

134
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS Y SIMULACION DEL PROCESO
DE EXTRUSION REACTIVA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE GUILLERMO PEÑA TAPIA



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1998.
26927



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

**ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DEL
PROCESO DE EXTRUSIÓN
REACTIVA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSÉ GUILLERMO PEÑA TAPIA

México, D.F.

1998

Vive lo mejor que puedas,
piensa lo mejor que sepas,
y haz lo mejor que puedas,
pero hoy,
porque el hoy será pronto mañana,
y el mañana será pronto la eternidad.

A mis padres,

*Gloria Luz y,
José de Jesús,*

que han dedicado parte de su vida en mi formación como ser humano, e inculcaron en mí, el respeto y compromiso con el trabajo, con los demás, con mi país y con Dios. A ellos les dedico de manera muy especial este trabajo que solo es una muestra más de lo mucho que los respeto y los quiero.

A mis hermanos,

*Gloria y
Jorge,*

por representar el modelo de perseverancia, lucha y excelencia que además de motivarme, me hacen sentir un orgullo muy especial, por que si bien no son mis mejores amigos, sí son mis mejores hermanos y no podrían serlo más.

A *Tere, Alberto, Marcela y Lucía*, por brindarme siempre una palabra de aliento en los momentos adecuados y porque en ustedes siempre he encontrado una familia.

A *Octavio Manero y Rosa Corona* por brindarme su guía al haber compartido conmigo sus conocimientos y experiencia, por orientarme profesionalmente mediante su confianza para emprender este trabajo y sobre todo, por su paciencia.

A mis amigos, *Alberto, Karina, Horacio, Federico, América, Adriana y Conchita*, por compartir conmigo momentos tan decisivos como lo fueron los cuatro años y medio de la Universidad, llenos de retos, de desvelos, de fracasos y de éxitos. Sin ustedes no hubiera llegado hasta aquí, ...y no me refiero a los exámenes.

A mis amigos y compañeros de DuPont, *Mario, Alfonso, Ileana, Fernando, Ernesto, Héctor, José Luis, José Angel, Horacio, Liz y Martín*, por tener la suerte de pertenecer a este gran equipo de trabajo, lleno de entusiasmo y en búsqueda continua por alcanzar nuevos y mayores retos, lo cual desarrolla el potencial de cada uno de nosotros.

A quienes contribuyeron de alguna forma en la culminación de este trabajo, *Alfredo Maciel, Enrique Chávez, Marco Uresti, Vivian, Melania Salas, Verónica, Liliana*, y muy especialmente a *Marcela y José Luis*.

A mis maestros de la *Facultad de Química*

quienes representaron el prototipo del profesional de la Ingeniería Química y siempre impulsaron mi deseo por adquirir conocimientos para ponerlos al servicio de la sociedad y lograr, al mismo tiempo, mi realización como ser humano. La Ingeniería Química, más que una profesión, es un Estado Mental.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México*,

que me ha permitido desarrollar mis habilidades y ser consciente de los valores que como universitario deben llevarme a poner en alto el nombre de la institución a través de contribuir a la solución de los problemas nacionales.

A *Marcos*

In Memoriam.

por tu honestidad, por tu entusiasmo y optimismo en todas las cosas que emprendías y por ser un excelente amigo. Considérate parte de este trabajo.

Guillermo Peña Tapia

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO 1 ANTECEDENTES

- 1.1 Aplicaciones del proceso de Extrusión Reactiva
- 1.2 Ingeniería de los Extrusores
 - 1.2.1 Tiempos de residencia
 - 1.2.2 Requerimientos de Energía
 - 1.2.3 Transferencia de calor en extrusores
 - 1.2.4 Forma de alimentación de reactivos
 - 1.2.5 Extrusores Monohusillo
- 1.3 Análisis Newtoniano Isotérmico
- 1.4 Cinética de imidización de un terpolímero de estireno - anhídrido maléico - metacrilato de metilo con dodecilamina mediante extrusión reactiva
 - 1.4.1 Modelo cinético

CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 2.1 Extrusión Reactiva
 - 2.1.1 Preparación de las muestras de extrusión
 - 2.1.2 Extrusión de SMA 25 con dodecilamina
- 2.2 Titulación Volumétrica
 - 2.2.1 Determinación del contenido de anhídrido maléico
- 2.3 Reometría Capilar

CAPITULO 3 MODELO MATEMATICO Y SIMULACION

- 3.1 Modelo Reológico
- 3.2 Modelo Cinético
- 3.3 Simulación de la extrusión reactiva del terpolímero de estireno - anhídrido maléico - metacrilato de metilo con dodecilamina.

CAPITULO 4 DISCUSION DE RESULTADOS

- 4.1 Titulación Volumétrica
- 4.2 Reometría Capilar
- 4.3 Torque vs tiempo
- 4.4 Comparativo Simulación vs Experimentación

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

NOMENCLATURA

A	Parámetro geométrico del extrusor, ecuación 3.3 (L^3)
a	Factor de proporcionalidad de la dependencia de la viscosidad con la temperatura
B	Profundidad de la fileta del husillo o profundidad efectiva (L)
b	Parámetro termofísico para la viscosidad (T^{-1})
Caa	Concentración molar de ácidoámico (N/L^3)
Ca	Concentración molar de amina (N/L^3)
Cma	Concentración molar de anhídrido maléico (N/L^3)
Cv	Capacidad calorífica a volumen constante del fundido ($L^2/t^2 T$)
Cp	Capacidad calorífica a presión constante del fundido ($L^2/t^2 T$)
D	Diámetro del husillo (L)
E	Parámetro geométrico del extrusor (L^2)
Φ	Factor de corrección por disipación de calor viscosa
Fd	Factor de forma para flujo por arrastre
Fp	Factor de forma para flujo por presión
H	Coefficiente de transferencia de calor
k	Conductividad térmica
k1	Constante cinética para r1
k2	Constante cinética para r2
L	Longitud axial del extrusor (L)
μ	Viscosidad (M/Lt)
μ_0	Viscosidad Newtoniana (M/Lt)
N	Velocidad del husillo (t^{-1})
P	Presión (M/L^2)
pMi	Porcentaje de anhídrido maléico inicial
pMf	Porcentaje de anhídrido maléico final
Pr	Número de Prandtl
Q	Flujo volumétrico neto (L^3/t)
Qd	Flujo por arrastre o Couette
Qp	Flujo por presión o Poiseuille
r1	Rapidez de reacción entre amina y anhídrido maléico
r2	Rapidez de reacción de ácidoámico
ρ	Densidad del fundido (ML^{-3})
Re	Número de Reynolds
RFP	Reactor de flujo pistón
T, T ₀	Temperatura (T)
τ	Esfuerzo cortante (M/L^2)
θ	Angulo de filetas
U	Velocidad del fundido (L/t)
ux	Componente de velocidad uz en dirección x (L/t)
uy	Componente de velocidad uz en dirección y (L/t)
uz	Velocidad lineal del fundido en dirección helicoidal (L/t)

V	Volumen
W	Potencia del extrusor (E/t)
ω	Distancia entre filetas (L)
Z	Longitud helicoidal del husillo (L)
z	Variable axial helicoidal (L)

RESUMEN

Este trabajo aporta un análisis teórico-experimental acerca del efecto calófrico producido por las fuerzas viscosas sobre la cinética de reacción química en un proceso de extrusión reactiva de un sistema polimérico tendiente a modificar sus propiedades mecánicas y térmicas a través de la alteración de un grupo funcional. Así mismo, se propone una secuencia de simulación por computadora para este tipo de procesos con el objetivo de optimizar tiempo y materiales en estudios, subsecuentes de sistemas similares.

OBJETIVO

- Desarrollar un modelo matemático del proceso de extrusión reactiva que a su vez, permita llevar a cabo simulaciones por computadora de diversos sistemas poliméricos reaccionantes.
- Caracterizar el modelo matemático desarrollado mediante el análisis experimental de un sistema polimérico de modificación de grupo funcional entre el copolímero de estireno–anhídrido maléico–metacrilato de metilo y dodecilamina.

INTRODUCCIÓN

Extrusión Reactiva de Polímeros

El uso de extrusores como reactores de flujo continuo para procesos como la polimerización, la modificación de polímeros o la compatibilización de mezclas de polímeros involucra tecnologías que están ganando popularidad y compiten con las operaciones convencionales en cuanto a eficiencia y economía. La necesidad de analizar tales tecnologías ha resultado en la iniciación de varios proyectos que tienen por objeto el desarrollo de la ingeniería del proceso mediante el análisis teórico y práctico del procesamiento de polímeros vía extrusión reactiva y la caracterización de la cinética química y propiedades reológicas de sistemas poliméricos reaccionantes dentro de un extrusor.

Este trabajo forma parte de tales esfuerzos, cubriendo particularmente el campo del desarrollo de un modelo matemático que permita llevar a acabo la simulación por computadora de dichos sistemas reaccionantes. El análisis monográfico que cubre el Capítulo 1 abarca la descripción general de las

reacciones químicas de polímeros que se han realizado con ayuda de un extrusor, haciendo énfasis en los parámetros de ingeniería que debe cubrir un equipo para tal fin. Así mismo, se hace una revisión de un análisis newtoniano isotérmico como punto de partida para el análisis posterior que cubre este trabajo y la caracterización de la cinética química del sistema que es el caso de estudio para la comprobación experimental del modelo y del programa desarrollado.

El capítulo 2 contiene una descripción de cada una de las etapas que formaron parte de la experimentación con el sistema en estudio que consistió en la modificación de un grupo funcional de anhídrido en una cadena de terpolímero de estireno–anhídrido maléico–metacrilato de metilo con una amina alifática (docecilamina) para la obtención de una poliimida con mejores propiedades de resistencia mecánica y térmica que el polímero original. Dicha experimentación incluye el procesamiento del sistema a través de un extrusor monohusillo, la determinación del grado de conversión mediante titulación volumétrica y el análisis reológico de las muestras obtenidas mediante reometría capilar para el desarrollo del modelo bajo la suposición de que estas siguen el mismo comportamiento reológico a lo largo de todo el equipo.

A partir de tales datos experimentales y del análisis matemático previamente mencionado en el Capítulo 1, se llevó a cabo, en el Capítulo 3, el desarrollo de un modelo matemático de extrusión reactiva mediante la combinación de los modelos reológico y cinético. El primero de ellos a partir del análisis de las

ecuaciones de variación de balance de cantidad de movimiento y el balance de energía para un extrusor monohusillo. El segundo modelo se obtuvo mediante las ecuaciones de velocidad de reacción para el sistema en estudio. Una vez desarrollada la ecuación que describiera el proceso, se procedió a hacer un programa de simulación en hoja de cálculo con ayuda del programa Excel versión 97.

El Capítulo 4 presenta la discusión de la comprobación de los resultados obtenidos por vía experimental con los resultados que arroja el programa de cálculo, incluyendo un análisis del desarrollo del torque a lo largo del tiempo de resistencia en el extrusor que permite determinar ciertos parámetros del procesamiento que hacen posible su optimización. La congruencia obtenida es bastante satisfactoria y mejorable potencialmente siguiendo las recomendaciones que se hacen en las Conclusiones de este trabajo.

Por último cabe destacar las grandes aplicaciones potenciales que encierra el programa de Simulación de la Extrusión Reactiva, destacándose el ahorro de materiales en el desarrollo de experimentos en la investigación de tal proceso, pudiéndose hacer ahora a través de la computadora y requiriéndose sólo algunos parámetros termodinámicos, cinéticos y reológicos de los materiales al mismo tiempo que se van optimizando los parámetros geométricos del extrusor.

Agradezco la ayuda y las facilidades prestadas por los trabajadores e investigadores del Centro de Investigación y Desarrollo de Grupo IRSA, en Lerma, Edo. de Mex. así como del Instituto de Investigaciones en Materiales y la

Fac. de Química, Depto. de Polímeros, ambos de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Ciudad Universitaria, México, D.F., Agosto de 1998.

“Por mi raza hablará el espíritu”.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

CONTENIDO

- 1.1 *Aplicaciones del Proceso de Extrusión Reactiva*
- 1.2 *Ingeniería de los Extrusores*
 - 1.2.1 *Tiempos de Residencia*
 - 1.2.2 *Requerimientos de Energía*
 - 1.2.3 *Transferencia de Calor en Extrusores*
 - 1.2.4 *Forma de Alimentación y Reactivos*
 - 1.2.5 *Extrusores Monohusillo*
- 1.3 *Análisis Newtoniano Isotérmico*
- 1.4 *Cinética de Imidización de un terpolímero de estireno-anhídrido maléico-metacrilato de metilo durante extrusión reactiva.*
 - 1.4.1 *Modelo Cinético*

1.1 APLICACIONES DEL PROCESO DE EXTRUSION REACTIVA

La extrusión reactiva se refiere a la producción de reacciones químicas durante la extrusión continua de polímeros y/o monómeros polimerizables.

