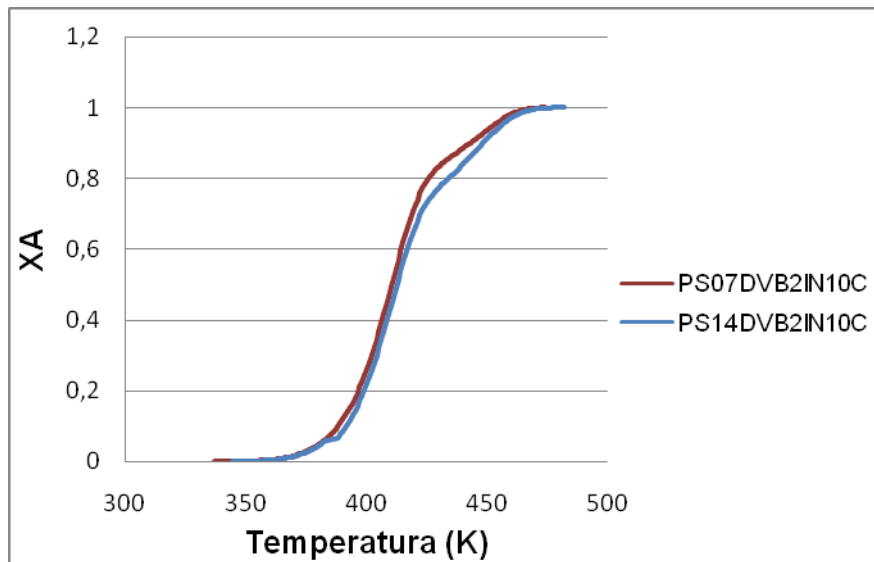


Figura 18. Conversiones con diferente cantidad de divinilbenceno.

5 ANALISIS DE RESULTADOS

Se observó que en el primer tramo, el orden de reacción es alrededor de 0.26, Independiente del contenido de DVB y de iniciador. En este tramo, la energía de activación varía entre 91612 J/mol y 131292 J/mol, que se puede comparar con el valor reportado en la literatura, que es 78703 J/mol. El factor pre exponencial A_0 se calculo entre $2,62E+11$ y $6,45E+16$.

Se observa que en los tramos II, III y IV, la energía de activación prácticamente es cero. Se encuentran excepciones en los tramos 2 y 3, en tres de las 7 muestras. En el tramo 4 se obtiene siempre a energía de activación nula.

La explicación que se propone sobre estos datos es la siguiente:

- ✓ En el tramo I ocurre reacción de polimerización dominada por la resistencia cinética que se refleja en una energía de activación del orden esperado en una reacción química de polimerización.
- ✓ En los otros tramos, en los que la energía de activación tiende a cero, se podría argüir que la polimerización continúa pero la resistencia dominante no es cinética (energía de activación tiende a 0), sino de otro tipo, que en el caso actual podría ser difusional.

La hipótesis de que la resistencia difusional domina en los tramos II a IV es previsible si se tiene en cuenta los siguientes incidentes:

1. El reactor no es agitado entonces la difusividad es relativamente baja.

2. La viscosidad del medio aumenta sustancialmente del orden de $1 \cdot 10^6$, por lo que los efectos difusionales se tornan importantes.
3. La mezcla reaccionante contiene DVB que al inducir entrecruzamiento, crea mayores restricciones difusionales en la mezcla reaccionante.

De otra parte, acorde con la hipótesis de un cambio de resistencia dominante durante la polimerización, sería de esperar que solamente el primer tramo refleje la cinética dominada por la reacción de polimerización. En los otros tramos se presenta la resistencia difusional por aumento del peso molecular.

El análisis anterior se puede soportar con los resultados obtenidos:

Obsérvese que en la tabla 4 a mayor contenido de DVB la relación de áreas del segundo al primer pico aumenta. Era de esperarse si se parte de que la resistencia difusional aumenta con el nivel de entrecruzamiento de las moléculas que podría esperarse de un mayor contenido de DVB.

De otra parte la figura 19 permite observar que en el tramo I se presenta la mayor pendiente, es decir mayor velocidad de polimerización. A partir del tramo II la pendiente disminuye lo que indica que la velocidad de polimerización disminuye. Estos hechos sugieren que hay un cambio de mecanismo dominante de la reacción. Se sugiere que el primer tramo corresponde a un evento puramente cinético, es decir que la resistencia dominante es cinética. A partir del segundo tramo, la resistencia dominante es la difusión, que es cada vez mayor debido al aumento permanente y suficiente de la viscosidad del medio.

Para observar los efectos de los cambios de las diferentes variables se superponen las conversiones (ver ANEXO F).

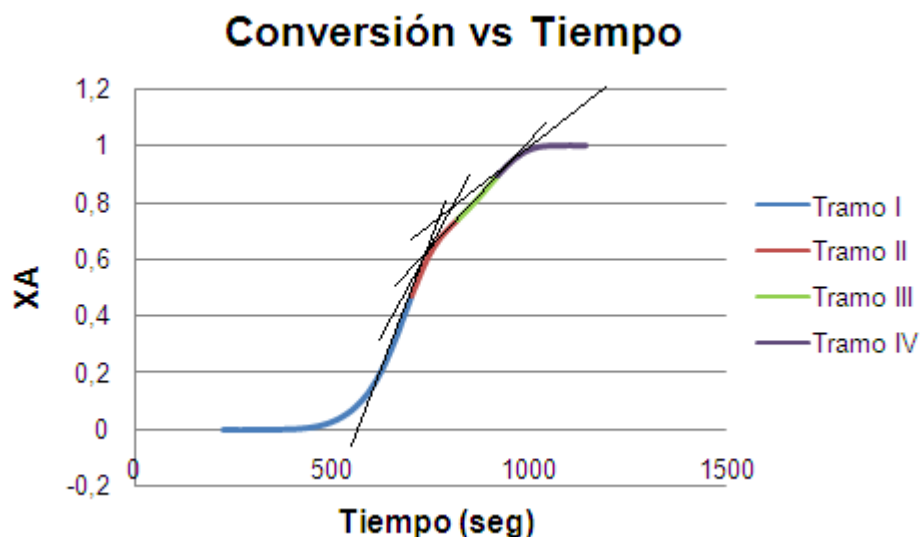


Figura 19. Conversión vs Tiempo.

Las figuras 14 y 15 sugieren cambios en la tendencia de la conversión que corresponden precisamente a diferentes tramos del termograma. Es de esperar que una expresión cinética que sea válida para un tramo, resulte inadecuada para otro tramo precisamente por el cambio de tendencia anotado.

La figura 16 indica que a mayor contenido de iniciador en la mezcla reaccionante la conversión ocurre a menor temperatura, es decir a menor tiempo de reacción, mayor velocidad de reacción. Este resultado es consecuente con el hecho conocido de que la iniciación es la etapa más lenta del proceso de polimerización en cadena.

La figura 17 indica que a mayor velocidad de calentamiento en la polimerización, el proceso ocurre a temperaturas más altas, sin embargo obsérvese que la pendiente de las dos curvas es aproximadamente la misma. Estos resultados están en concordancia con el hecho conocido de que a una velocidad mayor de calentamiento ocurre un atraso del proceso que sin embargo no afecta la cinética intrínseca, en otras palabras, el mismo proceso ocurre después cuando la velocidad de calentamiento es mayor.

La figura 18 parece indicar que el efecto de la proporción de DVB sobre la curva de conversión temperatura es prácticamente nulo excepto precisamente en el cambio del tramo 1 a 2 que puede sugerir el cambio de la resistencia cinética a la resistencia difusional que depende mayormente del cambio de viscosidad pero que también puede verse afectado por la concentración del DVB, es decir por un mayor entrecruzamiento que haría aun más significativa la resistencia difusional.

6 CONCLUSIONES

- ✓ La cinética de polimerización en el primer tramo es dominada por la resistencia cinética, mientras que en los demás tramos se rige por una resistencia difusional, haciendo que la velocidad de reacción sea cada vez más lenta.
- ✓ Para explicar los datos experimentales, se concluye que no es necesario suponer que durante el proceso de polimerización ocurra más de una reacción.
- ✓ La cantidad de divinilbenceno tiene el efecto de aumentar el tamaño del segundo pico y además a mayor cantidad de DVB aumenta la resistencia difusional, lo que se refleja en una menor velocidad de reacción.

RECOMENDACIONES

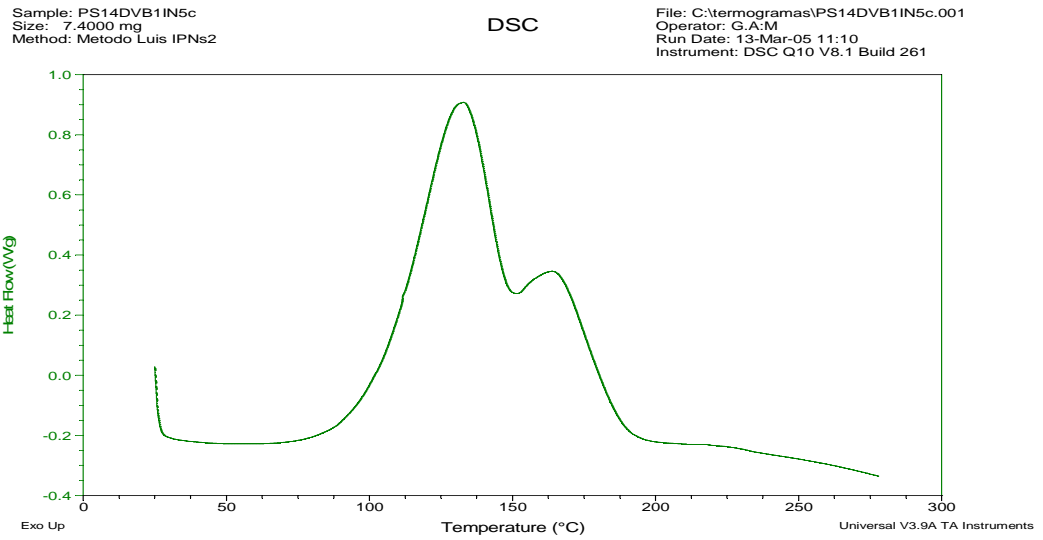
- ✓ Para futuros estudios, se recomienda introducir la concentración del divinilbenceno en la ecuación cinética.
- ✓ Se recomienda elaborar un modelo cinético con base en la resistencia difusional.
- ✓ Puesto que se presentan pérdidas en peso de las muestras, se recomienda afinar el protocolo experimental.

BIBLIOGRAFIA

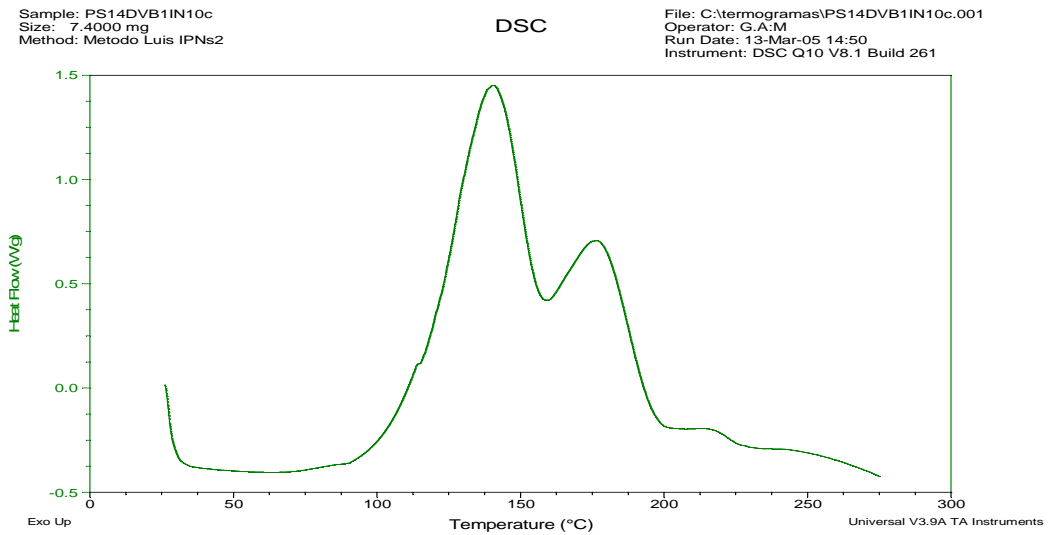
1. ASKELAND, Donald R, PHULÉ, Pradeep P. Ciencia e ingeniería de los materiales. Thomson. cuarta edición. 2004, 670-675.
2. RAMIS, Xavier. Estudio de la eficiencia de sistemas químicos de iniciación del curado de resinas de poliéster insaturado. Universitat politècnica de Catalunya. 24-25, 31-33,113-114.
3. FOGLER, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación, tercera edición, 2001.
4. LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Limusa Wiley. Tercera edición, 2004.
5. BRICEÑO, Octavio, GOMEZ, Hernando. Determinación de una cinética de polimerización por calorimetría. Universidad Industrial de Santander, 1991.
6. Norma ASTM E 2041-03. Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method.
7. BILLMEYER, Fred Wallace. Ciencia de los polímeros. Reverté, 285-288.
8. Analizador de datos "Origin Lab".
9. TA Universal Analysis.
10. OSPINA, Javier, Rondón, Andrea. Calorimetría de barrido diferencial (DSC Q10).
11. Microsoft office Excel 2007.
12. CHARRIS, Rosamery, ROA, Genubath. Calorimetría diferencial del sistema de polimerización estireno – divinilbenceno. Bucaramanga. 2007. Trabajo de Grado. Escuela de Ingeniería Química.