El uso de extrusores como reactores continuos para procesos como la polimerización, la modificación química de polímeros o la compatibilización de mezclas de polímeros ha incrementado su popularidad y compite con las operaciones convencionales en cuanto a eficiencia y economía. Lo anterior se debe a que sólo los extrusores tienen la capacidad de manejar polímeros puros de alta viscosidad ya que estos pueden fundirse, bombearse, mezclarse, formar compósitos y desvolatilizarse. Estas también son las características requeridas por un reactor químico.

En el desarrollo de los procesos de síntesis de polímeros a escala industrial el aspecto que involucra el diseño del reactor es el que presenta los problemas más complejos debido a que en el tipo de reacciones llevadas a cabo, los reactivos generalmente son líquidos de alta viscosidad. Esta característica provoca que la transferencia de calor y masa (o cualquier otro fenómeno de mezclado convectivo) se vean retardados ocasionando inhomogeneidades en la mezcla reaccionante, lo que lleva a una pobre calidad del producto.

Debido a las características del extrusor, éste constituye un medio eficaz para llevar a cabo reacciones donde dominan los efectos viscosos. Se han desarrollado varios modelos de flujo en extrusores simples, los cuales presentan

fallas en dos aspectos. En primer lugar, muchos modelos introducen suposiciones de simplificación con respecto a la transferencia de calor entre la superficie del extrusor y el o los reactivos, y esas simplificaciones son pocas veces consistentes con la operación típica a nivel comercial; y aún más, la instrumentación detallada de un extrusor, de la cual sería posible obtener los coeficientes de transferencia de calor, rara vez es llevada a cabo y/o reportada.

El otro aspecto importante en la falla de los modelos de extrusores simples es la gran variedad de diseños de husillo. Los modelos de extrusor simple incluyen la simplificación con respecto a la geometría del husillo, y la numerosa variabilidad de parámetros geométricos detallados nos lleva a considerar sólo una pequeña fracción de posibles diseños. Sin embargo, estos modelos se utilizan para indicar de que manera las variables principales se encuentran relacionadas, y así obtener una base racional, pero aproximada, sobre la cual se puedan estimar los límites de funcionamiento de una pieza específica del equipo.

Los tipos de reacciones químicas que han sido llevadas a cabo por extrusión reactiva pueden dividirse en seis categorías.

1. Polimerización en masa

En la polimerización en masa un monómero o una mezcla de monómeros es convertida a un polímero de alto peso molecular con poca o ninguna dilución. Los extrusores han sido diseñados para manejar monómeros puros en la alimentación o prepolímeros de baja viscosidad provenientes de un reactor

continuo de tanque agitado (RCTA) para ser polimerizado finalmente a alta viscosidad.

Durante el curso de la reacción se forma una fase de polímero que generalmente es soluble en la fase de monómero. En algunos casos de polimerización en masa un segundo polímero es predisuelto en la solución de monómero alimentado de tal forma que se crea una red de polímero o un sistema de dos fases. En todos los casos la viscosidad de la mezcla de reacción puede incrementarse rápidamente conforme la reacción se lleva a cabo. El cambio en la viscosidad va desde 50 Pa.s a más de 1,000 Pa.s a lo largo del extrusor (23). La transferencia de calor se vuelve más difícil con el incremento en la viscosidad. Los extrusores utilizados como reactores para polimerización en masa se han diseñado para transportar simultáneamente tanto el material inicial como el producto en diferentes segmentos del barril, y con una gran diferencia en la viscosidad, lo que permite, a su vez, controlar el gradiente de temperatura de la mezcla de reacción dentro de ciertos límites, ya que este se eleva por el calor exotérmico de polimerización. El venteo también ayuda a retirar el monómero sin reaccionar o subproductos volátiles mediante una presión reducida anterior a la salida del extrusor. De esta forma se logra un buen control del grado de polimerización y se obtiene un producto de composición uniforme.

La polimerización en masa se debe llevar a cabo a la temperatura más alta posible con el objeto de maximizar la rapidez de reacción al mismo tiempo que

se optimice económicamente la operación. El control de esta temperatura se puede realizar mediante un "fluido térmico" a través del barril o del mismo husillo. Para este tipo de polimerizaciones se han utilizado extrusores monohusillo con diámetros de husillo de 1.2 m, longitud de husillo de 15.2 m, y gastos de producción de 9,000 kg/hr (23). Se han llevado a cabo dos tipos de polimerización en masa a través de extrusión reactiva: polimerización por condensación y polimerización por adición (11, 20, 21, 22, 23, 28).

II. Reacción de injerto.

Las reacciones de injerto en un reactor extrusor involucran la reacción de un polímero fundido con un monómero o mezcla de monómeros con la capacidad de formar injertos en la cadena principal de polímero. Para iniciar la reacción se han utilizado iniciadores de radicales libres y de manera menos frecuente, la radiación ionizante. Los reactores extrusores para reacciones de injerto pueden incluir secciones de mezclado intenso y segmentos de husillo diseñados para exponer al máximo el área de la superficie del polímero substrato al agente de injerto. En algunos casos el monómero a ser injertado se inyecta en la corriente del fundido del polímero substrato bajo condiciones que permitan que una gran parte de la superficie del polímero sea expuesta para el injerto. Se puede adicionar un iniciador tal como peróxido en un segmento del barril antes o después de la inyección del monómero, o premezclarlo con el polímero substrato en forma de un concentrado. El monómero sin reaccionar y otros

compuestos volátiles se remueven mediante un venteo al vacío en una zona de desvolatilización antes de la salida a través de la boquilla.

Dependiendo del tipo de monómero empleado, la homopolimerización del monómero puede competir con el proceso de injerto. El mezclado eficiente del monómero con el polímero es esencial para minimizar la formación del homopolímero, sin embargo, en algunos casos la formación de homopolímero se requiere además del injertado. En los monómeros con tendencia a homopolimerizarse, la longitud de la cadena del polímero injertado que resulta, debe ser lo suficientemente extensa para que el producto resultante pueda considerarse un copolímero injertado y que tendrá propiedades físicas diferentes a las del polímero sustrato. Sin embargo, dependiendo de las reactividades individuales, de las relaciones molares de monómero y polímero, el nivel de iniciador, la temperatura de procesamiento, y otros factores, la longitud de cadena injertada puede ser muy corta e incluso consistir de una sola unidad de monómero. En este caso el polímero sustrato puede mantener sus propiedades mecánicas relativamente sin cambio en contraste con sus propiedades químicas.

Un ejemplo es la funcionalización de poliolefinas injertadas con anhídrido maléico (34). El segmento injertado con anhídrido maléico en la poliolefina-g-anhídrido maléico tiene propiedades adhesivas y puede formar copolímeros con otros polímeros con grupos nucleofílicos a través de una reacción en la posición del anhídrido. Puesto que la longitud de cadena de los bloques injertados

hechos por extrusión reactiva no es posible determinarla con mucha precisión, no se hace distinción entre los copolímeros verdaderamente injertados y la funcionalización de polímeros simples que resulta del injertado de un monómero potencialmente polimerizable.

III. Formación de copolímero intercadena.

La formación de un copolímero intercadena se puede definir como la reacción de dos o más polímeros para formar un copolímero. Los cinco procesos mediante los cuales se forman copolímeros intercadena en un extrusor se muestran en la tabla 1.1

La formación de polímeros intercadena a través de la ruptura de cadena es seguida por la recombinación (Tipo 1 tabla 1.1) y ha sido reportado como un método para formar copolímeros aleatorios o en bloque mediante extrusión reactiva pero sólo existen algunos ejemplos de materiales útiles producidos de esta forma. Los copolímeros resultantes se obtienen como mezclas con homopolímeros degradados y con amplias distribuciones de peso molecular. En las primeras etapas de tales procesos los copolímeros en bloque predominan sobre los copolímeros aleatorios pero se han reportado escasamente la naturaleza y distribución de los diferentes tipos de copolímero. Tales copolímeros en bloque tienen pesos moleculares menores que la suma de los dos homopolímeros y pueden no ser tan efectivos como compatibilizadores de mezclas como lo son los copolímeros en bloque formados por la reacción entre grupo final con grupo final (Tipo 2).

Tipo	Proceso	Tipo de Copolímero obtenido
1	Ruptura de cadena/ Recombinación	En bloque y aleatorios AAAAAABBBBBB + AABBBBBAAA + AABBAAABBB etc.
2	Grupo final del primer polímero + grupo final del segundo polímero	En bloque AAAAAABBBBBB
3	Grupo final del primer polímero + grupo funcional intermedio del segundo polímero	A A - BBBBB A A - BBBBB A
4	Entrecruzamiento covalente: Grupo funcional intermedio del primer polímero + grupo funcional intermedio del segundo polímero O Cadena principal del primer polímero + cadena principal del segundo polímero	Injertado (red entrecruzada) Injertado (red entrecruzada)
5	Formación por enlace iónico	Usualmente injertado (entrecruzado)

Tabla 1.1 Procesos químicos para la formación de copolímeros intercadena en Extrusores Reactores.

El proceso involucrado para la formación de copolímeros aleatorios es algunas veces similar a los métodos usados para la degradación controlada de homopolímeros como se tratará más adelante. En particular, la degradación mecánico-química de polímeros de adición ha sido usada tanto para la degradación de homopolímeros como para la formación de copolímeros.

En la mayoría de los casos, la formación de copolímeros intercadena involucra la combinación de grupos reactivos de un polímero con grupos reactivos de otro polímero para formar un copolímero en bloque o injertado con peso molecular escasamente igual a la suma de los pesos moleculares de los dos homopolímeros (Tipos 2, 3, 4 y 5). En contraste con las reacciones de injertado, no hay monómeros involucrados en estos ejemplos y el proceso es una corrida

simple con mezclado intenso del fundido de los dos polímeros en el extrusor. Debido a las limitaciones de tiempo de residencia en el extrusor, es necesario que para obtener alta conversión a copolímero exista ya sea una concentración relativamente alta de grupos reactivos en los dos polímeros substrato o una alta reactividad de los grupos funcionales que reaccionan a través de un proceso esencialmente irreversible.

La formación de copolímeros intercadena por entrecruzamiento tanto covalente como iónico es también posible en los reactores extrusores. En el entrecruzamiento covalente, los grupos funcionales intermedios de un polímero reaccionan con los grupos funcionales intermedios del segundo polímero para formar un enlace covalente. En el entrecruzamiento iónico los grupos ácidos como los ácidos carboxílicos unidos a un polímero pueden mediar la formación de un copolímero intercadena mediante la protonación de grupos básicos en el segundo polímero llevando a una asociación de cadena. Sin embargo, en la mayoría de los ejemplos de formación de copolímeros por entrecruzamiento iónico, los grupos iónicos tales como los grupos carboxílicos, sulfónicos o ácidos fosfónicos están presentes en ambos polímeros y están, al menos parcialmente, neutralizados por un catión metálico, generalmente divalente, el cual puede formar un puente entre los dos polímeros durante la extrusión.

Los entrecruzamientos iónicos suelen ser térmicamente reversibles lo que puede limitar la utilidad de las mezclas que los contienen para ciertas aplicaciones comerciales. La reversibilidad térmica en el fundido, sin embargo, es necesaria

para superar el auto-entrecruzamiento de los grupos iónicos neutralizados dentro de cada homopolímero antes de que ocurra el entrecruzamiento entre cadenas. Con frecuencia se requiere de un alto grado de plastificación del polímero fundido que contiene los iones de forma tal que las altas temperaturas de procesamiento que llevan a la descomposición del polímero no se alcancen. En algunos casos, cuando se trabaja con polímeros de ionómeros "enmascarados", es decir, con grupos químicos que forman especies iónicas durante el proceso de extrusión, se han usado para formar copolímeros durante la extrusión reactiva. El uso de ionómeros "enmascarados" puede originar una menor liberación de energía durante el proceso de extrusión puesto que la autoasociación iónica no necesita sobreponerse antes de que pudiera ocurrir la formación de la intercadena de copolímero.

IV. Reacciones de Acoplamiento y entrecruzado.

Las reacciones de acoplamiento involucran la reacción de un polímero simple con un agente de condensación, un agente de acoplamiento multifuncional, o un agente de entrecruzado para aumentar el peso molecular por extensión de cadena o ramificación o para incrementar la viscosidad del fundido por entrecruzado. Los polímeros aptos para este tipo de reacción tienen grupos terminales o cadenas pendientes capaces de reaccionar con agentes de condensación, acoplamiento o entrecruzado. La diferencia entre un agente de condensación y un agente de acoplamiento se puede explicar como sigue. Los agentes de Condensación son usados para extender la cadena de polímeros

que tienen dos diferentes funcionalidades como grupos terminales, p. ej., Nylon o polietileno tereftalato (PET). Un agente de condensación típico puede ser mono- o polifuncional, y reaccionar con sólo uno de los dos tipos de grupo terminal y obtener un subproducto de bajo peso molecular, volátil, tal como el agua. Cuando los dos grupos terminales reaccionan, el agente de condensación actúa como un grupo saliente y no se incorpora dentro de la cadena de polímero extendido.