ANEXO A. Termogramas obtenidos

✓ PS14DVB1IN5C



✓ PS14DVB1IN10C

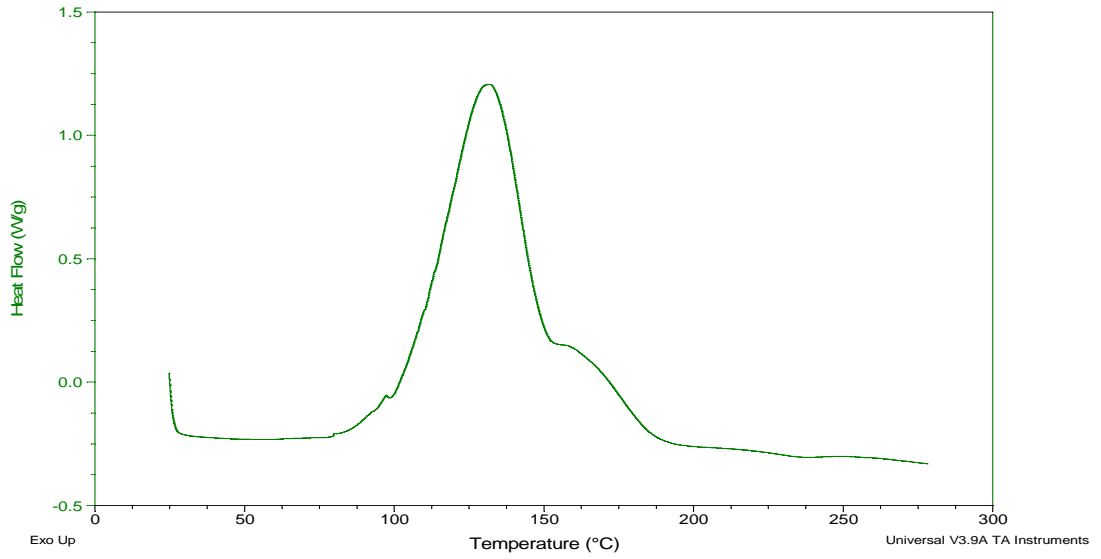


✓ PS14DVB2IN5C

Sample: PS14DVB2IN5c
Size: 8.5000 mg
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: C:\termogramas\PS14DVB2IN5c.001
Operator: G.A.M
Run Date: 14-Mar-05 09:07
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

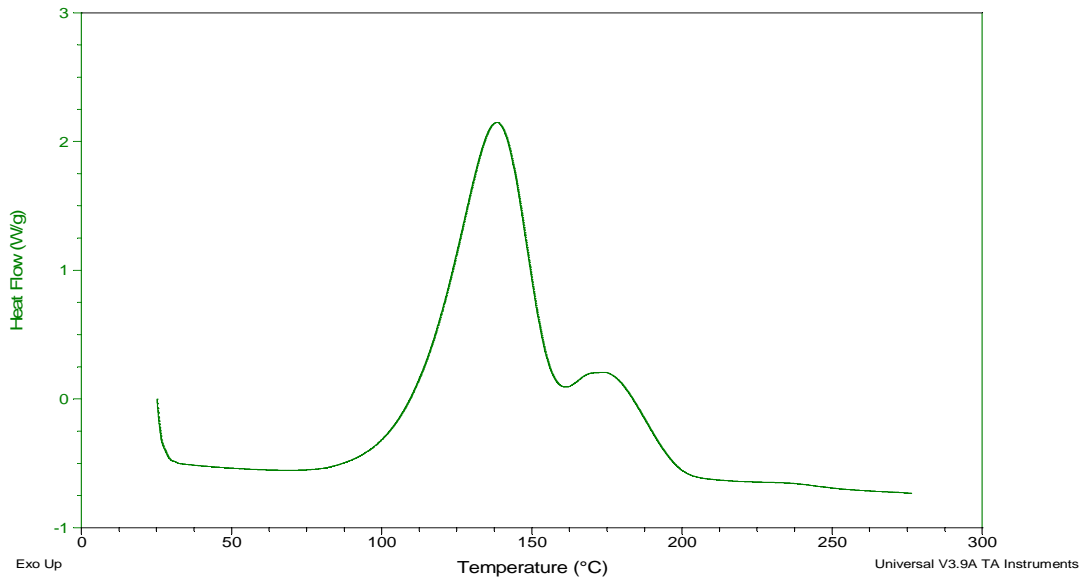


✓ PS14DVB2IN10C

Sample: PS14DVB2IN10c2
Size: 7.6000 mg
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: C:\termogramas\PS14DVB2IN10c2.001
Operator: G.A.M
Run Date: 27-Mar-05 11:04
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

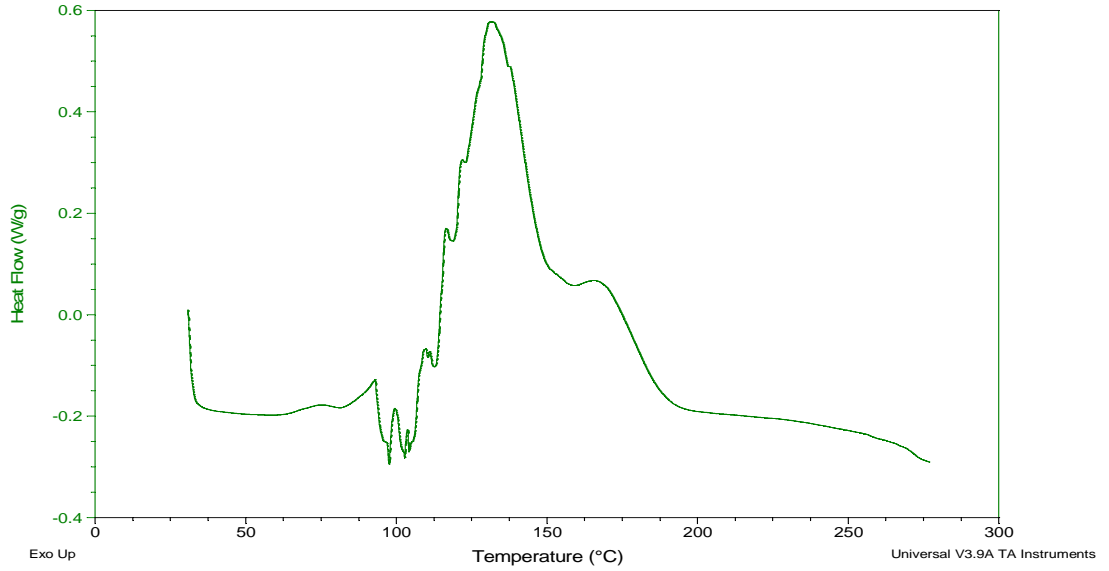


✓ PS07DVB1IN5C

Sample: PS07DBV1IN5c
Size: 6.8000 mg
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: C:\termogramas\PS07DBV1IN5c.001
Operator: G.A.M
Run Date: 18-Mar-05 10:22
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

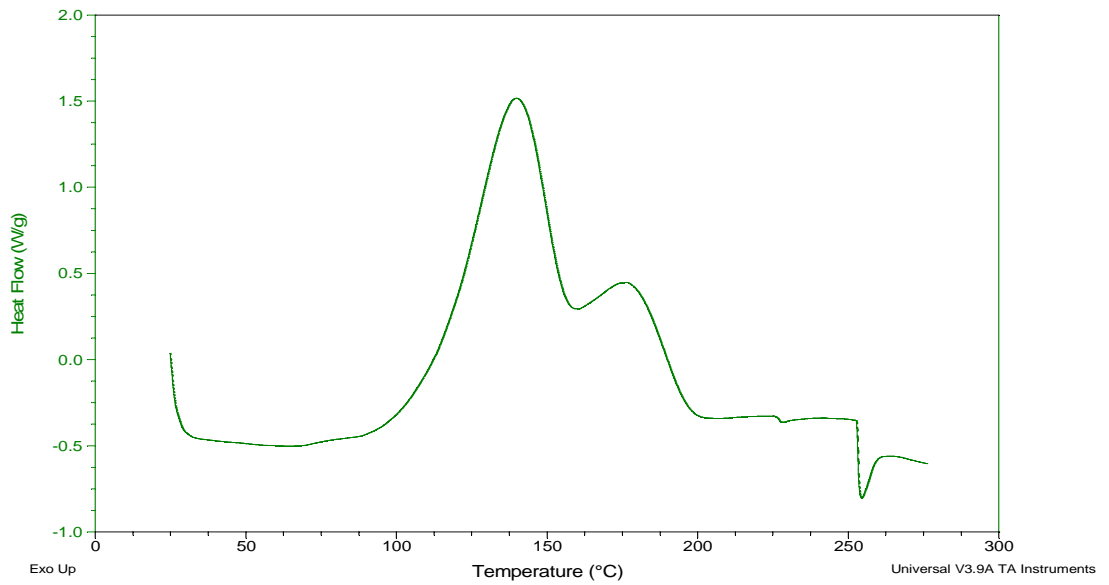


✓ PS07DVB1IN10C

Sample: PS07DBV1IN10c
Size: 8.5000 mg
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: C:\termogramas\PS07DBV1IN10c.001
Operator: G.A.M
Run Date: 18-Mar-05 08:47
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

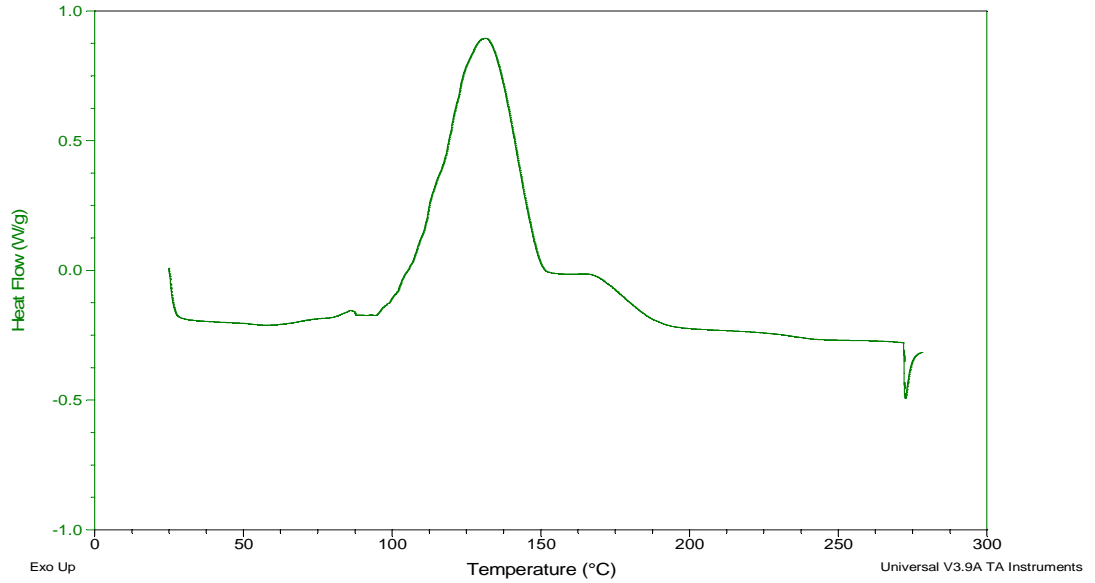


✓ PS07DVB2IN5C

Sample: PS07DVB2IN5c
Size: 8.5000 mg
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: C:\termogramas\PS07DVB2IN5c.002
Operator: G.A:M
Run Date: 20-Mar-05 15:47
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

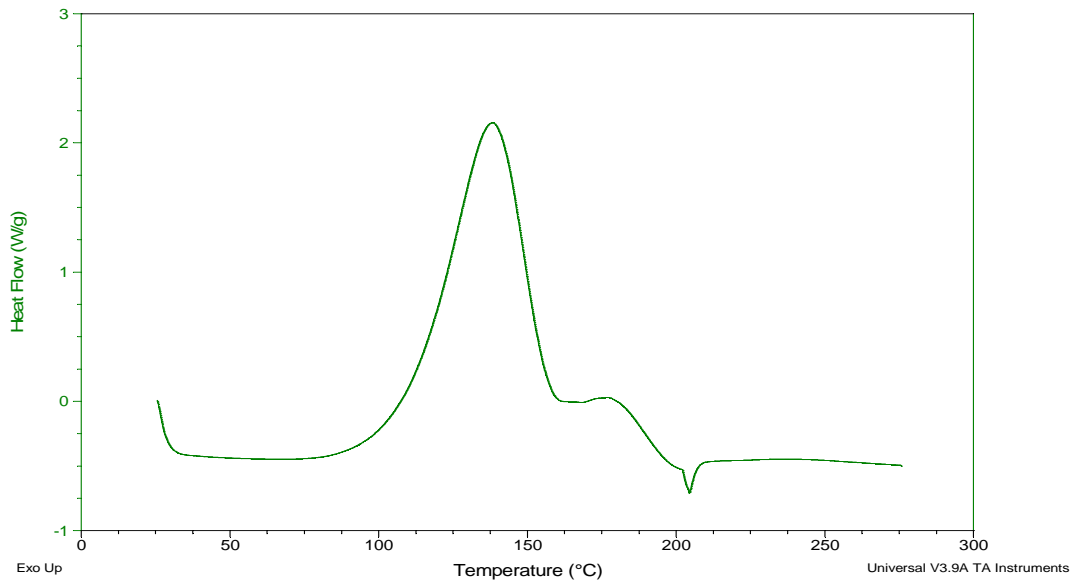


✓ PS07DVB2IN10C

Sample: PS07DVB2IN10c
Size: 7.4000 mg
Method: Metodo Luis IPNs2

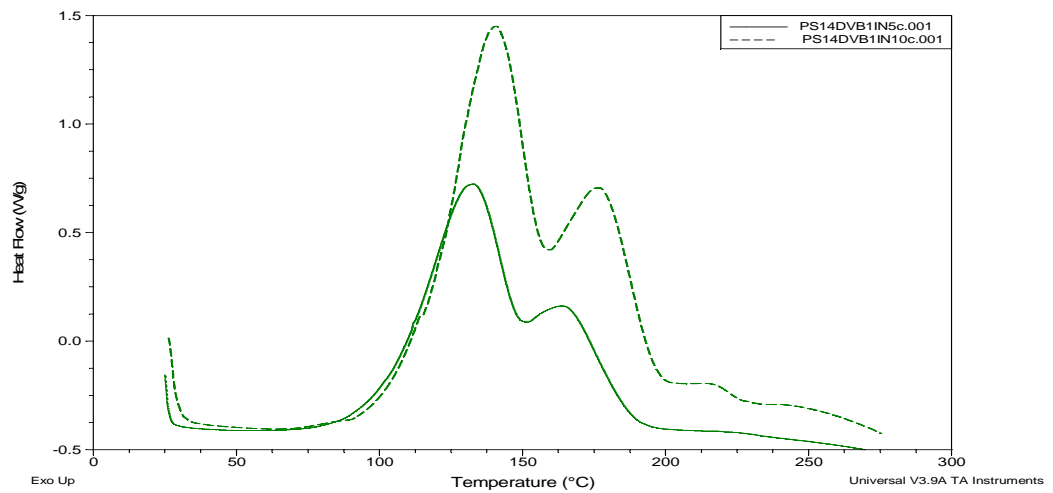
DSC

File: C:\termogramas\PS07DVB2IN10c.001
Operator: G.A:M
Run Date: 19-Mar-05 10:36
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

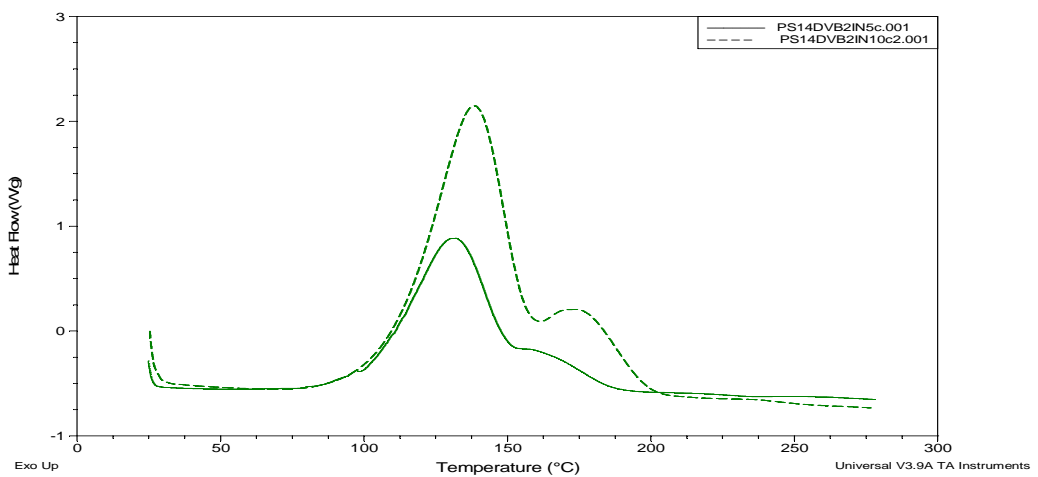


ANEXO B. Termogramas superpuestos

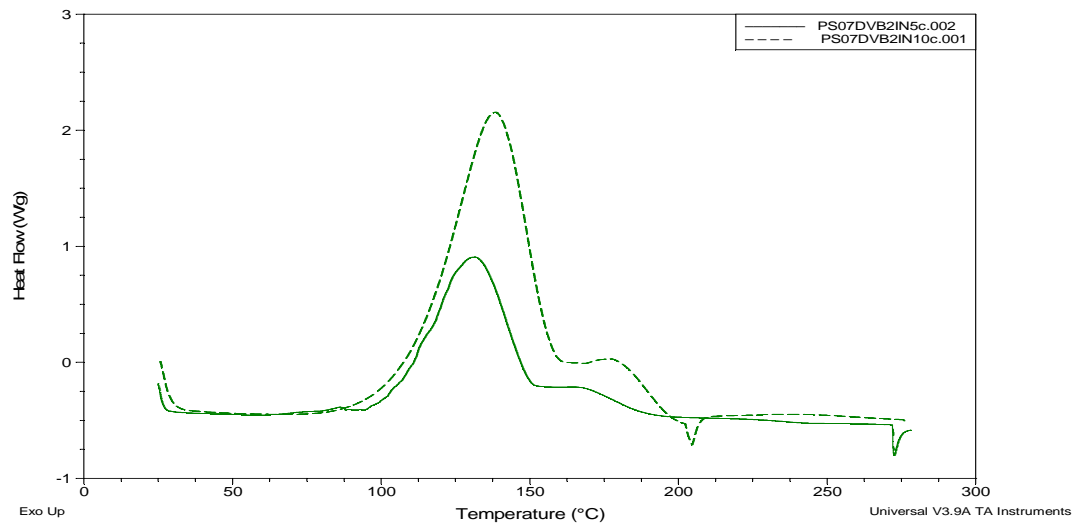
✓ Diferente velocidad de calentamiento:



PS14DVB1IN5C Y PS14DVB1IN10C

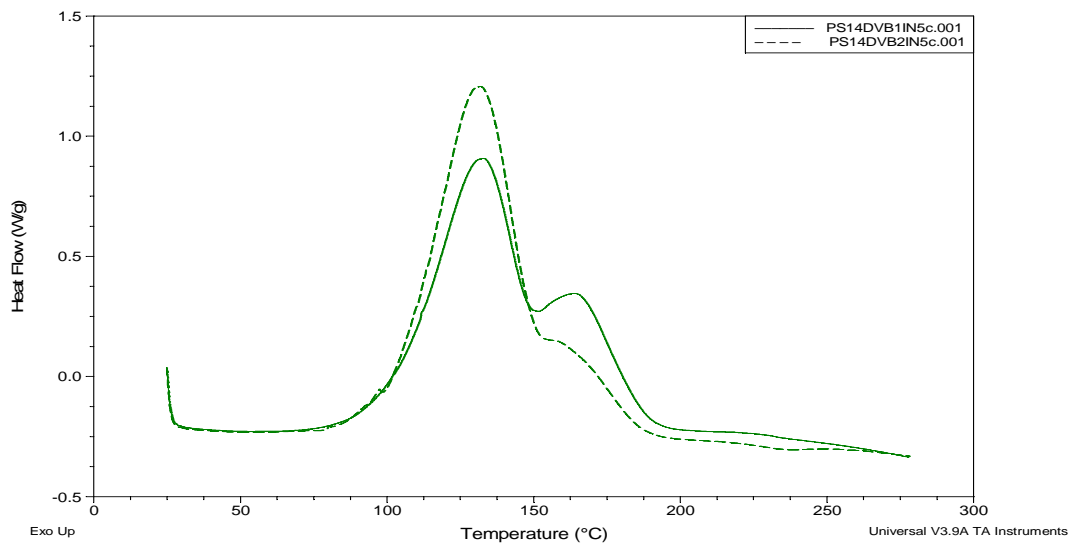


PS14DVB2IN5C Y PS14DVB2IN10C

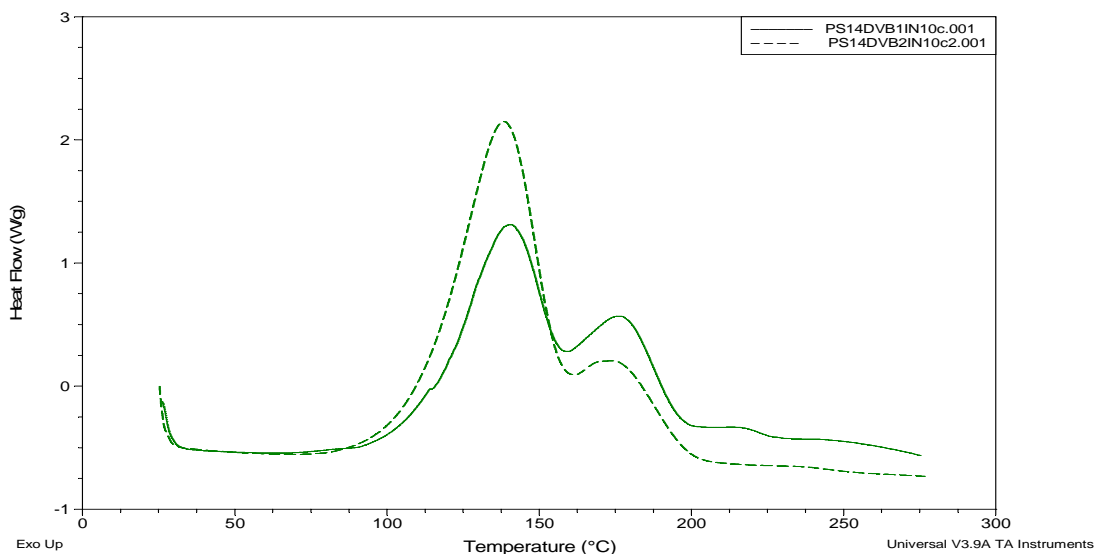


PS07DVB2IN5C Y PS07DVB2IN10C

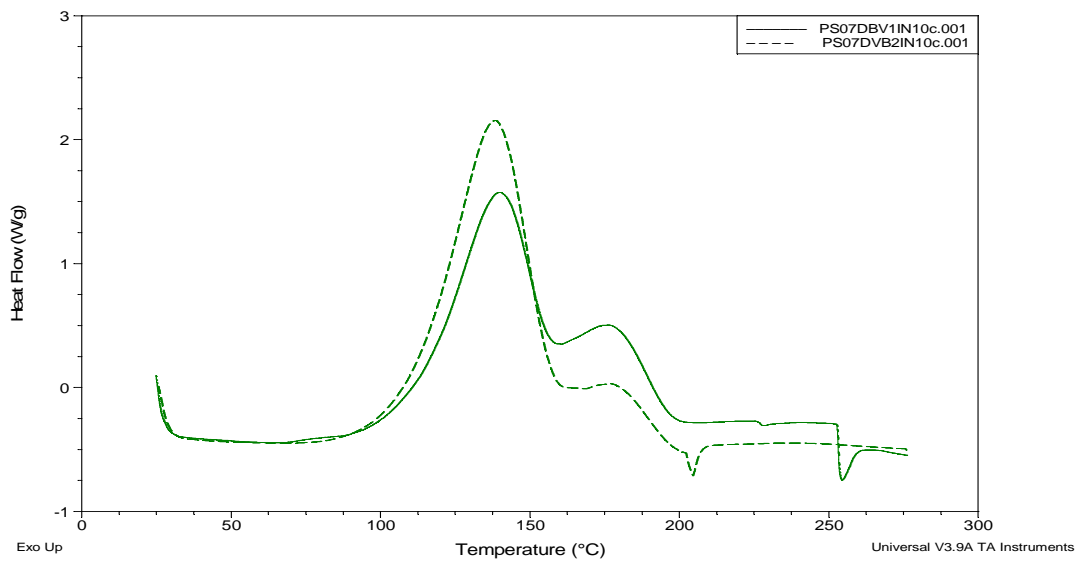
✓ Diferente cantidad de iniciador:



PS14DVB1IN5C Y PS14DVB2IN5C

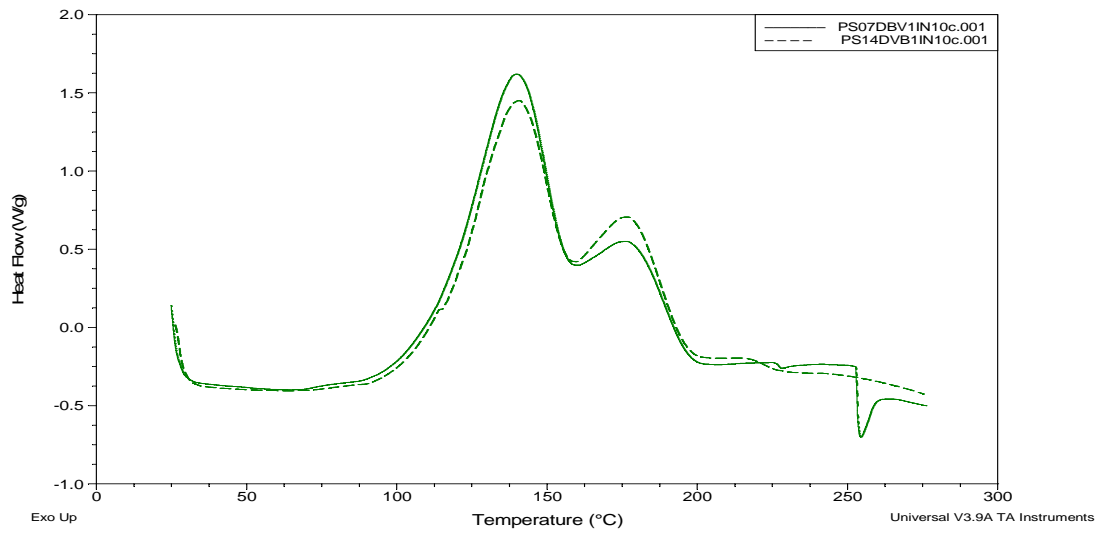


PS14DVB1IN10C Y PS14DVB2IN10C

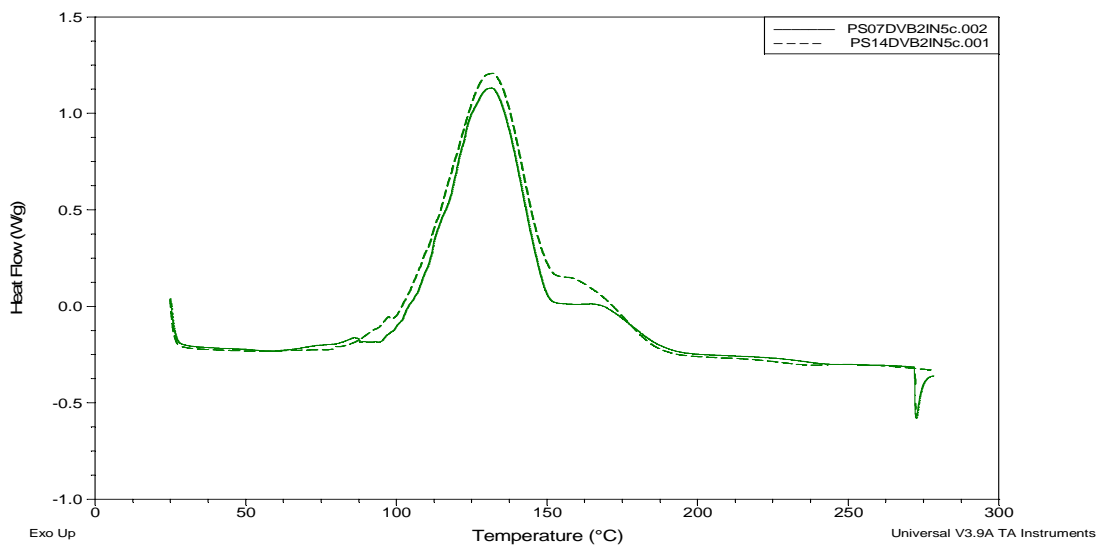


PS07DVB1IN10C Y PS07DVB2IN10C

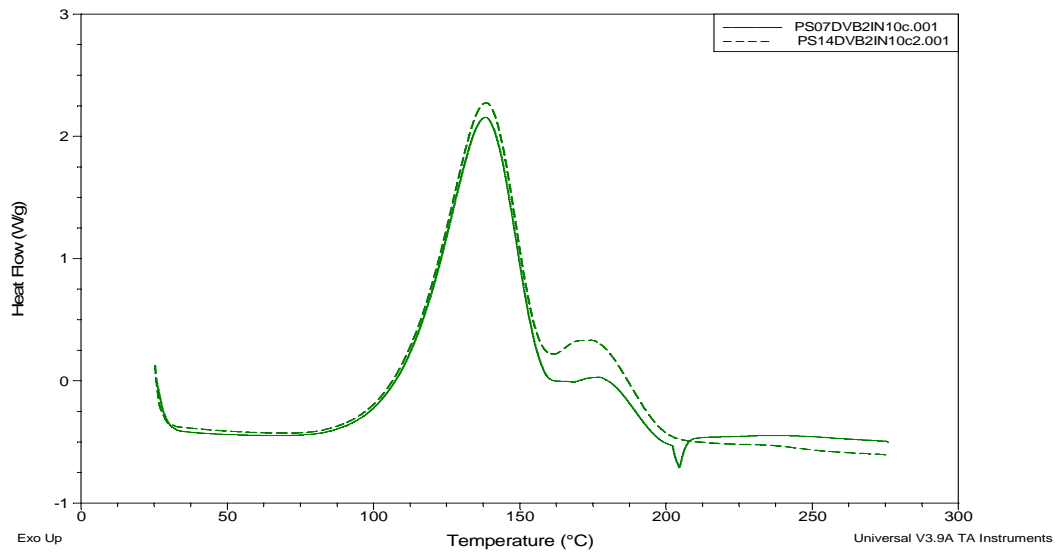
✓ Diferente cantidad de divinilbenceno:



PS07DVB1IN10C Y PS14DVB1IN10C

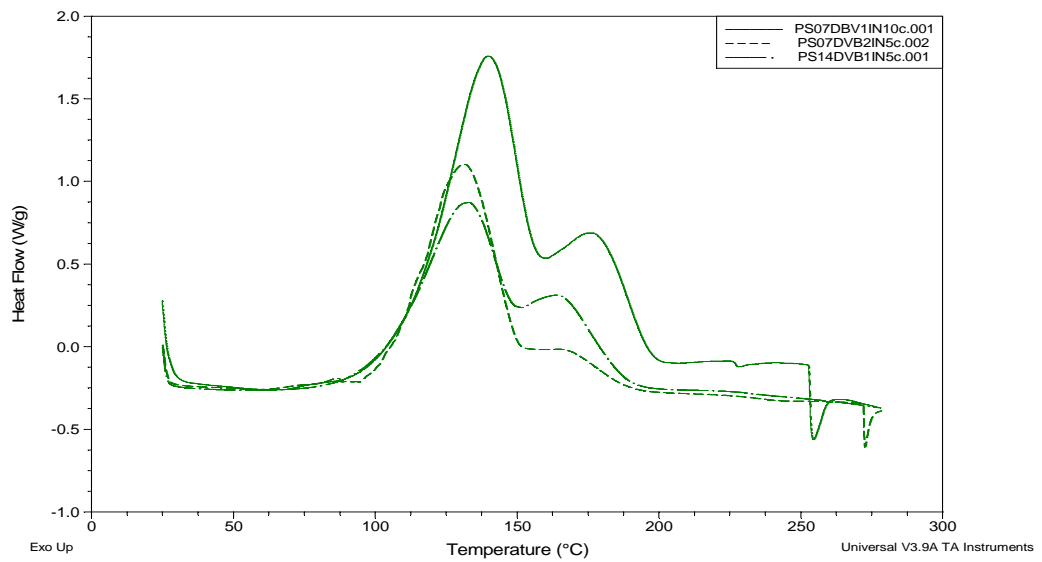


PS07DVB2IN5C Y PS14DVB2IN5C



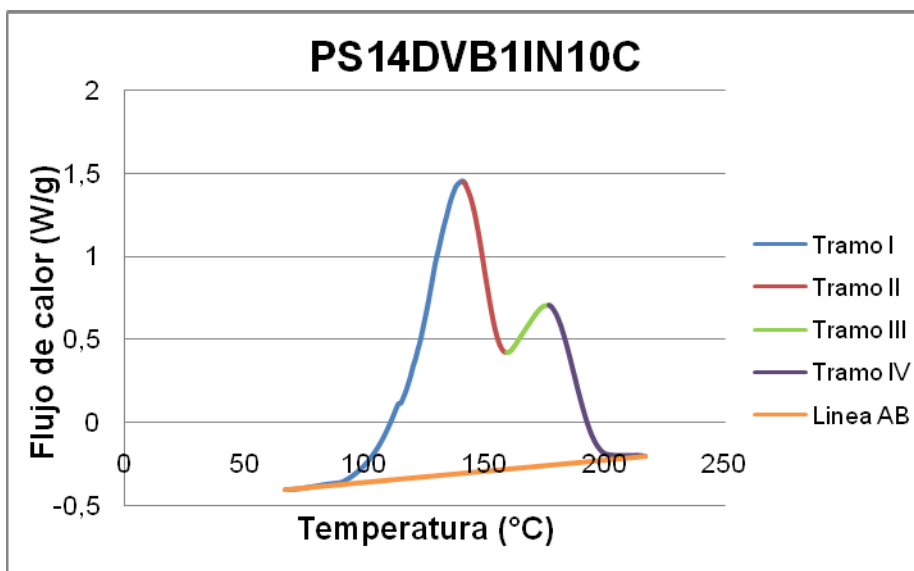
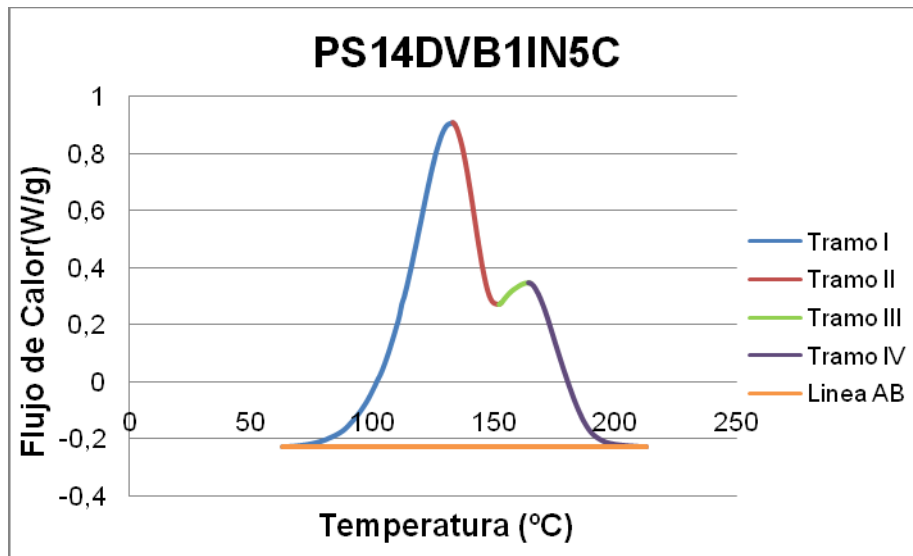
PS07DVB2IN10C Y PS14DVB2IN10C

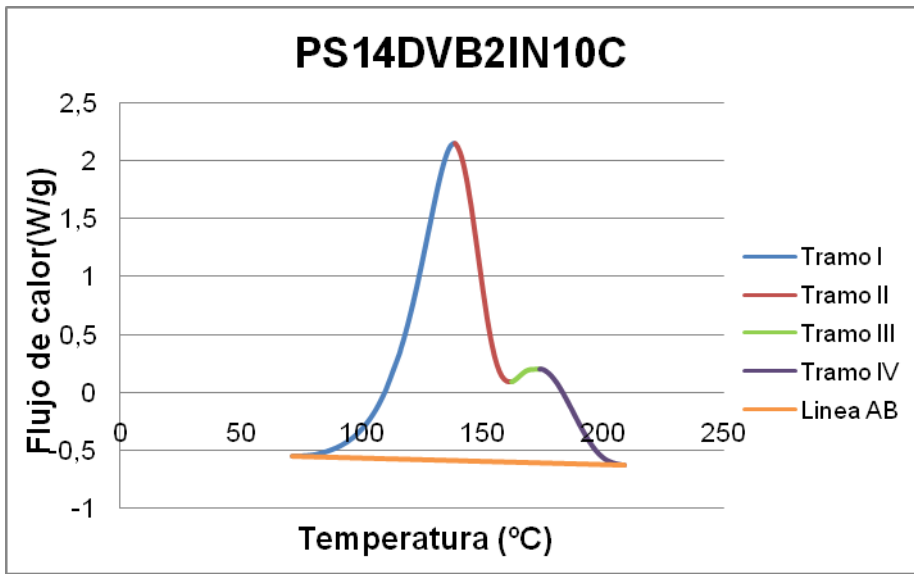
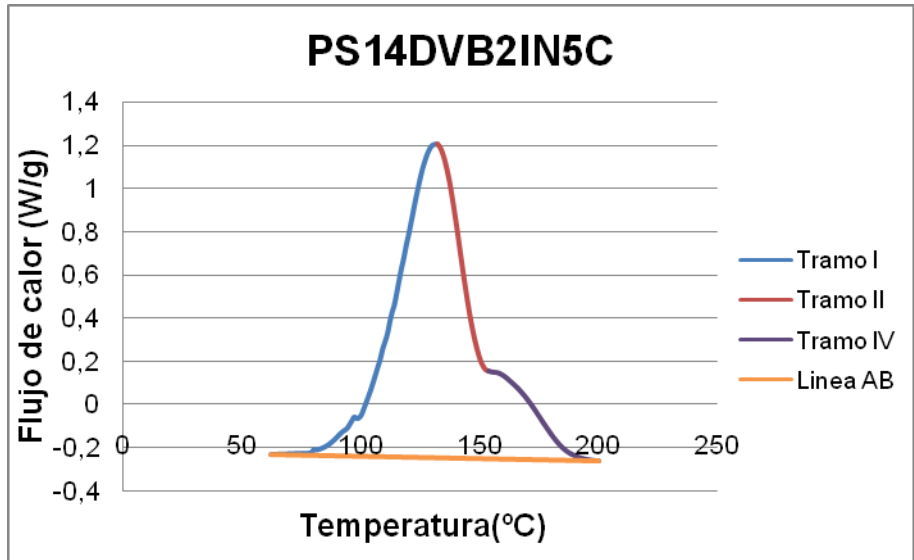
✓ Superposición para analizar el termograma que falló.

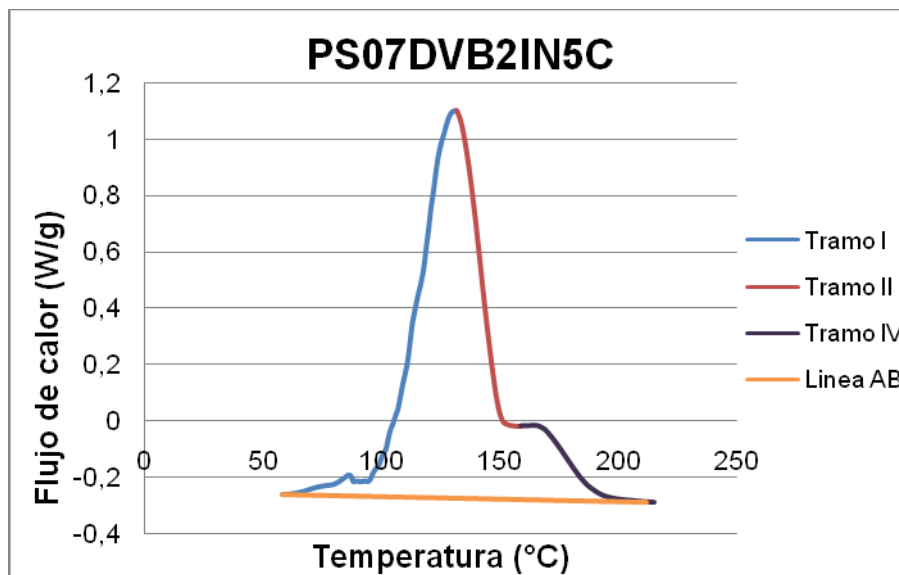
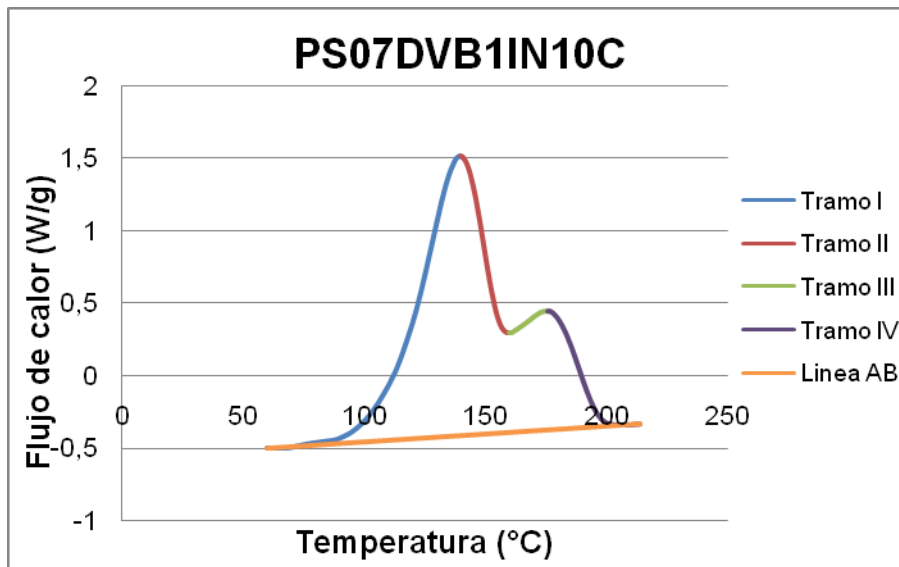