Los agentes de acoplamiento son siempre polifuncionales y pueden usarse para extender una cadena o ramificar polímeros con uno o dos diferentes tipos de funcionalidad como grupo terminal. Un agente de acoplamiento reacciona con dos o más cadenas de polímero y es incorporado dentro del polímero final de cadena extendida o ramificado. Las funcionalidades adecuadas para un agente de acoplamiento polifuncional son del mismo tipo que las usadas para la formación de un Copolímero Intercadena, por ejemplo, anhídrido cíclico, epóxido, oxazolona, carbodiimida e isocianato.

Un agente de entrecruzamiento reacciona con alguna funcionalidad en la cadena principal de polímero (más que con un grupo terminal) y puede o no ser incorporado al producto polimérico final. El entrecruzamiento se logra cuando el agente de entrecruzamiento reacciona ya sea con dos o más cadenas a través del enlace covalente, o activando una cadena para reaccionar con otra.

El entrecruzamiento iónico puede lograrse mediante la neutralización de grupos ácidos en un polímero ya sea con sales metálicas polivalentes, como Zn, Mg, Al, o sales metálicas monovalentes, como Na o K.

El entrecruzamiento mediante la formación de enlaces iónicos puede darse a través de cationes divalentes o trivalentes. Los cationes monovalentes como Na o K pueden originar entrecruzado a partir de una atracción ion-dipolo. Con cualquier tipo de catión se forma una morfología en la cual se encuentran dominios de especies iónicas concentradas en la matriz de polímero.

Los extrusores reactores adecuados para las reacciones de acoplamiento y entrecruzado tienen secciones de mezclado intenso. En algunos casos la configuración global del extrusor puede reensamblarse con las configuraciones usadas para polimerización en masa puesto que el gradiente de viscosidad puede ser similar al pasar de un polímero de baja viscosidad que es acoplado o entrecruzado para formar un producto de alta viscosidad.

V. Degradación controlada.

La degradación controlada de polímeros en extrusores reactores involucra la disminución de peso molecular con el objeto de lograr propiedades específicas de productos, o, en el caso de polímeros biológicos, la degradación se produce para obtener especies valiosas de bajo peso molecular.

VI. Funcionalización y Modificación de Grupos Funcionales.

La extrusión reactiva ha sido usada para introducir una variedad de grupos funcionales en los polímeros y modificar los grupos funcionales existentes. Ejemplos de este tipo de reacciones son Halogenación, Sulfonación, Introducción de Grupos Hidroperóxido, Introducción de ácidos carboxílicos o grupos trialcóxidosilicato a través del injerto con azidas sulfonadas, modificación de grupos ácido carboxílico, ciclización de grupos ácido carboxílico o éster pendientes, neutralización de ácido carboxílico, saponificación de ésteres o transesterificación, destrucción de grupos terminales inestables, conversión de anhídrido a alcohol o amina, enlazamiento de estabilizadores a polímeros y reacciones de desplazamiento sobre PVC.

En la clasificación anterior existe un traslapamiento inevitable de las categorías y por tanto a continuación se mencionan dos criterios para la selección adecuada de la categoría de ejemplos específicos.

Polimerización en masa vs. Reacciones de acoplamiento y entrecruzado.

La extensión de cadena de oligómeros de bajo peso molecular o prepolímeros por la reacción con agentes de acoplamiento está incluida como Polimerización en Masa cuando los oligómeros tienen un peso molecular $<10,000$ y tuvieran alguna otra aplicación práctica a parte de la de servir como precursores de polímeros de alto peso molecular. Cuando los oligómeros tengan un peso molecular $>10,000$ y/o tuvieran alguna aplicación comercial claramente definida,

entonces el uso de agentes de acoplamiento para extensión de cadena se considera como Reacción de Acoplamiento. De igual forma, cuando el agente de acoplamiento no sea normalmente uno de los componentes de la reacción de polimerización, entonces el caso se considera como Reacción de Acoplamiento.

Reacción de Injerto vs. Reacción de Funcionalización.

La categoría de Reacciones de Injerto también incluye la funcionalización de polímeros por reacción de injerto con monómeros insaturados (tales como trialcoxilanos vinílicos, oxazolona, epóxidos y anhídrido maléico) los cuales pueden tener poca o ninguna tendencia para homopolimerizarse.

El llevar a cabo reacciones con materiales poliméricos cuyas viscosidades están en el intervalo de 100 a 100,000 poise no es posible en reactores químicos convencionales. Los extrusores ofrecen características atractivas que pueden usarse con grandes ventajas en la extrusión reactiva. Muchas de estas son comunes en todos los tipos de extrusores, pero las variaciones existentes pueden tener ventajas específicas para un proceso en particular. Los extrusores también tienen limitaciones que deben considerarse cuando se selecciona un equipo como son: configuración geométrica del husillo, alimentación para reactivos líquidos, boquilla, etc.

A manera de conclusión sobre las principales aplicaciones de la extrusión reactiva y desde un punto de vista puramente químico es que el aspecto principal en cualquier proceso de extrusión reactiva es la cinética de la reacción

deseada. Si una de las principales ventajas de los procesos de extrusión reactiva lo representa la rápida producción de polímeros a partir de monómeros, o la producción de polímeros modificados químicamente, o mezclas de polímeros compatibilizados, entonces la clave del éxito estará en el diseño de reacciones químicas que tengan lugar eficientemente dentro de los tiempos de residencia de los equipos de extrusión disponibles. Específicamente, el mayor número de patentes y artículos publicados sobre extrusión reactiva involucran reacciones de injerto de poliolefinas saturadas o insaturadas o polifeniléteres con monómeros insaturados, particularmente anhídrido maléico o vinil silanos.

Otro aspecto de especial interés es la modificación de polímeros o formación de copolímeros en mezclas de polímeros como las reacciones de aminas o ácidos carboxílicos con reactivos electrofílicos como anhídridos, epóxidos, isocianatos, carbodiimidas, oxazolinas y sus análogos y ortoésteres.

En el diseño químico de los nuevos procesos de extrusión reactiva o en la aplicación de reacciones químicas conocidas para obtener nuevos sistemas poliméricos o nuevas condiciones de procesamiento, existen algunas recomendaciones que hay que seguir. En primer lugar, la reacción química debe tener una energía de activación lo suficientemente baja para que tenga lugar dentro de las condiciones de extrusión deseadas. Esto no es un gran problema en el punto de fusión de la mayoría de los termoplásticos. En segundo lugar, para las reacciones químicas lentas o para reacciones con polímeros de lenta fusión, la temperatura de extrusión puede elevarse tan alto como el punto en el

cual el polímero o reactivos adicionales comienzan a degradarse (excepto cuando la degradación del polímero es una reacción deseada). Para polímeros de lenta fusión, el uso de un catalizador es una buena estrategia para llevar a cabo la reacción química deseada. En el caso opuesto de polímeros cuya fusión ocurre a temperaturas más altas que la requerida para iniciar la reacción química deseada, se recurre a la plastificación o lubricación para disminuir la temperatura de procesamiento del polímero a un nivel adecuado para que ocurra la reacción. En cada caso, el mezclado en el extrusor debe ser suficiente para que los grupos reactivos se encuentren. En este punto será de vital importancia el predecir los efectos térmicos de la disipación de calor por efectos viscosos derivados de la aplicación de potencia al husillo del extrusor, situación que será tratada en detalle en este trabajo.

1.2 INGENIERIA DE LOS EXTRUSORES

Los extrusores son adecuados para los procesos reactivos debido a sus numerosas capacidades inherentes:

- ◆ Procesamiento de polímeros de alta viscosidad y peso molecular.
- ◆ Excelente mezclado dispersivo y distributivo.
- ◆ Facilidad de preparación del material alimentado.
- ◆ Control de temperatura.
- ◆ Control sobre la distribución de tiempo de residencia.
- ◆ Reacción bajo presión.

- ◆ Procesamiento continuo.
- ◆ División en etapas (alimentación, fundición, mezclado, iniciación, polimerización, degradación, descarga).
- ◆ Separación de monómero sin reaccionar y subproducto.
- ◆ Modificación post-reacción.
- ◆ Descarga de fundido viscoso.
- ◆ Reacción sin disolvente.

Las limitaciones en las amplias aplicaciones de los extrusores para los procesos reactivos se atribuyen a:

- ◆ Inversión inicial alta, pero bajos costos de operación.

Antes de seleccionar el equipo de extrusión para un proceso de extrusión reactiva, debe existir un entendimiento razonable de que tipo de proceso se requiere y un entendimiento realista de cuáles son las capacidades del equipo. El conocimiento de cómo trabajan los extrusores monohusillo o doble husillo será benéfico en la estimación del tamaño global y selección de características especiales para fabricar el producto deseado. Para tal efecto deben considerarse tres tipos de requerimientos para la extrusión reactiva, como son:

- ◆ Tiempo de residencia.
- ◆ Energía (suministro o disipación de calor).
- ◆ Naturaleza de las materias primas y producto final.

En la figura 1.1 se muestra un extrusor monohusillo típico y en la tabla 1.2 se definen las ventajas y limitaciones de un extrusor.

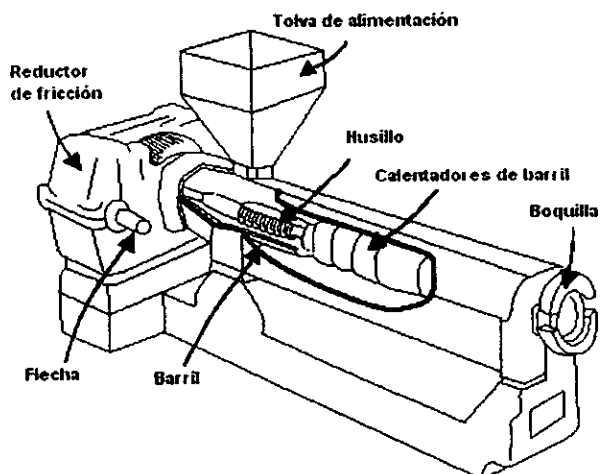


Fig. 1.1 Extrusor típico.

VENTAJAS	LIMITACIONES
1) Comportamiento cercano a un reactor de flujo tapón (PFR).	1) Inversión inicial alta.
2) División en etapas con diferentes funciones cada una (Posición axial).	
3) Flujo por arrastre para la convección y mezclado de polímeros altamente viscosos.	
4) Manejo de amplios rangos de presión y temperatura.	
5) Reacción sin disolvente.	
6) Reacción iniciada en secuencia.	

Tabla 1.2 Ventajas y limitaciones de un extrusor.

1.2.1 TIEMPOS DE RESIDENCIA

Los tiempos de reacción razonables para un extrusor están en el intervalo de algunos segundos a cerca de 30 minutos. Los procesos pueden ser técnicamente factibles más allá de estos intervalos, pero lo más probable es que no estén económicamente justificados. El tiempo estimado de reacción tendrá que ser verificado en un proceso continuo y puede diferir considerablemente de los datos por lotes.

De esta forma, un proceso de polimerización que excede la hora en un reactor por lotes puede ser atractivo en un extrusor continuo debido al mezclado más intenso que se obtiene en el último. En primera instancia, un proceso que en un principio requiere de 4 hrs. en un reactor por lotes puede ser llevado a cabo satisfactoriamente en un extrusor de doble husillo con un tiempo de residencia de 10 minutos aproximadamente (34).

1.2.2 REQUERIMIENTOS DE ENERGIA

Las polimerizaciones por adición pueden involucrar ciertos calores de reacción que se vuelva complicado efectuarlas por extrusión. El rompimiento de un doble enlace $RHC = CH_2$ para formar una cadena $-RCH - CH_2-$ involucra una disipación de calor de entre 16 a 20 kcal/mol. Entre más pequeño sea el peso molecular del grupo R, más grande será el calor de polimerización sobre una base másica. De tal forma, el calor de polimerización para el estireno es cerca de 160 cal/g., 350 cal/g para el acrilonitrilo y 480 cal/g para el propileno (34).

Con un calor específico promedio de 0.6 cal/g K, una polimerización adiabática puede involucrar un aumento de temperatura de varios cientos de grados. La estructura del producto polimérico deseado no puede mantenerse y el peso molecular deseado no puede lograrse a menos que la temperatura pueda controlarse. De tal forma, el calor retirado, lo cual es siempre una dificultad de proceso en los materiales muy viscosos, permanecerá como un elemento crítico en cualquier proceso de polimerización.

Si el producto polimérico es formado a partir de monómeros cíclicos, el calor de polimerización puede ser cercano al calor de solidificación en el que el polímero precipita de su monómero origen. Ejemplos de lo anterior son la formación de 6-poliamida a partir de caprolactama, y polioximetileno a partir de trioxano (33).