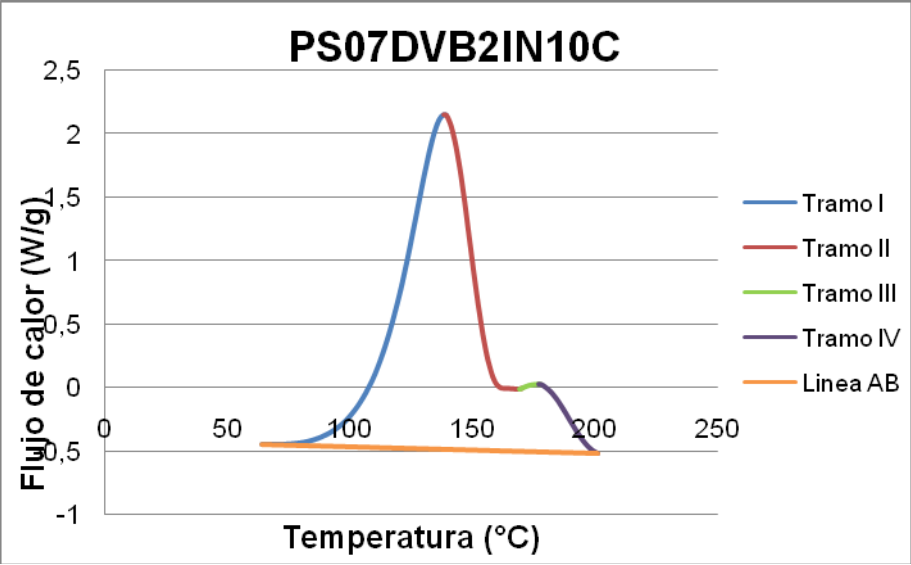
PS07DVB1IN10C, PS07DVB2IN5C Y PS14DVB1IN5C

ANEXO C. División de termogramas en tramos

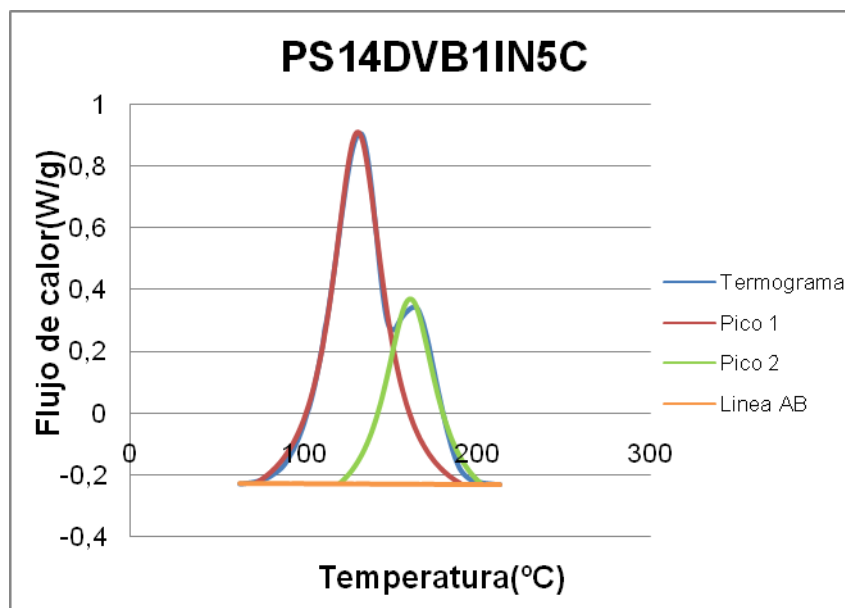






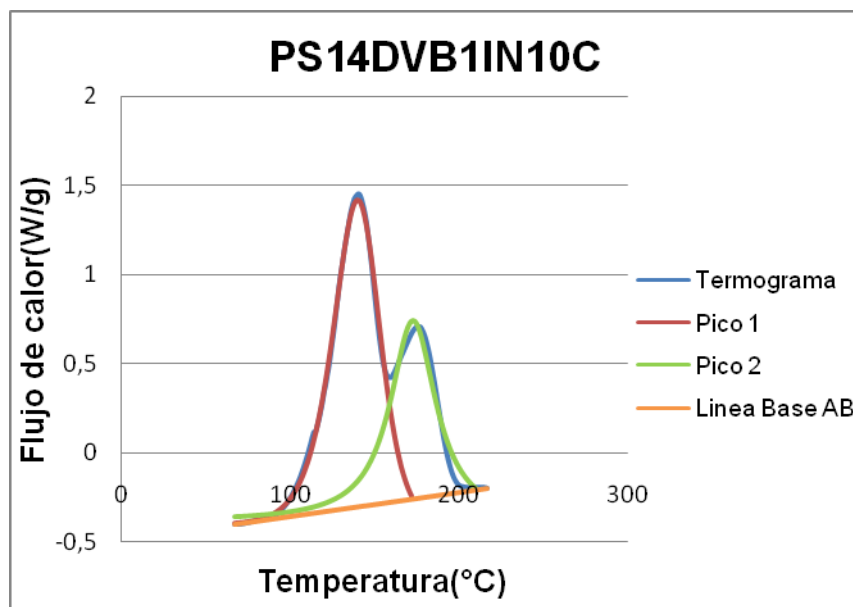


ANEXO D. Separación de picos



Funciones ajustadas para la separación de picos:

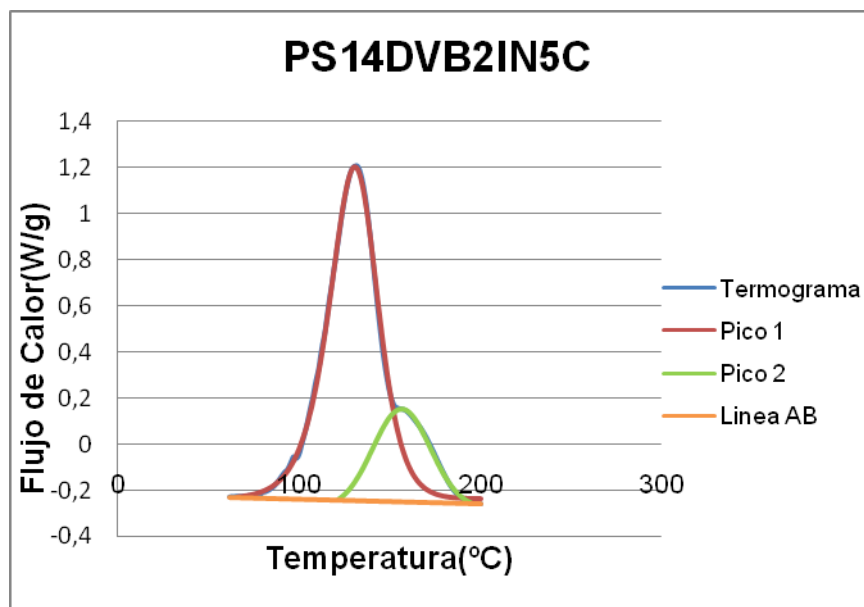
PICO 1		PICO 2	
Modelo	Lorentz	Modelo	Lorentz
Ecuación		Ecuación	
$y=y_0+(2*A/PI)*(w/(4*(x-xc)^2 +w^2))$		$y=y_0+(2*A/PI)*(w/(4*(x-xc)^2 +w^2))$	
Parámetros		Parámetros	
y0	-0,33505	y0	-0,34738
Xc	131,13801	xc	161,52207
W	35,92323	w	36,134
A	70,33243	A	40,83497



Funciones ajustadas para la separación de picos:

PICO 1	
Modelo	Asym2Sig
Ecuación $y = y_0 + A * (1 / (1 + \exp(-(x - x_c + w_1/2) / w_2))) * (1 - 1 / (1 + \exp(-(x - x_c - w_1/2) / w_3)))$	
Parámetros	
y0	-0,4037
Xc	143,21962
A	7,06731
w1	1,43809E-12
w2	11,21801
w3	7,79927

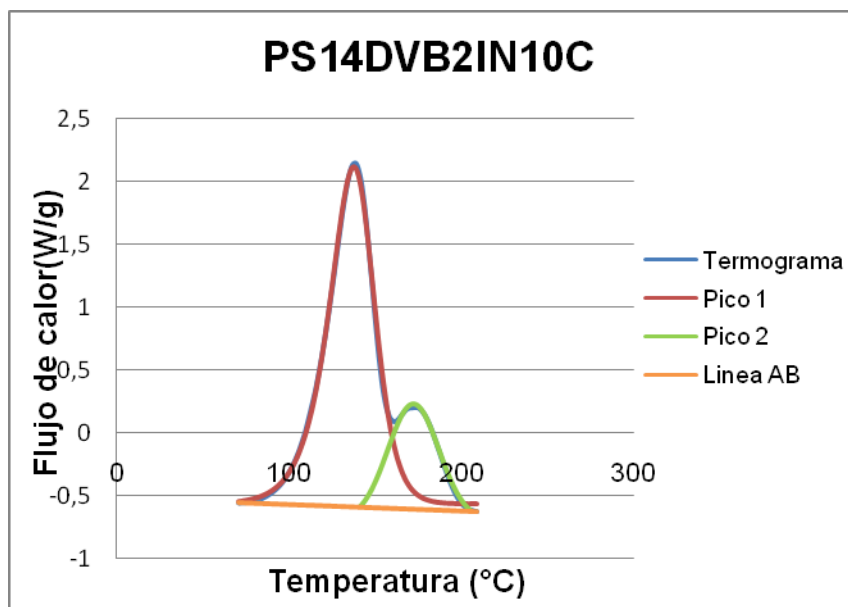
PICO 2	
Modelo	Lorentz
Ecuación $y = y_0 + (2 * A / \pi) * (w / (4 * (x - x_c)^2 + w^2))$	
Parámetros	
y0	-0,38708
x_c	173,01557
w	33,04862
A	58,59468



Funciones ajustadas a separación de picos:

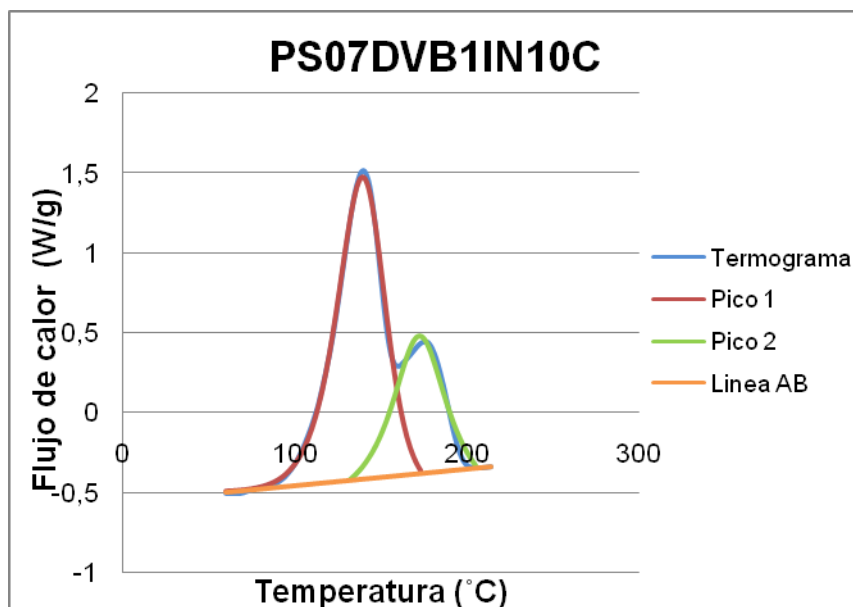
PICO 1	
Modelo	Asym2Sig
Ecuación $y=y_0+A*(1/(1+\exp(-(x-xc+w1/2)/w2)))*(1-1/(1+\exp(-(x-xc-w1/2)/w3))))$	
Parámetros	
y0	-0,23904
Xc	133,05454
A	5,04489
w1	2,06999
w2	10,37551
w3	7,54731

PICO 2	
Modelo	Gauss
Ecuación $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$	
Parámetros	
y0	-0,27859
xc	156,64454
w	31,63597
A	17,00238



Funciones ajustadas a separación de picos:

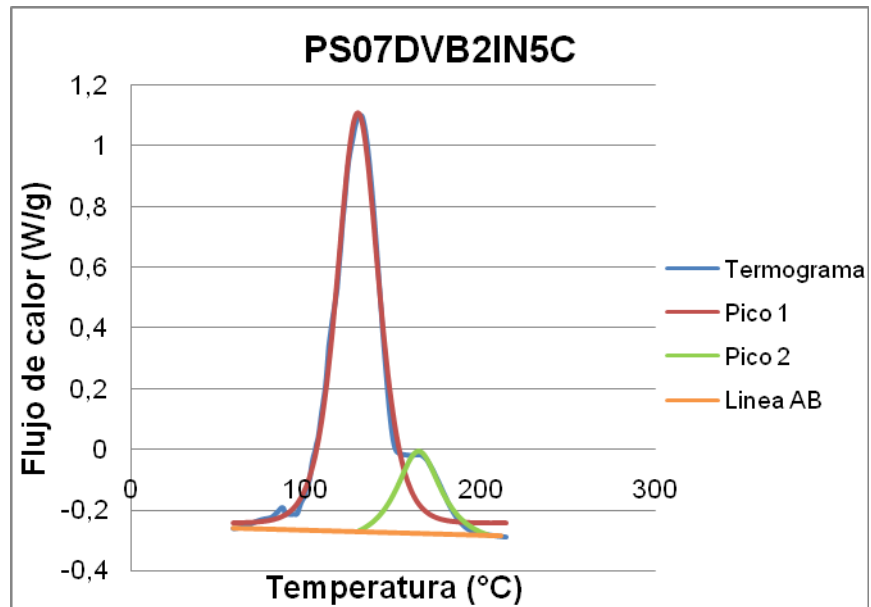
PICO 1		PICO 2	
Modelo	Asym2Sig	Modelo	Gauss
Ecuación $y=y_0+A*(1/(1+\exp(-(x-xc+w1/2)/w2)))*(1-1/(1+\exp(-(x-xc-w1/2)/w3)))$		Ecuación $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$	
Parámetros		Parámetros	
y0	-0,56192	y0	-0,68795
Xc	141,88256	xc	171,83634
A	10,06978	w	29,62028
w1	2,60E-18	A	34,06193
w2	11,36418		
w3	6,71429		



Funciones ajustadas a separación de picos:

PICO 1	
Modelo	Asym2Sig
Ecuación	
$y = y_0 + A \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(-(x - x_c + w_1/2)/w_2)} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \exp(-(x - x_c - w_1/2)/w_3)} \right)$	
Parámetros	
y0	-0,49733
Xc	142,97636
A	7,60219
w1	1,29E-59
w2	11,48414
w3	7,61746