Las polimerizaciones con apertura de anillo involucran la formación de un enlace en el polímero similar al abierto en el anillo y produciendo un balance de efectos caloríficos.

Las polimerizaciones por condensación pueden ser candidatas para la extrusión reactiva si los calores de reacción son lo suficientemente bajos. En algunos casos, la vaporización y eliminación del subproducto de condensación puede ayudar a la reacción a mantener el control de la temperatura como se ha mencionado anteriormente al referirnos a las reacciones por condensación.

Los procesos de extrusión reactiva que con más frecuencia se presentan involucran solo una modificación periódica a lo largo de la cadena polimérica, y

por tanto el calor de reacción no es significativo cuando se compara a las consecuencias energéticas globales del movimiento del husillo dentro del barril.

Las implicaciones energéticas del consumo de potencia (G) en los extrusores, pueden visualizarse a partir de solo elementos constituyentes, resultando en:

$$G \propto D^2 Z N^2 \mu \quad \dots(1.1)$$

donde D es el diámetro del barril, Z, la longitud del barril, N la velocidad del husillo y μ la viscosidad efectiva del polímero, es decir, la viscosidad media que muestra el polímero a lo largo del extrusor.

La proporcionalidad mostrada por la ecuación 1.1 puede descomponerse en los diferentes elementos que determinan el efecto de la potencia aplicada por el motor del extrusor, de la manera siguiente:

(Rapidez de corte)	(Viscosidad)	(Área de corte)	(Radio)	(Velocidad angular)	= Potencia
$\dot{\gamma}$	μ	A	r	W	G
↓	↓	↓	↓	↓	
$\left(\frac{\pi D N}{l}\right)$	μ	$(\pi D Z)$	$\left(\frac{D}{2}\right)$	(N)	
$\frac{\pi^2 D^2 N^2 Z \mu}{2l} = G$					

Si $t \propto D$

entonces $G \propto \mu D^2 Z N^2 \quad \dots(1.2)$

Para un polímero de la ley de la potencia, donde la viscosidad depende de la rapidez de corte a la potencia (1-n):

$$G \propto KD^2ZN^{1+n} \quad \dots(1.3)$$

donde K es el factor de consistencia. En un extrusor real, la viscosidad puede variar corriente abajo, dependiendo de la rapidez de corte local, la composición y la temperatura.

En muchas extrusiones reactivas, la resina base puede alimentarse como pellets sólidos o en polvo. Generalmente, la reacción se presenta cuando el sólido ha sido fundido.

1.2.3 TRANSFERENCIA DE CALOR EN EXTRUSORES

Los coeficientes de transferencia de calor en polímeros viscosos son notoriamente pobres, especialmente para la remoción de calor. El enfriamiento excesivo del barril puede ser contraproducente, ocasionando la formación de una capa más viscosa en la superficie del barril y requiriéndose un suministro de energía de arrastre mayor para transportar cualquier producto frío.

Un problema adicional con el enfriamiento excesivo en equipo a escala piloto es que no existe la misma cantidad de enfriamiento a gran escala. Esto se demuestra como sigue:

Para el mismo tiempo de residencia, relación longitud-diámetro (L/D), y características de mezclado, el volumen de reacción aumentará con el cubo del diámetro del extrusor y la superficie aumentará sólo con el cuadrado.

$$V \propto D^3$$

$$A \propto D^2$$

De esta forma, la relación superficie–volumen disminuye de manera inversa conforme el diámetro aumenta.

$$A/V = D^2/D^3 = 1/D$$

Por lo tanto, cualquier proceso que sea desarrollado únicamente con intercambio de calor masivo a escala piloto, será muy difícil de lograr a escala industrial.

El suministro de calor no es un problema tan grande en la extrusión reactiva debido a que como la viscosidad de la mezcla es lo suficientemente alta, el calor puede ser generado por la conversión de la energía de trabajo suministrada por el motor (disipación de calor por flujo viscoso). En contraste, el enfriamiento puede ser un problema serio, ya que la mayoría de las reacciones son exotérmicas, y al crear un mezclado intensivo se produce más calor.

Se han publicado relativamente pocos datos sobre la transferencia de calor en extrusores. En mezcladores por lotes con agitadores de arreglo cerrado (ancla, banda helicoidal o husillo) los datos han sido correlacionados en términos del Número de Nusselt (Nu) como una función de la relación entre el Número de Reynolds (Re), el Número de Prandtl (Pr) y la viscosidad:

$$Nu = K_2 Re^a Pr^b \left(\frac{\mu b}{\mu_w} \right)^c \quad \dots(1.4)$$

Las correlaciones no se han extendido a números de Reynolds bajos correspondientes a muchas aplicaciones de extrusores de husillo ($Re < 10$).

Datos de transferencia de calor reportados (33) para extrusores de doble husillo indican una dependencia apreciable sobre la velocidad del rotor (Número de Reynolds) y un pequeño efecto sobre el claro del husillo o grado de llenado. La correlación global es:

$$\frac{HD}{K} = 0.94 \left(\frac{D_2 NP}{\mu} \right)^{0.28} \left(\frac{Cp\mu}{k} \right)^{0.33} \left(\frac{\mu b}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad \dots(1.5)$$

representando los datos sobre el intervalo de números de Reynolds de 10^{-3} a 10, en concordancia muy cercana para tanques con mezcladores tipo husillo (13).

Puesto que la potencia suministrada puede incrementarse con el exponente $(n+1)$ de la velocidad del husillo, y la remoción de calor lo hace con un exponente de 0.28, tratar de operar a temperaturas bajas con el aumento de la velocidad del husillo puede ser contraproducente.

1.2.4 FORMA DE ALIMENTACION Y REACTIVOS

El comenzar un proceso de extrusión reactiva con un monómero es algo difícil debido a los problemas de liberación de calor. Sin embargo, la modificación de una cadena polimérica mediante una reacción secuencial o una reacción de injerto son candidatas ideales para este tipo de proceso. Si esta etapa de reacción tiene lugar con un polímero ya fundido, existirán pocos problemas energéticos de que preocuparse excepto posiblemente el sobrecalentamiento derivado del esfuerzo de mezclado requerido para lograr la incorporación necesaria de los materiales.

La modificación de polímeros es conveniente iniciarla con un polímero en estado sólido a partir de polvo o pelletizado. Puesto que la reacción deseada generalmente requerirá que el polímero esté en forma de fluido, la selección del equipo requerirá de consideraciones energéticas y de longitud necesaria para lograr que el polímero se funda. Las capacidades caloríficas promedio globales de todos los polímeros están alrededor de 0.4 a 0.8 cal/g°C. Las temperaturas de reacción típicas pueden estar en el intervalo de 150°C a 300°C, requiriendo de energías específicas de alrededor de 0.1 a 0.2 kWh/kg para llevar al polímero a la temperatura de reacción.

A esas temperaturas de proceso, puede haber un requerimiento substancial de presión para introducir los reactivos en puntos intermedios corriente abajo en el barril, particularmente si el reactivo debe mantenerse en forma líquida. Aunque la presión parcial de equilibrio puede ser relativamente baja por la pequeña

cantidad de reactivo adicionado, la introducción del reactivo requerirá que la presión exceda la presión de vapor total de los reactivos. De esta forma, para un aditivo con un punto de ebullición de 120°C que será adicionado a un polímero a 250°C, la bomba de aditivo tendrá que desarrollar más de 2×10^6 Pa (300 psi) para ser introducido en el extrusor. Un requerimiento adicional es que el extrusor esté configurado para desarrollar un sello de fundido que contendrá esta presión tanto corriente arriba como corriente abajo del punto de inyección del reactivo (34).

Los aditivos reactivos sólidos, si no son previamente mezclados con el polímero inicial, pueden adicionarse a través de un puerto superior o lateral en una sección del barril del extrusor. Tal adición corriente abajo debe ser considerada con reactivos de bajo punto de fusión cuando su incorporación en la mezcla de alimentación lubricaria está haciendo más difícil su incorporación.

Los aditivos adicionales no reactivos (estabilizadores, colorantes, etc.) pueden ser incorporados antes de la descarga del producto final. La adición de estos componentes puede no ser posible debido a la incompatibilidad con la reacción o las etapas de desvolatilización (6).

La descarga final generalmente requerirá un desarrollo de presión con el objeto de extruir el producto a través de una boquilla o un sistema de pelletizado.

Por tanto, el listado de la secuencia de eventos del proceso a ser llevados a cabo ayudará a identificar las zonas que debe tener el extrusor para completar

esa secuencia. Uno de los aspectos más importante en el diseño de un extrusor reactor para polimerización es el conocimiento de la cinética de la reacción, ya que a partir del modelo cinético es posible inferir prácticamente toda la secuencia y así establecer la longitud de la zona requerida para la etapa de reacción clave y el tiempo de residencia que maximice la formación de producto.

1.2.5 EXTRUSORES MONOHUSILLO

La mayor parte del tratamiento teórico que se ha hecho de los extrusores monohusillo ha sido concerniente a su funcionamiento como extrusor combinado y para el desarrollo de presión, más que en relación a su operación en modo cerrado como frecuentemente se requiere en la extrusión reactiva.

Para la extrusión reactiva la alimentación puede ser en forma sólida. Por tanto, la zona inicial del extrusor estaría dedicada al transporte de los sólidos alimentados y la segunda al fundido. Los requerimientos para la sección inicial son esencialmente los mismos que para la combinación convencional (Fig. 1.2).

Después del fundido, el contacto del polímero con los reactivos puede tener lugar en cualquiera de los canales completamente llenos o en los parcialmente "muertos". Después de la reacción y posiblemente de la desvolatilización, el producto requerirá una etapa de generación de presión para la extrusión.

En todos los extrusores, el fundido es arrastrado a lo largo del barril por la rotación del husillo. El mecanismo de arrastre es mejor visualizado mediante el

"desenrollamiento" de la fileta del husillo como un canal estacionario continuamente recto y deslizando el barril en movimiento relativo diagonalmente sobre la parte superior del canal (Fig. 1.2)

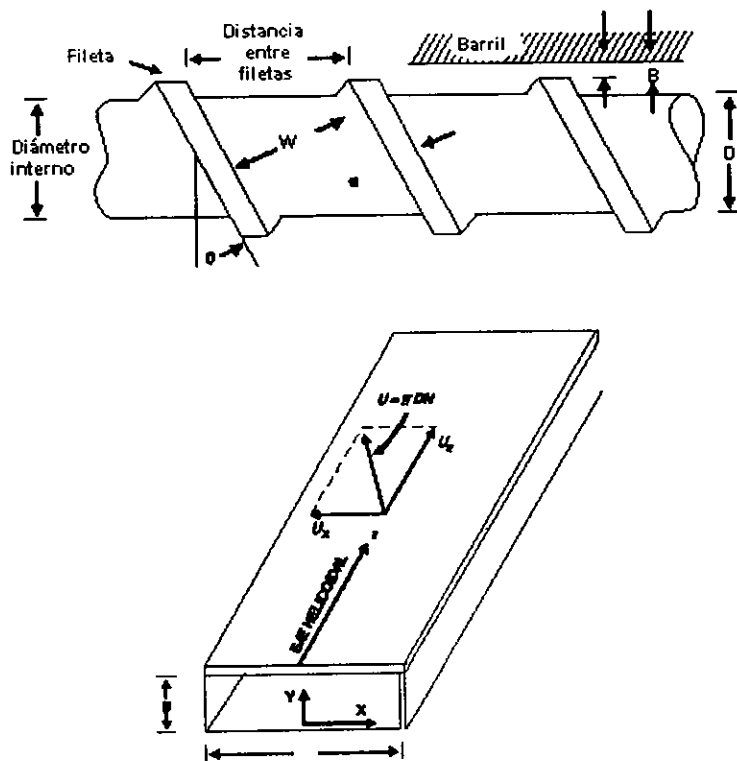


Fig. 1.2 "Desdoblamiento" de la sección helicoidal del extrusor.

Como se ha señalado, el extrusor también ha sido usado para generar presión para forzar el fundido viscoso a través de algún elemento conformador. La presión requerida para la extrusión puede causar un retroflujo (flujo por presión) (Fig. 1.3).

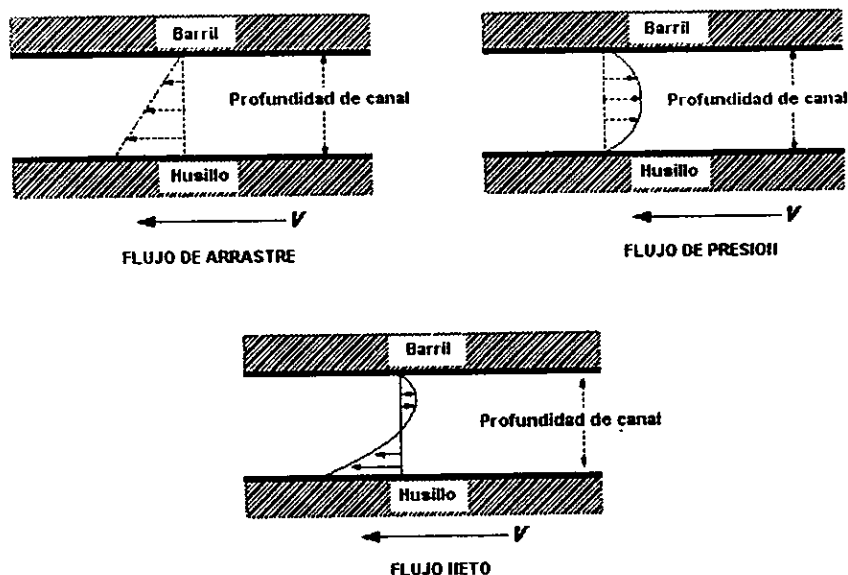


Fig. 1.3 Retroflujo en un extrusor debido al flujo por presión (Poiseuille).

El flujo por arrastre, flujo Couette, (Q_d) depende de la velocidad del husillo (N), el diámetro (D), la distancia entre filetas (W), la profundidad de la fileta (B) y el ángulo helicoidal (θ). Para relaciones estrechas de profundidad/diámetro (5):

$$Q_d = Fd\pi DWBN\cos(\theta/2) \quad \dots(1.6)$$

Otra interpretación es que el flujo por arrastre es equivalente al desplazamiento volumétrico del fundido como consecuencia del movimiento relativo del husillo y el barril. El desplazamiento por vuelta del husillo es igual a la mitad del volumen contenido en una vuelta.

$$Q_d = AZN\cos\theta/2 \quad \dots(1.7)$$

El flujo por presión, o flujo Poiseuille (Q_p) puede calcularse idealmente sobre la base de la fuerza generadora de la presión de extrusión (P), causando el flujo y la resistencia al flujo medidos por la viscosidad (μ) del fundido y la geometría de canal de flujo desenrollado.

$$Q_p = F_p W B^3 \Delta P \sin \theta / 12 L \mu \quad \dots(1.8)$$

El flujo neto Q es prácticamente la diferencia entre los flujos por arrastre y por presión:

$$Q = Q_d - Q_p \quad \dots(1.9)$$

Para una velocidad del husillo y viscosidad del fundido constante, la relación entre el flujo y la presión es lineal.

La extensión del mezclado que ocurre en un extrusor simple es consecuencia de los flujos por arrastre y por presión. El canal de mezclado transversal ocasiona una capa laminar extendida (frecuentemente evidente en el extruido). Se han usado varios mecanismos en los extrusores monohusillo para reorientar las capas laminares hacia una mejor homogeneidad. (Fig. 1.4).

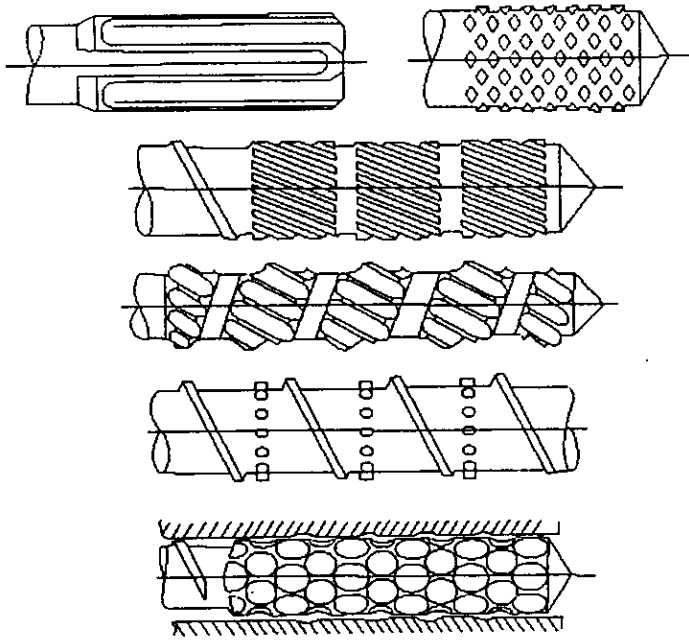


Fig. 1.4 Mejoradores de mezclado para extrusores monohusillo. a = Maddock (Union Carbide), b = Piña, c = Dulmage, d = Saxton, e = Pin, f = Cavity de transferencia.

1.3 ANALISIS NEWTONIANO ISOTERMICO

En circunstancias prácticas la extrusión involucra un polímero fundido fluyendo bajo condiciones no isotérmicas. En el desarrollo de modelos de extrusión es útil comenzar con un caso simple, es decir, con extrusión newtoniana isotérmica. Una simplificación geométrica hace posible tratar este caso analíticamente para obtener una "teoría simplificada" que sirve como base para la comparación con modificaciones subsecuentes de la misma.

La simplificación geométrica comienza con un "desenrollamiento" del canal helicoidal del husillo, como se muestra en la figura 1.2. El movimiento relativo del husillo y del barril es equivalente al estado de movimiento de un plano en un ángulo θ con el eje helicoidal z . Por tanto, se genera un flujo por arrastre con las componentes en las direcciones x , z .

Así mismo, para el desarrollo del modelo matemático de extrusión reactiva se procederá a la combinación de los análisis de los Balances de Cantidad de Movimiento y de Energía para obtener el Modelo Reológico, mientras que por otro lado, se llevará a cabo el análisis de la cinética química de la reacción en estudio para obtener el Modelo Cinético. Finalmente, estos dos modelos se combinarán para obtener el Modelo de Extrusión Reactiva (Fig. 1.5).

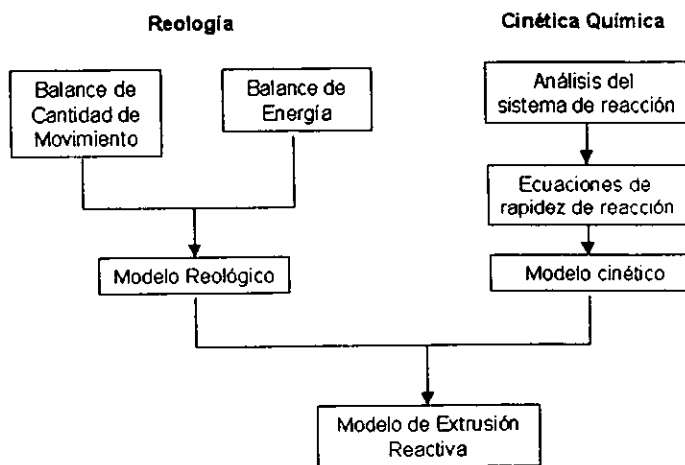


Fig. 1.5 Diagrama de flujo para el desarrollo del Modelo de Extrusión Reactiva

A través del Balance de Cantidad de Movimiento será posible obtener una ecuación que describa la relación que guarda la potencia aplicada al husillo con la viscosidad del polímero.

Por otro lado, el Balance de Energía permitirá obtener una ecuación que relacione la viscosidad con el aumento de temperatura.

Entonces, mediante la comprobación de estas dos ecuaciones se obtendrá una ecuación que sumalice los efectos de la potencia aplicada con el calor disipado por efectos viscosos, el cual aumenta la temperatura del sistema y por tanto, modifica la viscosidad.

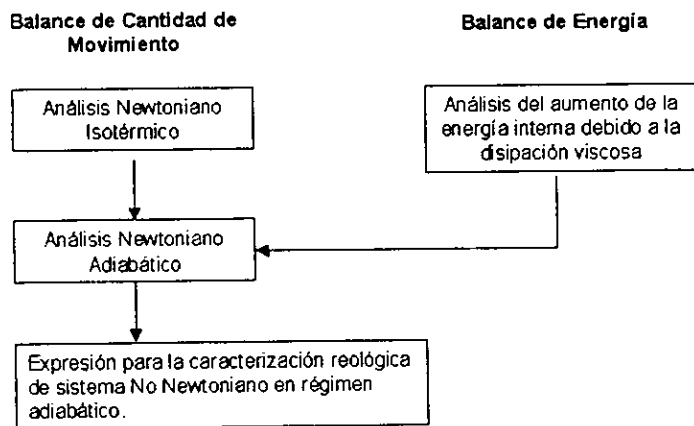


Fig. 1.6 Diagrama de flujo para el desarrollo del modelo reológico.

Comenzamos por definir un **Balance de Cantidad de Movimiento** en las tres direcciones.

$$\text{comp. x:} \quad \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} \quad \dots(1.10)$$

$$+ \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x$$

$$\text{comp. y:} \quad \rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial y} \quad \dots(1.11)$$

$$+ \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) + \rho g_y$$

$$\text{comp. z:} \quad \rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} \quad \dots(1.12)$$

$$+ \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + \rho g_z$$

El análisis newtoniano isotérmico del proceso de extrusión considera las siguientes suposiciones con el objeto de simplificar las ecuaciones anteriores:

- 1) Los términos inerciales para fluidos altamente viscosos, como los polímeros, se consideran despreciables;
- 2) El flujo helicoidal se compone a su vez de los flujos en las direcciones x, z;
- 3) La geometría del husillo es uniforme en la dirección z por lo que las velocidades en las direcciones x y z no son función de z; y

4) El gradiente de presión $\partial P/\partial Z$ se reemplaza por un valor constante $\Delta P/Z$, donde ΔP es el aumento de presión en el extrusor y Z es la longitud axial o helicoidal. Por tanto, para estado estacionario se tiene

Componente x:

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) \quad \dots(1.13)$$

Componente z:

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} - \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right) \quad \dots(1.14)$$

Las condiciones límite son: $v_z = U \cdot \cos\theta$ en $y=B$. Por tanto, tenemos un flujo combinado por presión y arrastre en la dirección z , y considerando que el fluido es newtoniano podemos simplificar superponiendo las soluciones dadas por las siguientes ecuaciones para los casos correspondientes. En primer lugar la ecuación que describe el flujo Poiseuille en un ducto rectangular

$$Q = \frac{WB^3 \Delta P}{12\mu Z} F_p \quad \dots(1.15)$$

y en segundo lugar la ecuación para el flujo Couette en un canal rectangular

$$Q = \frac{1}{2} UBWFd \quad \dots(1.16)$$

para de esta manera obtener una expresión que describa el flujo a través del canal rectangular formado por la pared del barril y el cuerpo del husillo:

$$Q = \frac{1}{2} U_z B W F_d - \frac{W B^3}{12 \mu} \frac{\Delta P}{Z} F_p \quad \dots(1.17)$$

Notar que el flujo por presión es en realidad un "retroflujo" opuesto al flujo por arrastre.

En muchos extrusores el husillo tiene una relación de forma, es decir, la relación entre la distancia entre filetas (W) y la profundidad de las mismas (B) grande, y como consecuencia el factor de forma por flujo Poiseuille, Fp, y el factor de forma por flujo Couette, Fd, son cercanos a la unidad.

Ya que la velocidad del barril tiene un componente $v_x = U \cdot \sin \theta$, hay un flujo transversal $v_x(x,y)$. Para una relación de forma grande podríamos esperar que v_x muestre sólo una débil dependencia sobre x, excepto en las cercanías de las paredes (filetas del husillo). Como una aproximación reemplazamos la ecuación (1.13) por

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad \dots(1.18)$$

sujeta a las condiciones límite siguientes

$$v_x = \begin{cases} 0 & y = 0 \\ -Ux & y = B \end{cases}$$

La solución se encuentra integrando dos veces con respecto a y :

$$v_x = -Ux \frac{y}{b} - \frac{y}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) (B - y) \quad \dots(1.19)$$

En esta integración el gradiente de presión $\partial P/\partial x$ ha sido tomado como independiente de la coordenada y . Esto es equivalente a suponer que la velocidad v_x es paralela a las superficies en $y = 0$ y $y = B$. Es obvio que la velocidad en la dirección x no es paralela a la superficies en las cercanías de las filetas del husillo, ya que estas fronteras provocan un efecto convectivo que distorsiona esta velocidad, sin embargo, para relaciones de forma grandes, es decir, cuando la relación L/D es grande, la aproximación mencionada es válida. Este tipo de aproximación, donde se supone flujo paralelo es referido como una aproximación de lubricación por su utilidad en el modelamiento de sistemas de lubricación.