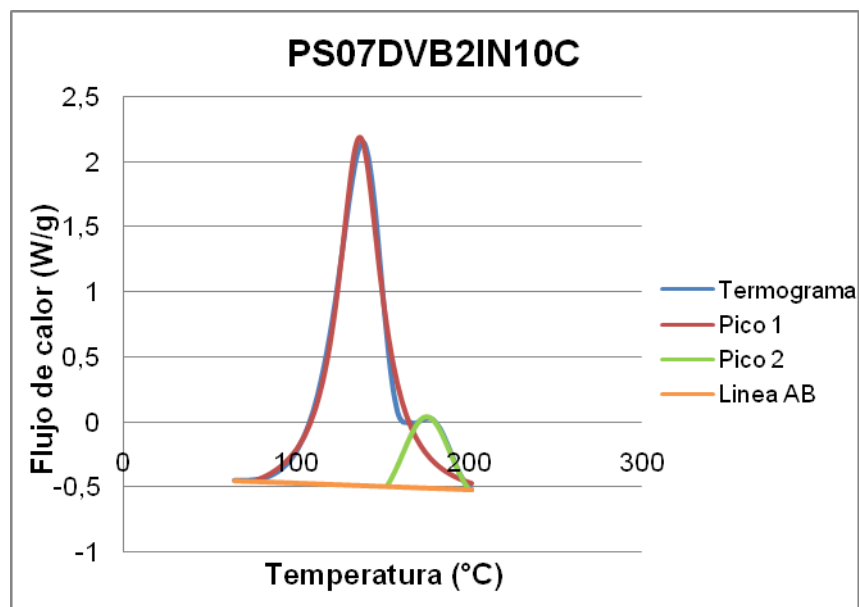
PICO 2	
Modelo	Lorentz
Ecuación	
$y = y_0 + \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2}$	
Parámetros	
y0	-0,64753
xc	172,38012
w	40,91225
A	72,47



Funciones ajustadas a separación de picos:

PICO 1	
Modelo	Logistpk
Ecuación	
$y = y_0 + 4 \cdot A \cdot \exp(-(x-x_c)/w) / (1 + \exp(-(x-x_c)/w))^2$	
Parámetros	
y0	-0,24166
Xc	129,72594
W	7,89836
A	1,35248

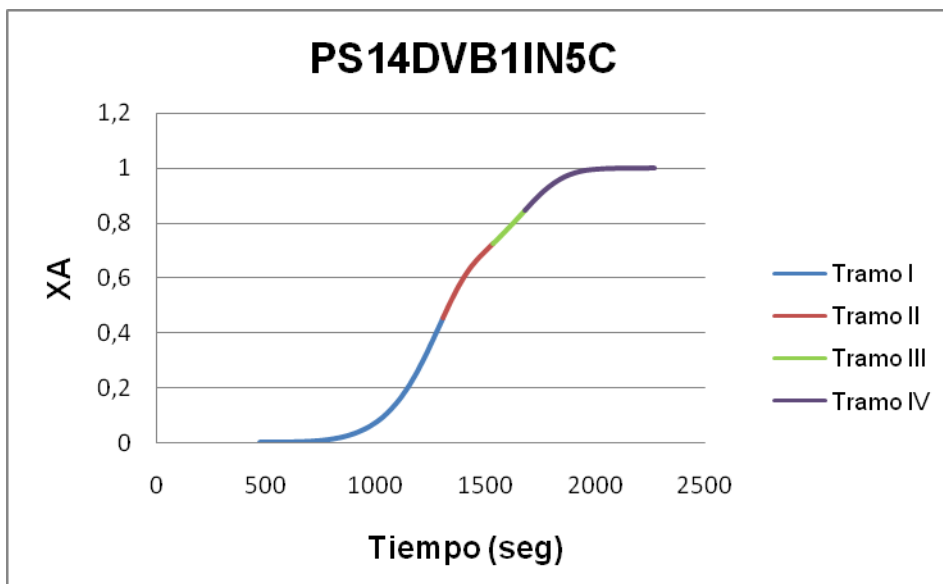
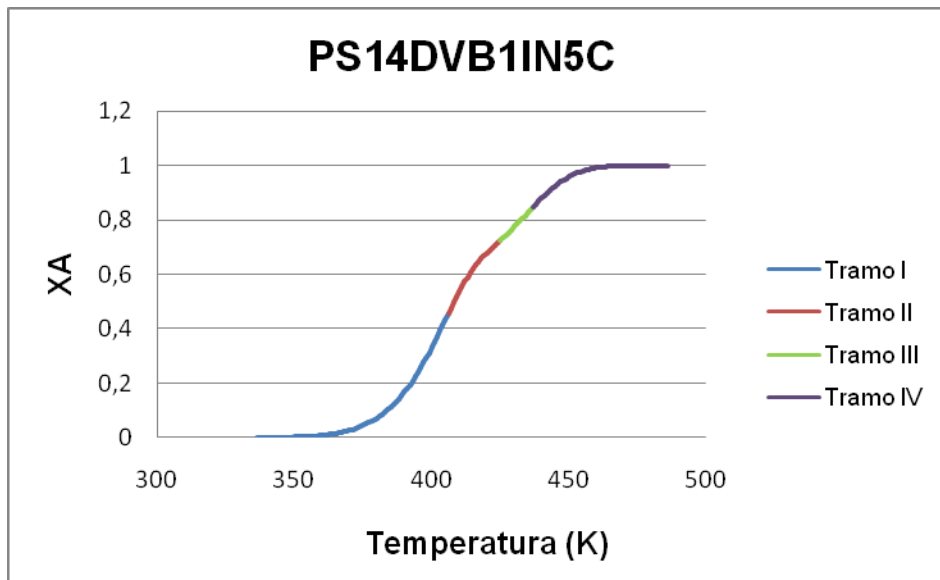
PICO 2	
Modelo	Lorentz
Ecuación	
$y = y_0 + (2 \cdot A / \pi) \cdot (w / (4 \cdot (x-x_c)^2 + w^2))$	
Parámetros	
y0	-0,32894
xc	164,46915
w	32,39602
A	16,4375

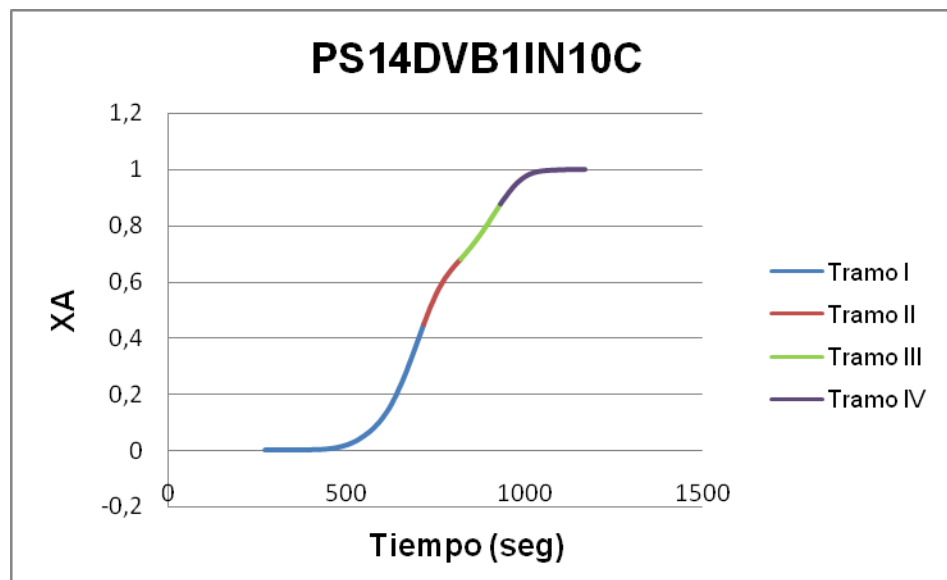
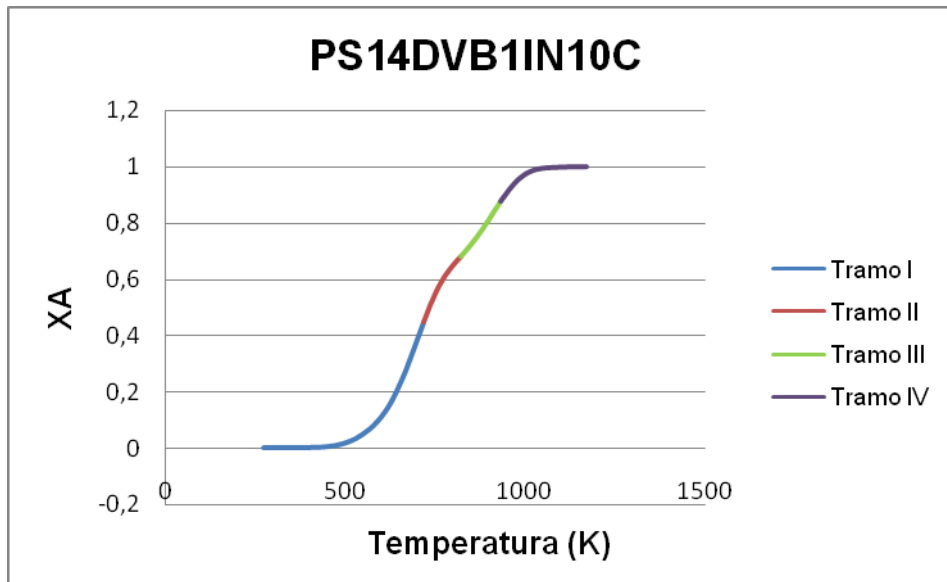


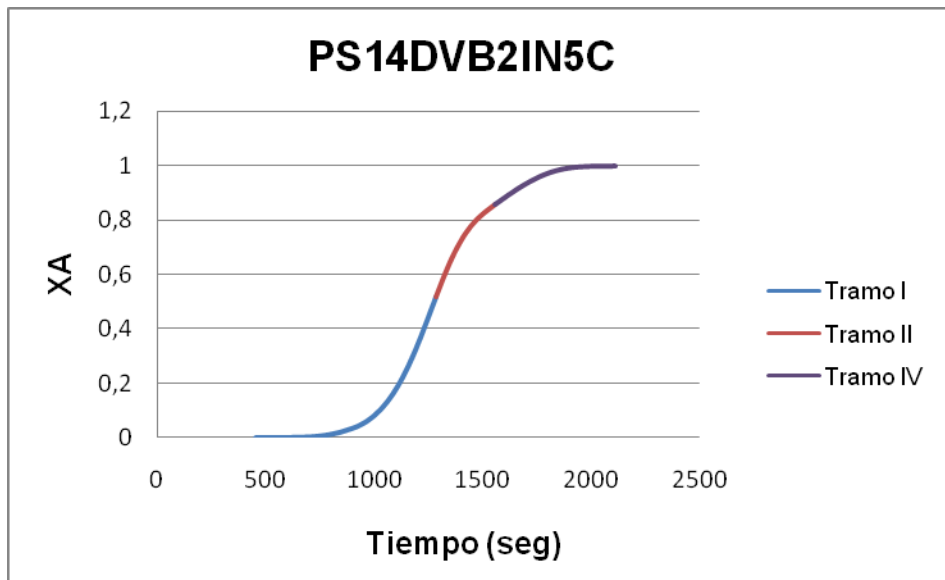
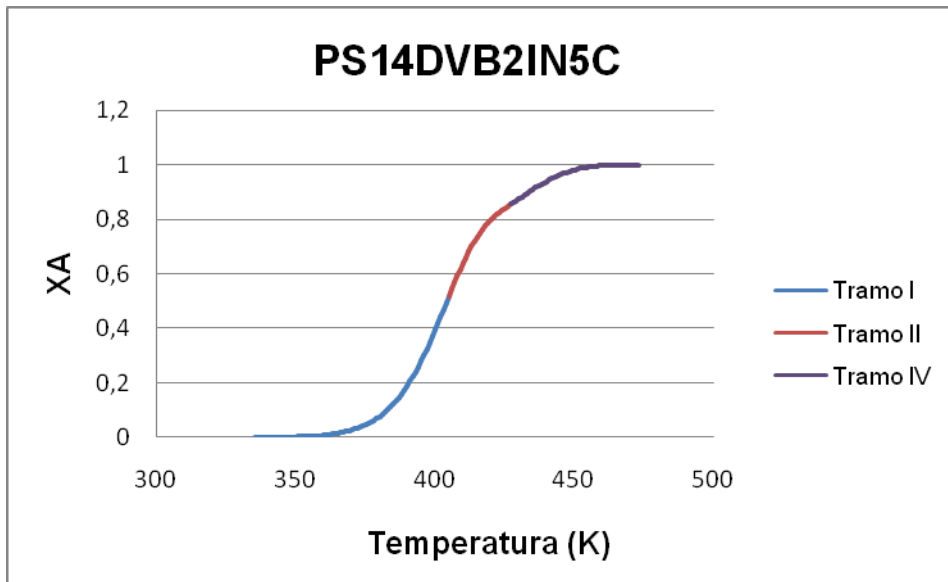
Funciones ajustadas a separación de picos:

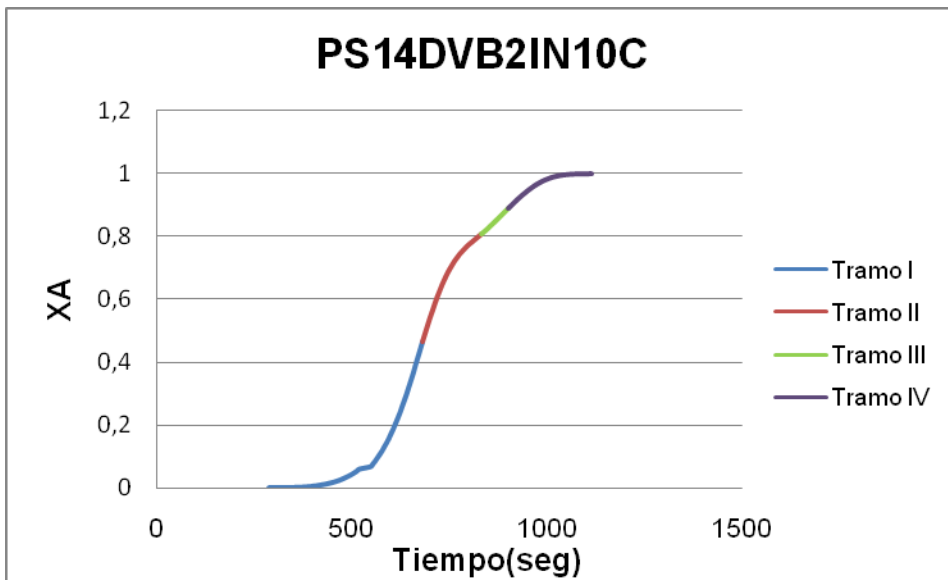
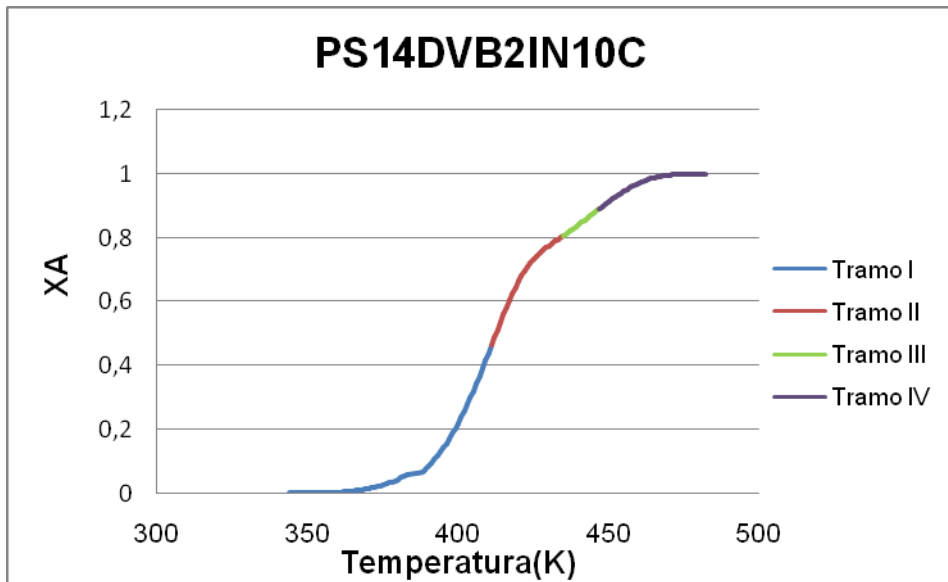
PICO 1		PICO 2	
Modelo	Lorentz	Modelo	Gauss
Ecuación		Ecuación	
$y = y_0 + \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2}$		$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp(-2 \cdot ((x - x_c)/w)^2)$	
Parámetros		Parámetros	
y0	-0,61749	y0	-0,65097
Xc	136,46422	xc	175,20601
W	30,09463	w	27,28736
A	132,85971	A	23,61511

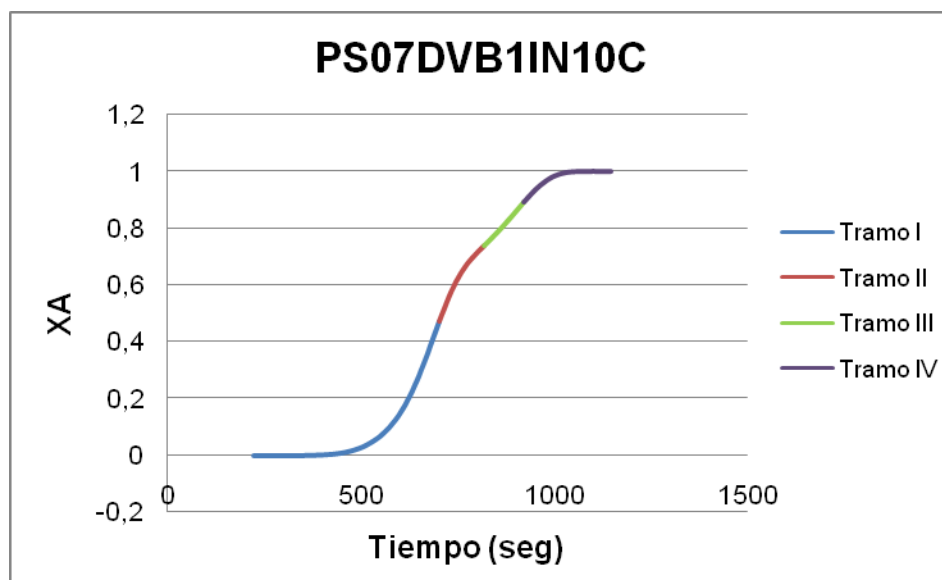
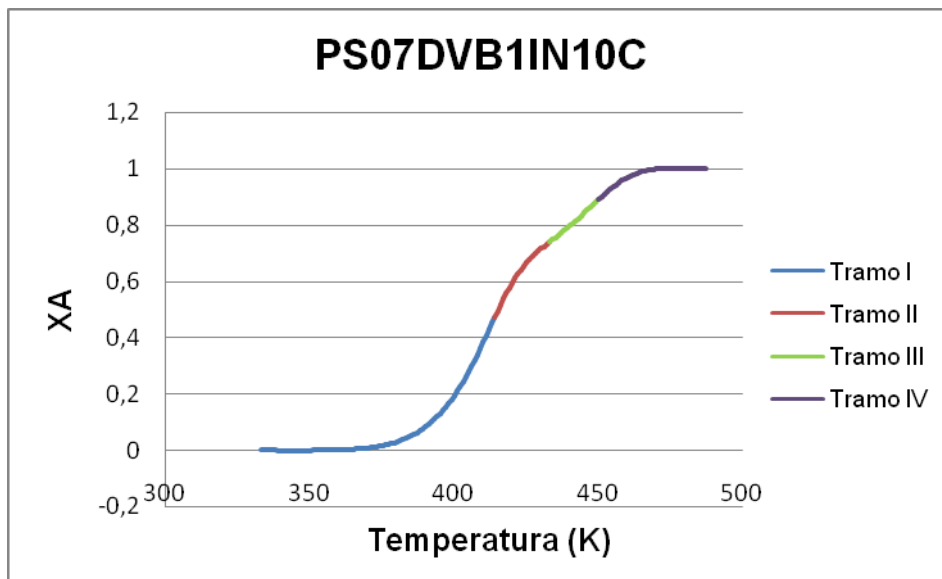
ANEXO E. Análisis de Conversión

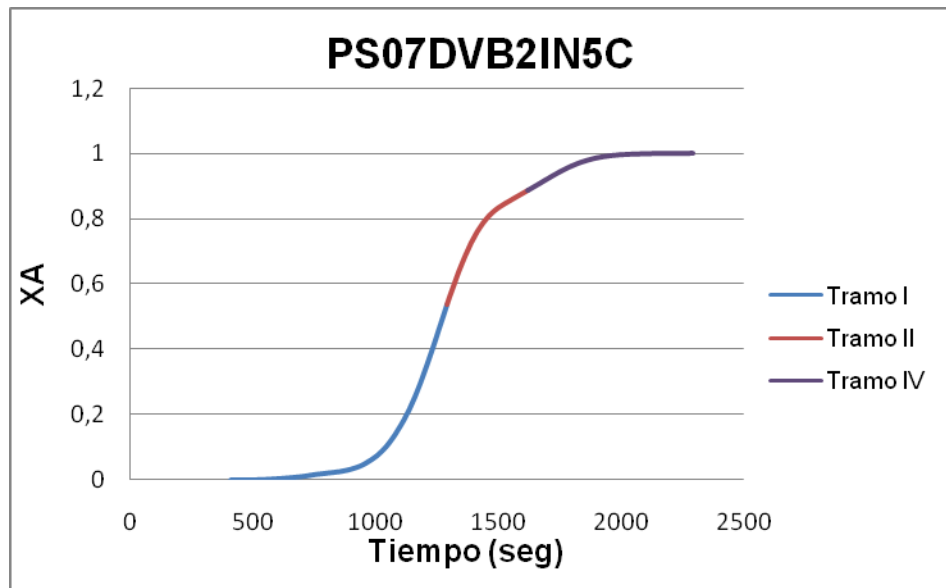
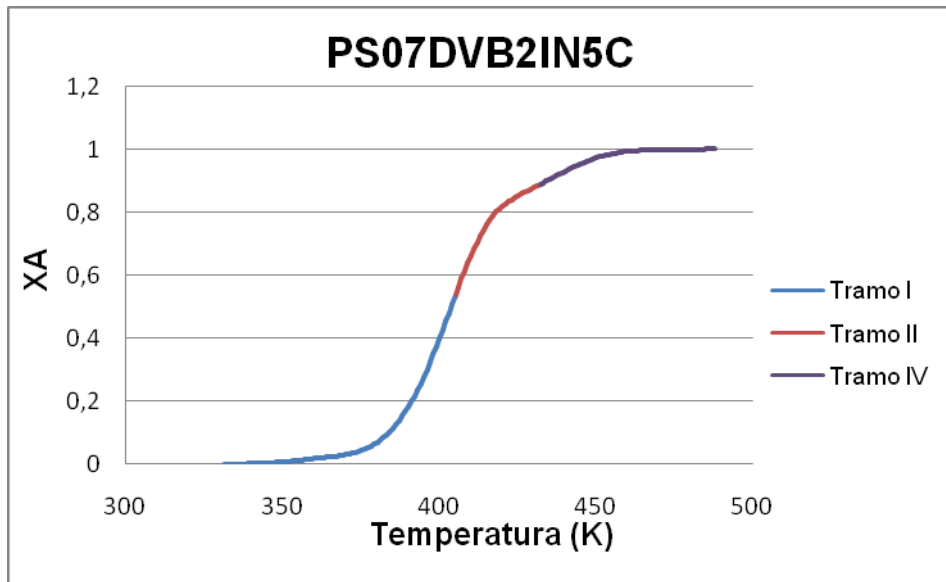


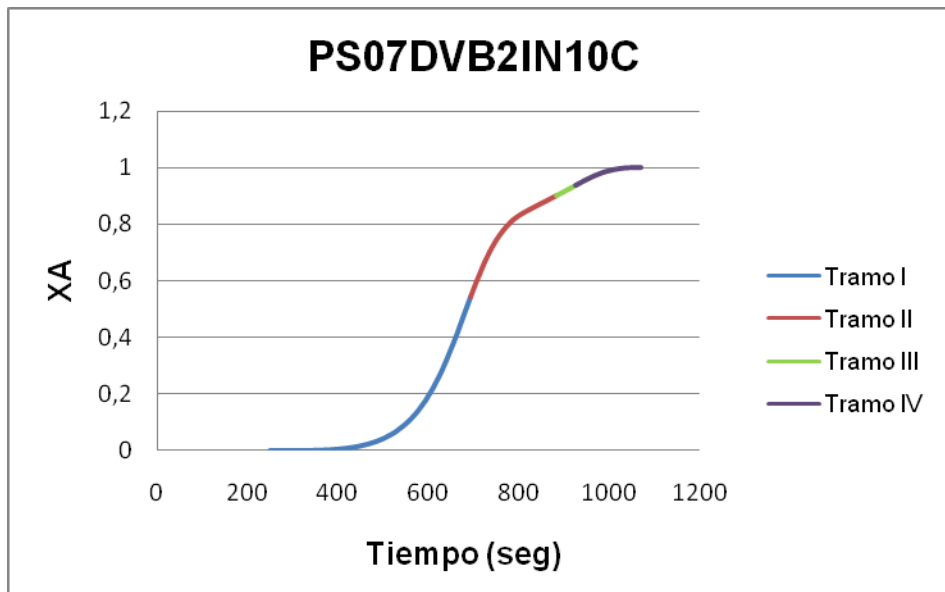
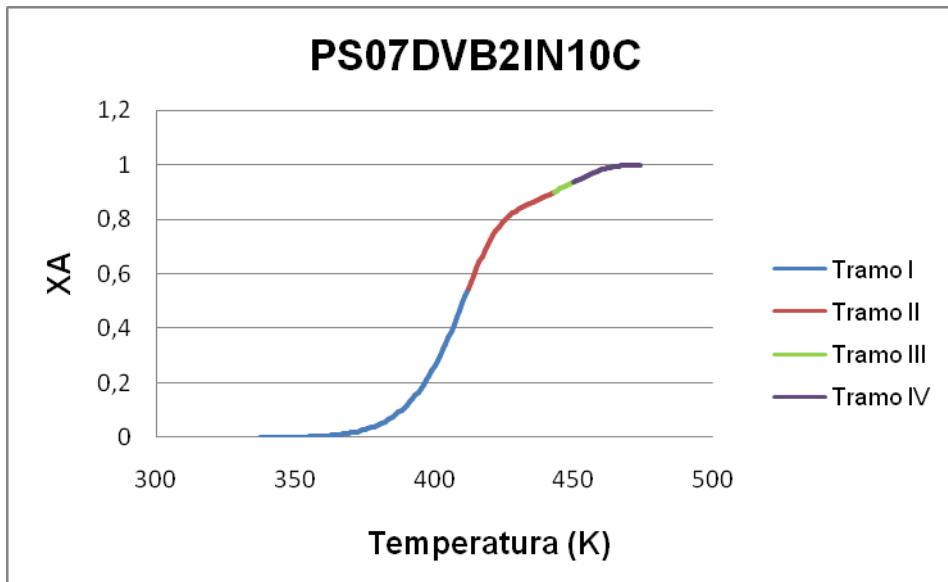






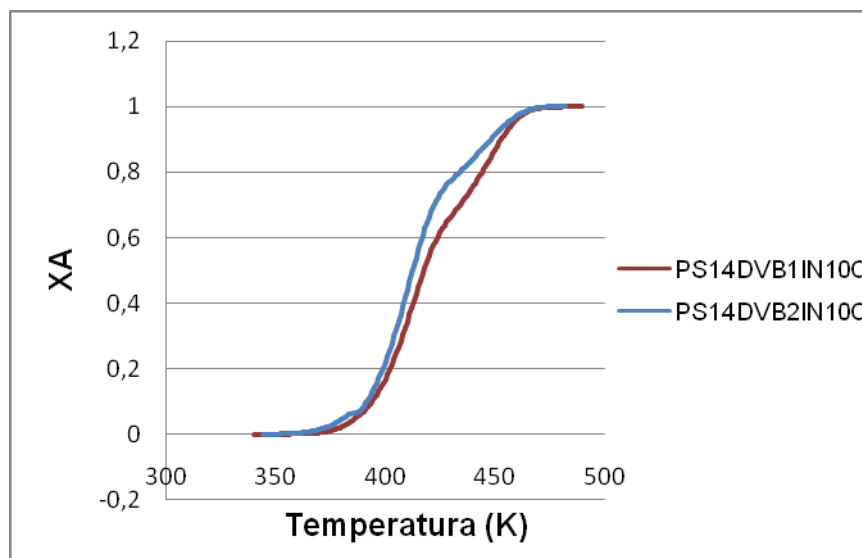
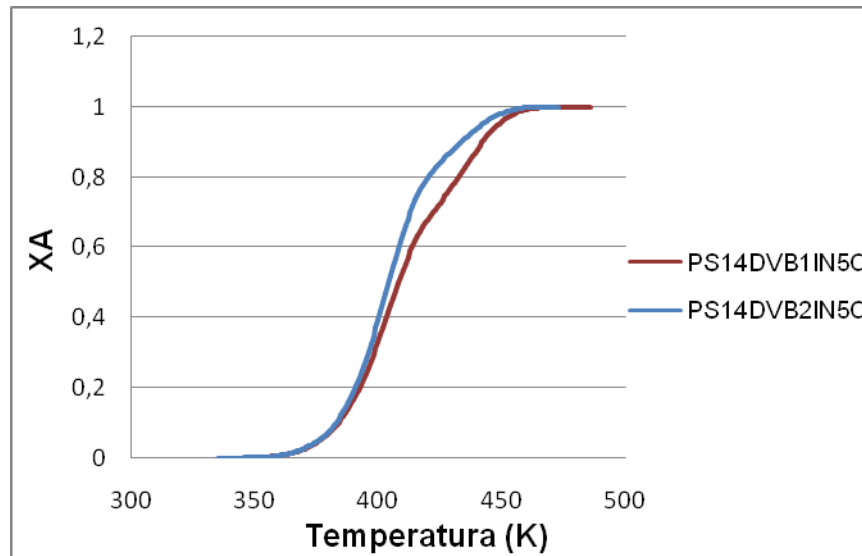