Aunque esta solución es suficiente ignorando la presencia de paredes en $x = \pm \frac{1}{2} W$, las paredes ejercen un efecto que debe tomarse en cuenta, aún a valores de x lejanos de ellas. Ya que no puede haber un flujo neto de material en la dirección x , una restricción sobre v_x es

$$\int_0^b v_x dy = 0 \quad \dots(1.20)$$

Esta restricción requiere que el gradiente de presión tome la forma

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{6\mu U_x}{B^2} \quad \dots(1.21)$$

con lo cual la velocidad puede escribirse como

$$v_x = U_x \frac{y}{B} \left(2 - \frac{3y}{B} \right) \quad \dots(1.22)$$

La ecuación (1.22) es una aproximación válida, inclusive, sobre la porción media del husillo más allá de las paredes. La componente x de velocidad no hace ninguna contribución al flujo de salida del extrusor, Q , así que la aproximación no es de gran relevancia en ese aspecto del modelo. Sin embargo, los componentes de velocidad son necesarios en el cálculo del requerimiento de potencia del extrusor y por tanto en los efectos de la disipación de calor viscosa sobre la cinética de la reacción, que es el caso del presente trabajo.

Ahora se definirá el modelo de extrusión en función del requerimiento de potencia del husillo para transportar el material a través del canal helicoidal. Esto a su vez nos permitirá estar en condición de predecir el perfil térmico del fluido a través del extrusor a partir de sus propiedades termofísicas.

En general, si una fuerza F se requiere para mover un objeto a una velocidad U , la fuerza realiza un trabajo a una rapidez dada

$$\dot{W} = F \cdot U \quad \dots(1.23)$$

donde \dot{W} es la potencia gastada por el proceso. En el caso de la extrusión, el movimiento del barril relativo al husillo requiere un suministro de potencia

$$\dot{W} = \int_0^z \int_0^W U(\tau \cdot n) ds \quad \dots(1.24)$$

Los tensores esfuerzo están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad \dots(1.25)$$

$$\tau_{zy} = \mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \quad \dots(1.26)$$

En las ecuaciones anteriores se desprecia el término de la velocidad en la dirección y debido a que es muy pequeño, lo cual es cierto, excepto posiblemente cerca de las fronteras del canal a $x = \pm \frac{1}{2} W$. La ecuación (1.25) se utiliza para permitir realizar un cálculo aproximado de esa parte de la potencia asociada con v_x , el flujo transversal.

En la ecuación (1.26) necesitamos $v_z(y)$. Aquí es más útil volver a aproximar el flujo como si la relación de forma (W/B) fuera muy grande. En ese caso la velocidad v_z es fácilmente descrita de la misma forma que v_x , a saber,

$$v_z = U_z \left(\frac{y}{B} \right) - \frac{1}{2\mu} y(B-y) \frac{\Delta P}{Z} \quad \dots(1.27)$$

De esto se sigue que la potencia, de acuerdo a la teoría simplificada, está dada por

$$\dot{W} = \left(\frac{4\mu U_x^2}{B} + \frac{\mu U_z^2}{B} + \frac{U_z B \Delta P}{2 Z} \right) ZW \quad \dots(1.28)$$

Por tanto, las ecuaciones (1.17) y (1.28) relacionan las variables básicas de funcionamiento que caracterizan la operación del extrusor: el flujo de salida, Q , el aumento de presión, ΔP y la potencia W . Puesto que tenemos tres variables, se requiere una tercera ecuación para tener una única solución.

Si el extrusor descarga el fluido simplemente en su extremo corriente abajo a través de una salida no restringida, no habría ningún mecanismo por el cual se desarrollara un gradiente de presión. Este sería el caso de descarga libre: $\Delta P=0$. Normalmente hay una boquilla de algún tipo en la salida del extrusor, y la restricción de flujo impuesta por la boquilla es lo que establece el aumento de presión corriente abajo del eje axial del extrusor. De tal forma la relación adicional entre las variables es la caída de presión a través de la boquilla asociada con la salida del extrusor. Se supone que toda la corriente de salida pasa a través de la boquilla.

Para los fluidos newtonianos, la mayoría de las boquillas se comportarían en forma tal que

$$Q = \frac{k}{\mu} \Delta P \quad \dots(1.29)$$

donde k está relacionada con la geometría de la boquilla. La ecuación (1.29) es llamada característica de la boquilla.

Es más conveniente escribir la ecuación (1.17) en la forma

$$Q = AN - C \frac{\Delta P}{\mu} \quad \dots(1.30)$$

donde la velocidad del husillo N (rpm) ha sido introducida a través de la relación

$$N = \frac{U}{\pi D} \quad \dots(1.31)$$

La ecuación (1.30) es llamada característica del husillo. Los parámetros A y C son estrictamente geométricos y pueden encontrarse mediante la comparación de las ecuaciones (1.30) y (1.17).

Podemos resolver fácilmente para Q y P de las ecuaciones (1.29) y (1.30) y encontrar

$$Q = \frac{Ak}{C+k} N \quad \dots(1.32)$$

y

$$\Delta P = \frac{\mu A}{C+k} N \quad \dots(1.33)$$

El resultado interesante, inesperado a simple vista pero fácilmente razonado, es la independencia entre el flujo de salida y la viscosidad del fluido.

Finalmente la potencia puede escribirse en la forma

$$W = E\mu N^2 Z + AN\Delta P \quad \dots(1.34)$$

donde

$$E = \frac{\pi^3 D^3 \operatorname{sen} \theta}{B} (1 + 3 \operatorname{sen}^2 \theta) \quad \dots(1.35)$$

En esta última expresión se supone que el extrusor es de fileta simple, lo cual significa que un solo canal está "enrollado" helicoidalmente corriente abajo del eje del extrusor. En ese caso W y D son dependientes, y

$$W = \pi D \operatorname{sen} \theta \quad \dots(1.36)$$

si se ignora el grosor de la fileta del husillo en comparación con W .

Dos condiciones extremas permiten obtener mediciones útiles de la operación del extrusor. Si no hay resistencia de la boquilla ($k \rightarrow \emptyset$), tenemos el caso de descarga abierta, en la cual se logra el máximo flujo de salida del extrusor. De la ecuación (2.32) es claro que

$$Q_{max} = AN \quad \dots(1.37)$$

En el otro extremo, si la resistencia de la boquilla es muy grande ($k \gg \emptyset$), el extrusor desarrolla su máxima presión sin producir ningún flujo de salida. Observamos que en este caso

$$\Delta P_{max} = \frac{\mu A}{C} N \quad \dots(1.38)$$

2.4 CINÉTICA DE IMIDIZACIÓN DE UN TERPOLÍMERO DE ESTIRENO-ANHÍDRIDO MALEICO-METACRILATO DE METILO DURANTE EXTRUSIÓN REACTIVA

La modificación reactiva de polímeros durante el proceso de extrusión para mejorar sus propiedades físicas está llegando a ser una etapa importante del proceso de manufactura de polímeros de ingeniería. Como se ha visto, ejemplos de esto incluyen el injerto de monómeros en polímeros para formar copolímeros en bloque o de injerto, acoplamiento de homopolímeros para incrementar su peso molecular, modificación de grupos funcionales de polímeros y aleación reactiva de dos polímeros, entre otros.

En cada caso, el extrusor debe proveer las condiciones de operación necesarias para hacer eficiente la reacción y el procesamiento del polímero. Esto es posible con varios diseños de husillos.

Con el objeto de verificar experimentalmente el modelo matemático que se desarrollará en este trabajo se ha seleccionado un sistema para realizar el estudio experimental de la extrusión reactiva que consiste en una modificación de grupo funcional a través de la reacción entre un terpolímero de estireno-anhídrido maléico-metacrilato de metilo con dodecilamina. La cinética química de este sistema ha sido estudiada por C.G. Hagberg (19) como a continuación se describe.

Hagberg reportó que el polímero alimentado al extrusor fue un terpolímero de estireno-anhídrido maléico-metacrilato de metilo con un porcentaje de 68/25/7

respectivamente. Se agregó un estabilizador, Ethanox 330, para facilitar el procesamiento. La amina usada fue anilina grado analítico y su comportamiento es muy cercano al de la dodecilamina ya que el efecto de la cadena de carbonos sobre la cinética puede ser despreciado en contraste con los efectos iónicos entre los carbonos del grupo maléico y el grupo amina.

La temperatura se mantuvo constante a 235 °C a lo largo del extrusor. Los flujos de alimentación del polímeros variaron entre 2.7 a 7.3 kg/hr. Una observación inicial permitió deducir que un tiempo alto de residencia fue crítico para obtener una alta conversión y un buen mezclado.

Las pruebas se realizaron con un extrusor Werner & Pfleiderer ZSK-30. Este es un extrusor de doble husillo co-rotatorio con 14 barriles y una relación de forma, L/D, de 43/1. Se colocó una tolva de alimentación en el barril 1 y se instalaron boquillas de inyección en los barriles 3 y 7. Asimismo se contó con domos de venteo en los barriles 12 y 13. Al final se colocó una boquilla de doble orificio de 2 mm.

Para inyectar la amina se utilizó una bomba tipo LEWA de tres pistones y los vapores de venteo se retiraron a través de una trampa de vapores, un condensador y un recipiente knockout antes de una bomba de vacío Bush. La figura 1.7 ilustra la disposición de este experimento.

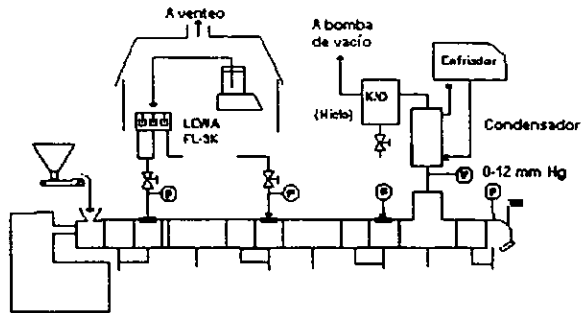


Figura 1.7 Disposición experimental para determinar la cinética de imidización de anhídrido maléico durante extrusión reactiva. (Hagberg, 1992).

El diseño del husillo del extrusor contenía elementos de sello antes del primer punto de inyección de amina y antes del venteo del barril. Lo anterior limita la zona de reacción del extrusor. Se colocaron elementos de arrastre y bloques de amasamiento alternados en esta zona de reacción para lograr un mezclado y llenado del canal eficientes. Ver figura 1.8.

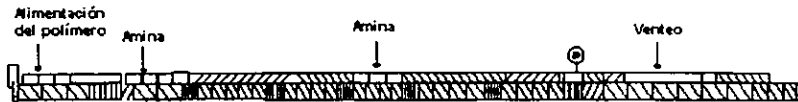


Figura 1.8 Diseño del husillo del extrusor utilizado en el experimento de Hagberg.

Se llevaron a cabo 16 experimentos. Se analizaron varias relaciones de alimentación de amina y anhídrido maléico. La temperatura se mantuvo constante a 235°C a lo largo del extrusor para todas las corridas excepto para la última que se incrementó a 255°C. La amina se inyectó tanto en el barril 3 como en el 7. Esto permitió una amplia variación en el tiempo de reacción.

Los flujos de alimentación variaron desde 2.7 hasta 7.3 kg/hr. Un primer análisis demostró que los tiempos de residencia altos eran críticos para obtener una alta conversión y que se logró un buen mezclado para todas las velocidades del husillo.

La tabla 1.3 muestra los resultados obtenidos. Las corridas 1 a 8 se realizaron inyectando la amina en el barril 7. Las corridas 9 a 16 se hicieron inyectando la amina en el barril 3. Los tiempos de residencia en todo el extrusor se midieron con un trazador en pellet coloreado adicionado al polímero de alimentación y detectado en la boquilla (Método Integral). Aquí es preciso apuntar que el tiempo de residencia no es igual que el tiempo de reacción ya que este último comienza a correr a partir de la primera adición de amina, por lo que es necesario llevar a cabo una corrección en este sentido sobre el tiempo de residencia y la velocidad del husillo para obtener el tiempo de reacción.

El porcentaje de anhídrido maléico en las muestras de salida del producto del extrusor se analizaron mediante una titulación que consistía en la disolución de un peso conocido de piridina, hidrolizando el anhídrido con agua y titulando el ácido con hidróxido de sodio en solución metanólica. Las mediciones analíticas fueron usadas para obtener el porcentaje de conversión de anhídrido maléico y el porcentaje de conversión a imida.

Los resultados de la conversión de anhídrido maléico a imida se muestran en la tabla 1.3.

Corrida	Tiempo residencia, min	Tiempo reacción, min	% Conv. Maléico	% Conv. Imida
1	3.2	1.31	55.8	41.2
2	3.0	1.23	56.2	47.7
3	3.1	1.27	63.3	59.5
4	2.8	1.15	32.6	30.0
5	2.8	1.15	70.6	67.1
6	3.0	1.23	36.5	33.3
7	3.0	1.23	35.0	32.0
8	7.0	2.87	82.6	80.1
9	3.1	2.42	82.2	79.7
10	3.6	2.81	87.2	85.3
11	3.6	2.81	91.8	90.5
12	5.2	4.06	95.9	95.3
13	3.7	2.89	89.5	87.9
14	3.1	2.42	86.3	84.3
15	3.1	2.42	93.0	91.9
16	2.4	1.87	75.4	72.4

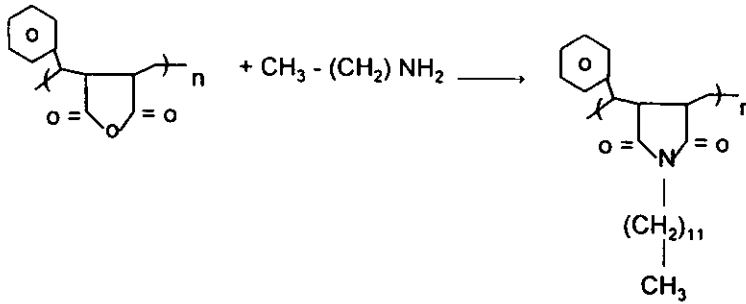
Tabla 1.3 Datos experimentales obtenidos por Hagberg de la cinética de imidización del terpolímero de estireno-anhídrido maléico-metacrilato de metilo.

Se observa una amplia variación entre las conversiones a la salida de 30% a 95%. Mediante la inyección de la amina en dos puntos distintos, se obtuvo un intervalo amplio de tiempos de residencia (19).

Los tiempos de residencia se determinaron a través del uso de un trazador en forma de pulso disperso. Los trabajos de Nangeroni (35), Nichols y Siadat (36), Malone, Middleman (28) confirman que la Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) para un extrusor es muy cercana a la de un reactor de flujo pistón.

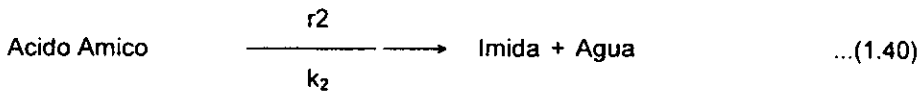
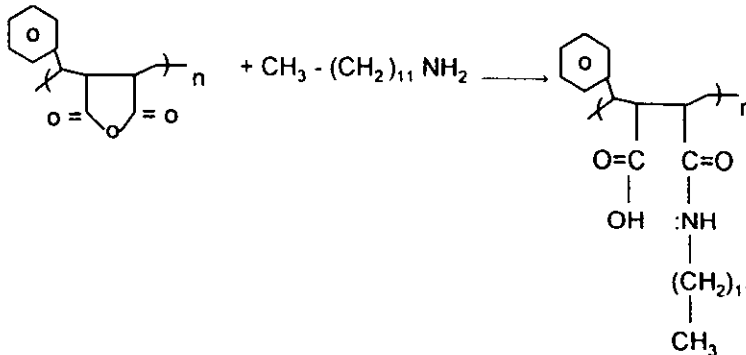
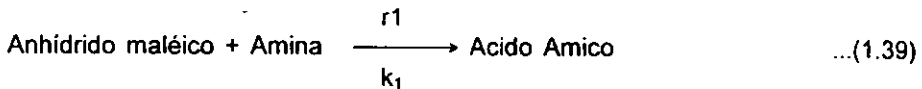
2.4.1 MODELO CINETICO

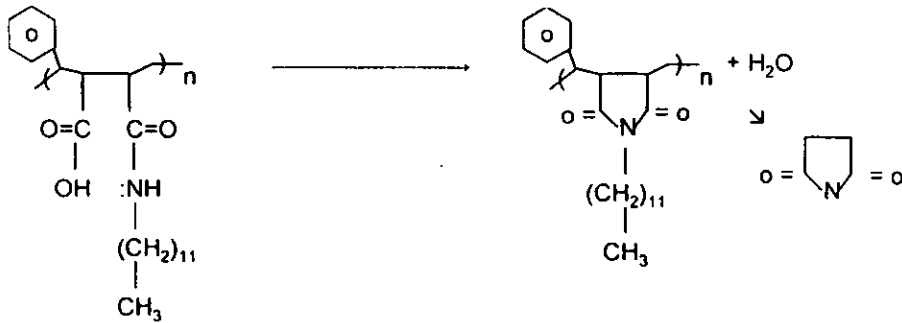
El esquema de reacción para el sistema que se estudió es el siguiente:



La reacción entre el anhídrido maléico y la amina forma una estructura de transición llamada ácido ámico el cual a su vez reacciona para formar la imida.

El esquema completo de la reacción es el siguiente:





El mecanismo de reacción es un poco más complicado que este puesto que la amina puede reaccionar con el ácido ámico formado.

Las ecuaciones de rapidez usadas para modelar el extrusor reactor son las siguientes. Las ecuaciones (1.41) y (1.42) son las expresiones de rapidez para cada reacción y las ecuaciones (1.43) y (1.44) expresan las rapidezces de cambio de cada especie molecular conforme estas varían con el tiempo de reacción en el extrusor.

$$r_1 = k_1 \cdot C_{ma} \cdot C_a \quad \dots(1.41)$$

$$r_2 = k_2 \cdot C_{aa} \quad \dots(1.42)$$

$$-\frac{dC_{ma}}{dt} = k_1 C_{ma} C_a \quad \dots(1.43)$$

$$-\frac{dC_a}{dt} = k_1 C_{ma} C_a \quad \dots(1.44)$$

Los datos experimentales que se obtengan nos permitirán desarrollar un modelo cinético más completo del sistema.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CONTENIDO

- 2.1 *Extrusión Reactiva*
 - 2.1.1 *Preparación de las muestras de extrusión*
 - 2.1.2 *Extrusión de SMA 25 con Dodecilamina*
- 2.2 *Titulación Volumétrica*
 - 2.2.1 *Determinación del contenido de anhídrido maléico sin reaccionar en el sistema de estudio.*
- 2.3 *Reometría Capilar*

Con el objeto de verificar experimentalmente el modelo matemático que se desarrolló para describir el proceso de extrusión reactiva se procedió a llevar a cabo la extrusión de varias muestras del sistema polimérico reaccionante que consistió en un terpolímero de estireno-anhídrido maléico-metacrilato de metilo con dodecilamina en diferentes proporciones y a diferentes velocidades de extrusión para formar compuestos de imidas, como se explica a continuación.

2.1 EXTRUSION REACTIVA

2.1.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE EXTRUSION

Las materias primas utilizadas para llevar a cabo la reacción fueron las siguientes:

SMA 25: copolímero de estireno anhídrido maléico en forma de pellets (Cadón, Monsanto) conocido comercialmente como DMC 250, el cual contiene la siguiente relación en peso:

Estireno, E	65-71 %
Anhídrido Maléico, MA	24-26 %
Metacrilato de Metilo, MAM	5-9 %

Dodecilamina (C₁₂H₂₇N): Es un sólido de peso molecular 185.35, punto de fusión 28- 32 °C y un punto de ebullición de 247- 249 °C (2).

Se prepararon 4 muestras en diferentes proporciones de SMA 25 y Dodecilamina, hasta un 2% en peso de este último debido a que una cantidad mayor ocasiona que se descomponga la amina y ya no pueda reaccionar en el sistema. Cada muestra se corrió en el extrusor a 3 diferentes velocidades para obtener finalmente 12 muestras finales. La tabla 2.1 muestra las proporciones de los reactivos.

MUESTRA	VEL. HUSILLO (RPM)	No. Muestras finales
99.5 % SMA 25 + 0.5 % Dodecilamina	10, 40 y 100	3
99.0 % SMA 25 + 1.0 % Dodecilamina	10, 40 y 100	3
98.5 % SMA 25 + 1.5 % Dodecilamina	10, 40 y 100	3
98.0 % SMA 25 + 2.0 % Dodecilamina	10, 40 y 100	3

Tabla 2.1 Preparación de muestras para extrusión. Base de peso: 200g

Posterior a esto se seca el SMA puro en la estufa a una temperatura de 80°C durante 24 hrs. para eliminar las trazas de agua que pudiera tener. Una vez seco el SMA, se agrega la dodecilamina previamente fundida, se mezclan muy bien estos materiales y se procede a cargar la mezcla en la tolva de alimentación del extrusor.

La reacción que se lleva a cabo entre los reactivos mencionados es una modificación de grupo funcional donde el grupo amina reacciona con el grupo anhídrido maléico formando amidas, si la reacción es incompleta, e imidas si la reacción es completa. Esta reacción proporciona un incremento en la

procesabilidad, en la resistencia térmica y mecánica del copolímero por lo que su aplicación a nivel industrial es de gran importancia.

2.1.2 EXTRUSION DE LAS MUESTRAS DE SMA 25 CON DODECILAMINA.

a) Extrusor

Se utilizó un extrusor monohusillo de laboratorio marca **Schwabenthan** modelo **Polytest 30P**. Las características principales de este extrusor son las siguientes:

Longitud	27.95 in
Relación L/D	25
Diámetro del barril	0.75 in

En la fig. 2.1 se muestra un extrusor como el usado en este trabajo.

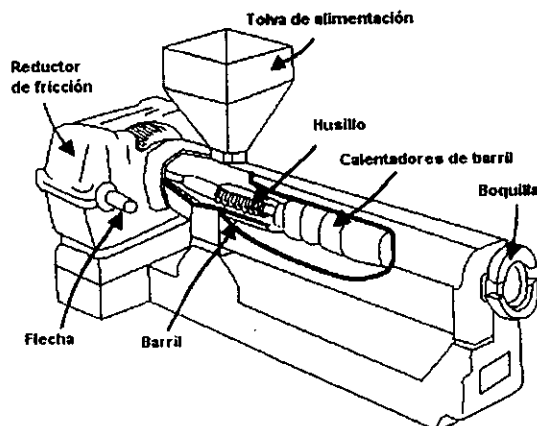


Figura 2.1 Extrusor monohusillo

b) Características del husillo utilizado en la extrusión.

En la fig. 2.2 se muestra el esquema del husillo y las 3 zonas características del proceso de extrusión.

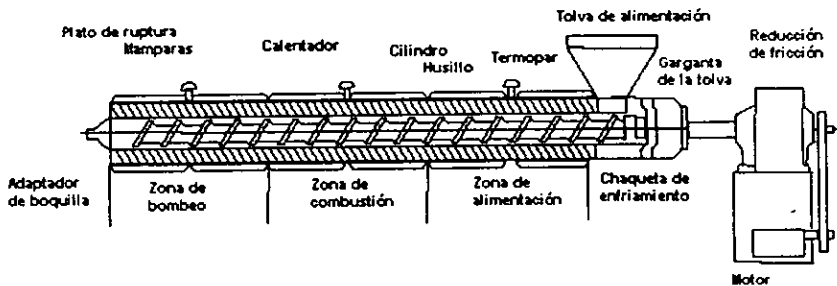


Figura 2.2 Husillo de fileta cortante

c) Extrusión de las muestras.

Las muestras se extruyeron a tres diferentes velocidades (10, 40 y 100 RPM) las cuales son bajas pero es más fácil observar de esta forma el efecto de la disipación de calor por flujo viscoso. Por otro lado el perfil de temperatura que se desarrolló en el extrusor fue 195, 200, 205, 210 °C. La temperatura desarrollada fue consecuencia de dos factores: a) La inercia térmica del fluido, b) El calor generado por flujo viscoso. Este procedimiento es el más cercano a un régimen adiabático para el procesamiento de polímeros debido a la necesidad de fundir el mismo. La presión del sistema fue la atmosférica (480 mmHg, Lerma, Edo. de Mex.) ya que se trabajó a extrusor abierto, es decir sin

presencia de boquilla en la salida y por lo tanto los efectos de retroflujo y trabajo mecánico no afectan substancialmente el proceso.

d) Manejo del extrusor

Se abre la llave del agua conectada al extrusor y se hace circular agua a temperatura ambiente. Posteriormente se conecta el extrusor a la corriente eléctrica y se enciende. Se eligen las temperaturas de las 4 zonas del extrusor en el tablero de control y se encienden los controles. Se deja aproximadamente 1.5 hrs en estas condiciones para que las condiciones se establezcan a la temperatura indicada y permanezcan constantes.

Se pone a girar el husillo a una velocidad baja (8-10 rpm) durante 20 ó 30 min. y se espera a que se establezca la temperatura. Después se elige la velocidad de extrusión y se colocan en la tolva una parte de los materiales previamente mezclados que van a ser procesados. El resto se va adicionando progresivamente.

2.2 TITULACION VOLUMETRICA

La titulación volumétrica realizada tuvo por objeto encontrar los siguientes parámetros y puntos de comparación:

- Conversión
- Parámetros cinéticos

2.2.1 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ANHIDRIDO MALEICO SIN REACCIONAR EN EL SISTEMA DE ESTUDIO

La determinación del contenido de anhídrido maléico se basó en la técnica del artículo de Gaylord (17), que se hace por titulación preparando previamente las siguientes soluciones:

* 1.0 N de KOH en solución etanólica.

* 1.0 N de HCl en solución propanólica.

usando como indicador azul de timol disuelto al 1% en Dimetil formamida (DMF).