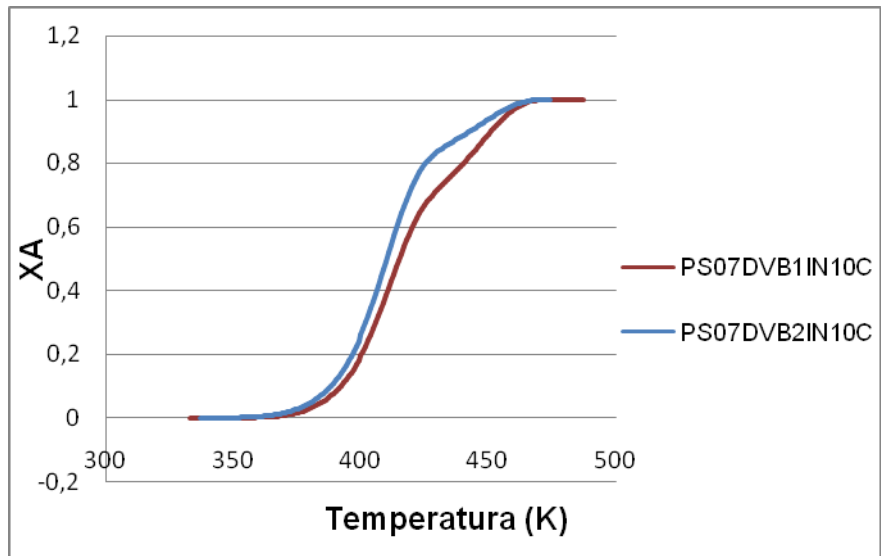




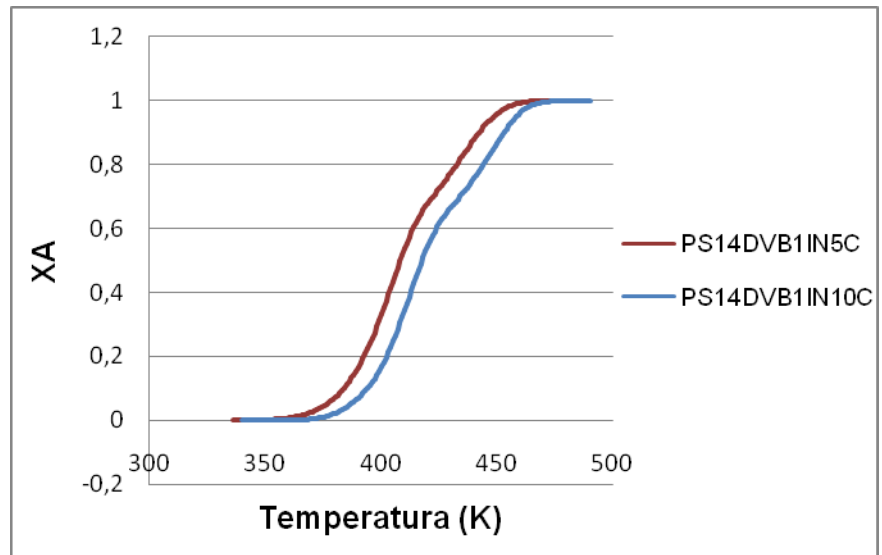
ANEXO F. Superposición de conversiones

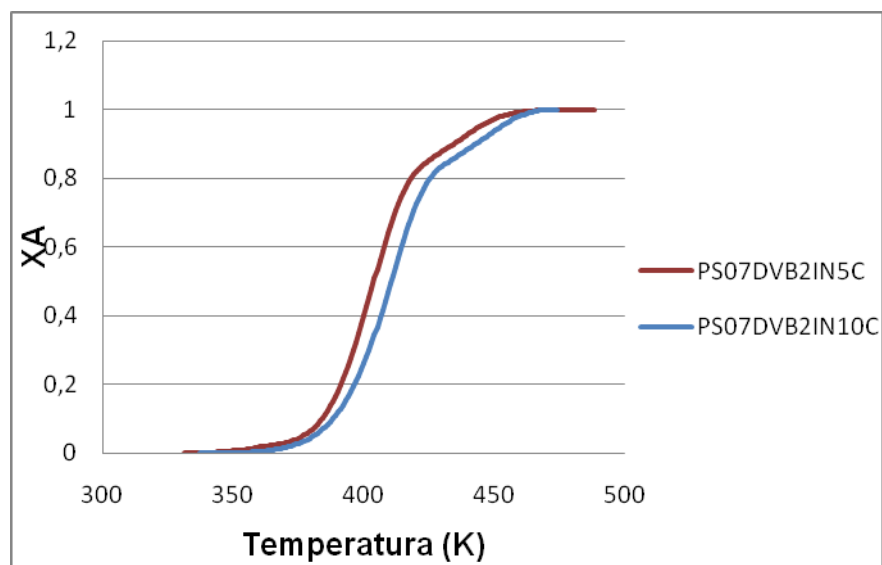
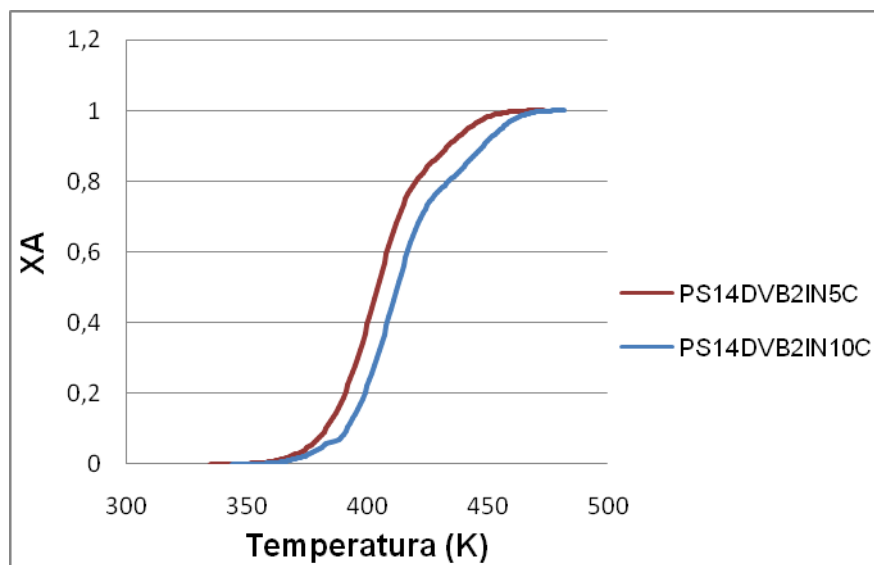
✓ Con diferente cantidad de iniciador:



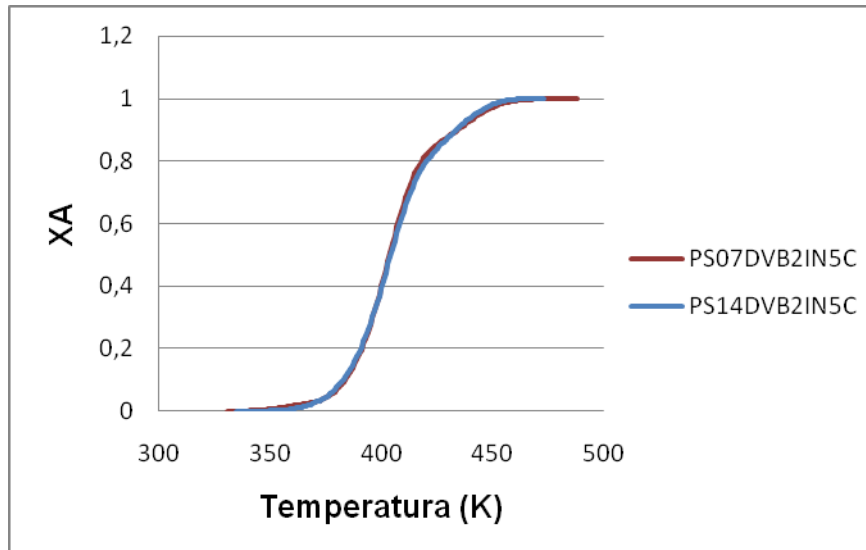
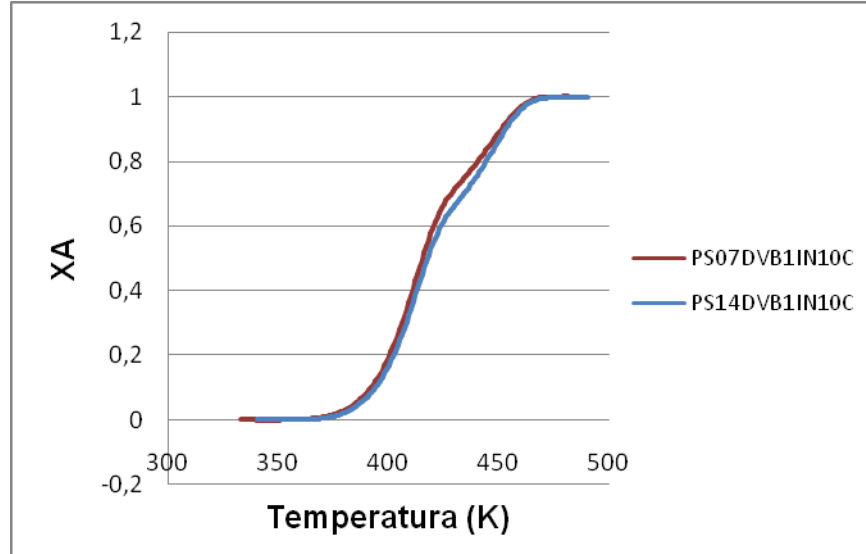


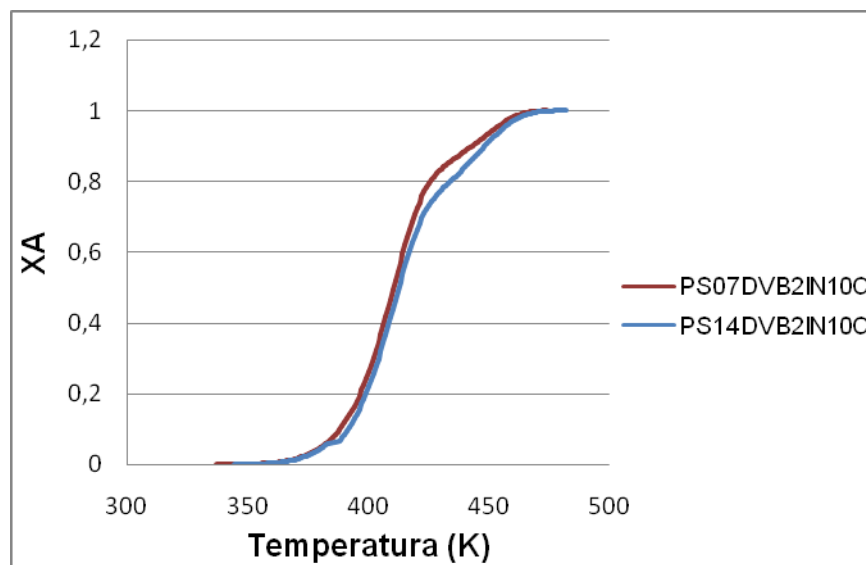
✓ Con diferente velocidad de calentamiento:





✓ Con diferente cantidad de DVB:





ANEXO G. Origin lab

Origin es un entorno para analizar datos y generar gráficos técnicos especialmente pensado para ingenieros y científicos. Un programa con todo lo necesario para analizar información y resultados de un estudio o una investigación.

Por un lado, Origin incluye un entorno de programación compatible con lenguajes de cálculo técnico tipo LabTalk, X-Functions o LabVIEW. Permite crear hojas de cálculo, generar regresiones lineales, polinómicas, gráficas de superficie; generar transformadas rápidas de Fourier e incluso importar datos de terceras aplicaciones (MatLAB, Excel, pCLAMB o bases de datos SQL).

Por otro lado, se pueden llevar a cabo diferentes análisis con el analizador de picos, dependiendo del objetivo:

- ✓ Crear línea base: crea automáticamente una línea base a partir de puntos clave, permitiendo que esta sea manualmente manipulada.
- ✓ Localizador de picos: posee 5 diferentes métodos que permiten la ubicación de picos, los cuales pueden encontrarse ocultos. Segunda derivada.
- ✓ Integración de picos: permite calcular el área bajo la curva de cada pico.
- ✓ Ajuste de picos: ajusta por medio de mínimos cuadrados no lineales, el rango de datos aportados por el usuario, usando múltiples funciones predeterminadas, elegidas por el usuario:

<ul style="list-style-type: none"> ➤ Gaussian ➤ GassAmp ➤ Bigaussian ➤ GaussMod ➤ GCAS ➤ ESC ➤ CCE ➤ Lorentz ➤ LogNormal ➤ Voigt ➤ PsdVoigt1 ➤ PsdVoigt2 ➤ PearsonVII ➤ Logistpk 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Asym2Sig ➤ Weibull3 ➤ InvsPoly ➤ Sine ➤ SineSqr ➤ SineDamp ➤ Pulse ➤ FrqserSuzuki ➤ DoniachSunjic ➤ Gaussian_LorenCross ➤ ConsGaussian ➤ HVL ➤ BWF
--	--

Nota: Los resultados son entregados en formato de tabla y grafico.