Valoración de la solución de ácido clorhídrico con carbonato de sodio (37).

1. Se secan 2 g de carbonato de sodio a 110 °C durante 4 hrs.
2. Se pesan con exactitud 3 muestras de 0.2 a 0.25 g en matraces de 250 ml y se disuelvn en 50 ml de agua.
3. Se añaden 2 a 3 gotas de indicador rojo de metilo a cada matraz. Se titula con la solución de ácido clorhídrico hasta el cambio gradual del indicador de amarillo a rojo. Entonces se hierve suavemente la solución durante 2 minutos (el color debe tornarse a amarillo). Se cubre el matraz con un vidrio de reloj, se deja enfriar a temperatura ambiente y se continua la titulación hasta un cambio a rojo.
4. Repítase la titulación cuando menos otras 2 ó 3 veces.
5. Se calcula la molaridad o la normalidad del ácido.

Valoración de la solución de hidróxido de potasio (38).

1. Por medio de una pipeta, se toma una alícuota de 25 ml de la solución de hidróxido de potasio, y se vierte en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, añadiendo 2-3 gotas de fenolftaleína.
2. Se titula con la solución de ácido clorhídrico previamente valorado, hasta la aparición del primer color rosa persistente. Se calcula la normalidad del hidróxido de potasio.
3. Se repite la titulación cuando menos otras 2 veces.
4. La normalidad se calcula de la manera siguiente:

$$N_{HCl} \cdot V_{HCl} = N_{KOH} \cdot V_{KOH} \quad \dots(2.1)$$

$$N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{KOH}} \quad \dots(2.2)$$

Una vez valoradas estas soluciones se procede a determinar el porcentaje de anhídrido maléico en el sistema reaccionante de la manera siguiente:

Se pesa 1 g de polímero y se disuelve en 10 ml de cloroformo, se le agregan 2 a 3 gotas de indicador azul de timol. Se titulan con la solución de KOH etanólica hasta la aparición del color azul. Después se le añade 0.5 a 1 ml de exceso de la solución de KOH para que la solución tome un color azul fuerte. Posteriormente esta muestra se vuelve a titular con la solución de HCl en

isopropanol, hasta que el color azul cambie a amarillo. Este procedimiento de titulación se repite 3 ó 4 veces. Los cálculos se hacen de la manera siguiente (26).

$$\text{No. Acido (mg KOH/g)} = \frac{\text{ml KOH} \cdot \text{N KOH} \cdot 56.1}{\text{g polímero}} \quad \dots(2.3)$$

$$\text{MAN (\%)} = \frac{\text{No. ácido} \cdot 98}{2 \cdot 561} \quad \dots(2.4)$$

Posteriormente se calcula la conversión conforme a la siguiente ecuación:

$$x = \frac{(\rho_{Mi} - \rho_{Mf})}{\rho_{Mi}} \quad \dots(2.5)$$

2.3 REOMETRIA CAPILAR (ASTM D-3835-90; Determinación de propiedades de los Materiales Poliméricos por medio de un reómetro capilar)

Este método se utiliza para realizar la medición de las propiedades reológicas de los materiales poliméricos a varias temperaturas y a rapidezces de corte comunes en los equipos de procesamiento. Cubre la medición de la viscosidad del fluido, sensibilidad, o estabilidad del fundido viscoso con respecto a la temperatura y al tiempo de residencia del polímero en el reómetro, y sensibilidad de corte cuando la extrusión se lleva a cabo a una rapidez o esfuerzo constantes. El método permite la caracterización de materiales que presentan propiedades de viscosidad del fluido tanto estables como inestables (4).

Por otro lado, el método es sensible al peso molecular de los polímeros y a la distribución de pesos moleculares, a la estabilidad del polímero tanto térmica como reológica, la inestabilidad de corte, y a los aditivos como plastificantes, lubricantes, antihumidificantes o cargas inertes, o combinaciones de ellos. La sensibilidad de este método hace que los datos sean utilizables para realizar correlaciones con las condiciones de proceso y ayuda en la predicción de los cambios necesarios en las condiciones de proceso.

Las muestras extruídas se caracterizaron reológicamente mediante reometría capilar obteniéndose lecturas de velocidad de flecha (VXH), es decir, la velocidad a la cual desciende el pistón sobre la muestra de polímero contenida en el capilar, así como lecturas de la fuerza requerida para impulsar el material a través del capilar. Todas las pruebas se realizaron a una temperatura de 215 °C debido a que en esta temperatura se eliminan los problemas de flujo del material ya que este se funde lo suficiente para obtener un flujo uniforme a través del capilar.

1. Reómetro.

Se utilizó un sólo capilar para todas las muestras y el cual contaba con las dimensiones siguientes:

Longitud = 1.009 in

Diámetro = 0.0502 in

Diámetro del pistón 3/4 ".

Se utilizó un reómetro como el que se muestra en la fig. 2.3

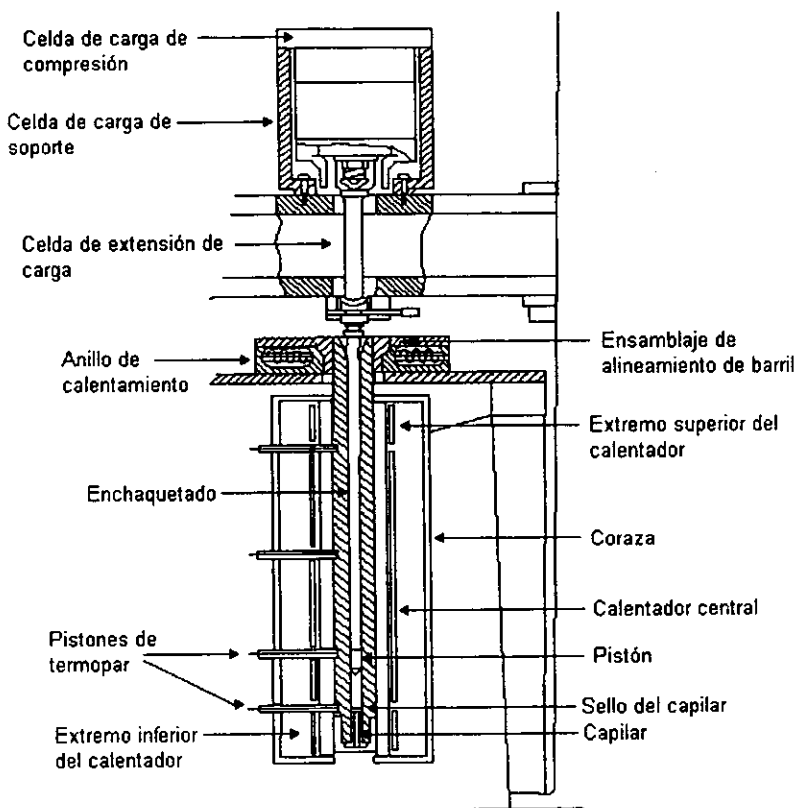


Figura 2.3 Reómetro Capilar

2. Material

El material debe encontrarse en una forma tal que pueda ser introducido en el reservorio del cilindro, es decir, en forma de polvo, pellets, gránulos, tiras de película o lingotes fundidos. En algunos casos puede requerirse preformar o pelletizar un polvo.

Muchos materiales termoplásticos no requieren acondicionamiento antes de la prueba. Los materiales que contienen componentes volátiles, son químicamente reactivos o tienen alguna característica especial que requieren de acondicionamiento especial. En muchos casos, la humedad acelera la degradación o puede, de alguna forma, alterar la reproducibilidad de las mediciones.

Para el caso de la mezcla de dodecilamina con copolímero de estireno-anhidrido maléico el material fue pulverizado y posteriormente introducido en el reservorio del reómetro presentando ligeras trazas de humedad.

3. Procedimiento.

3.1 Seleccionar las condiciones de temperatura y de esfuerzo y rapidez de corte en concordancia con las especificaciones del material de tal forma que las rapideces de flujo caigan dentro de los límites requeridos.

3.2 Antes de comenzar las determinaciones, inspeccionar el reómetro y limpiarlo si es necesario. Asegurarse que los procedimientos de limpieza o uso previo no hayan cambiado las dimensiones. Hacer chequeos frecuentes para determinar el diámetro de la boquilla y asegurarse que se encuentre dentro de las tolerancias.

3.3 Colocar la boquilla y el pistón en el barril y dejar que el aparato ensamblado alcance el equilibrio térmico.

3.4 Retirar el pistón, colocarlo sobre una superficie aislada, y cargar el barril con la muestra hasta que este se llene aproximadamente a 12.5 mm del borde superior. Apisonar manualmente la muestra para evitar la formación de bolsas de aire. El llenado debe llevarse a cabo en no más de 2 min.

3.5 Colocar el pistón en el barril, comenzar el precalentamiento, e inmediatamente aplicar una carga que imparta un esfuerzo constante sobre el polímero, o comenzar el movimiento del pistón a una rapidez constante. Extruir una pequeña porción de la carga del barril, después detener el movimiento del pistón hasta un tiempo de precalentamiento de al menos 6 min.

3.6 Reactivar el pistón para comenzar la extrusión. Después de que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, registrar la fuerza del pistón y los datos necesarios para calcular el flujo de salida, Q . Preferiblemente, las mediciones deben hacerse para una longitud definida del pistón de al menos 10 mm con un tiempo de extrusión igual o más grande de 30 s para obtener una precisión óptima.

3.7 Si la prueba se realiza con un instrumento de esfuerzo constante y si la estabilidad de la muestra de prueba es desconocida, es decir, la relación entre la viscosidad del fundido y el tiempo de residencia, determinar los flujos de salida a las mismas condiciones que la medida descrita arriba, después de al menos 3 tiempos de residencia que cubran al menos 10 min.

3.8 Si la prueba se realiza con un instrumento de rapidez constante, cambiar a la siguiente rapidez requerida y medir la fuerza correspondiente. Continuar con las siguientes rapidezces, y después repetir varias rapidezces de corte para verificar la reproducibilidad de las mediciones de fuerza. Las corridas deben ser hechas sobre un periodo de tiempo total de al menos 10 min. para obtener una medida de la estabilidad de la muestra como se define en 3.7

3.9 Si las medidas de la viscosidad del fundido descritas desde 3.6 hasta 3.8 se encuentra que son idénticas (dentro de un 5 %), el material de prueba puede considerarse estable en sus propiedades de flujo para el máximo tiempo de residencia examinado. Se pueden llevar a cabo pruebas subsecuentes dentro del periodo de tiempo de residencia de flujo estable con varios esfuerzos o rapidezces de corte aplicadas durante una sola prueba para examinar la sensibilidad al corte del material. Si las medidas descritas arriba se encuentra que difieren, esto es, que la viscosidad del fundido decrece o se incrementa progresivamente, el material puede clasificarse como un material de flujo inestable. En este caso, pueden realizarse pruebas subsecuentes en condiciones constantes y debe usarse un nuevo espécimen para cada condición adicional a la cual se quiera obtener una medida de la viscosidad (viscosidad de fundido intrínseca).

3.10 Descargar la cantidad remanente del espécimen y retirar el capilar del barril. Limpiar el pistón y el capilar completamente y limpiar el barril con un trapo de algodón o con un cepillo suave. El capilar puede limpiarse disolviendo

el residuo en un solvente. El método de descomposición por pirólisis del residuo en una atmósfera de nitrógeno es utilizado sólo en capilares hechos de materiales especiales.

Cálculos

A. La Rapidez de Corte Newtoniana en la pared del capilar ($\dot{\gamma}_w$) puede calcularse como una función de la velocidad del émbolo, el diámetro del émbolo y el diámetro del capilar.

$\dot{\gamma}_w$ = Rapidez de corte (seg-1)

VXH = Velocidad del émbolo (in/min)

dp = Diámetro del émbolo (in)

dc = Diámetro del capilar (in)

$$\dot{\gamma}_w = \frac{2V_{XH} d_p^2}{15d_c^3} \quad \dots(2.6)$$

B. El Esfuerzo Cortante en la pared del capilar (τ_w) puede calcularse como una función de la fuerza de extrusión, el diámetro del émbolo, diámetro del capilar y longitud del capilar.

τ_w = Esfuerzo Cortante (lb/in²)

F = Fuerza de empuje del material a través del extrusor (lb)

dp = Diámetro del émbolo (in)

dc = Diámetro del capilar (in)

Lc = Longitud del capilar (in)

$$\tau_w = \frac{F d_c}{\pi L_c d_p^2} \quad \dots(2.7)$$

C. Viscosidad Aparente (μ_w) puede calcularse como una función de la Rapidez de Corte y el Esfuerzo Cortante.

μ_w = Viscosidad Aparente (lb seg/ in²)

$\dot{\gamma}_w$ = Rapidez de Corte (seg⁻¹)

τ_w = Esfuerzo Cortante (lb/in²)

Los datos se grafican de la siguiente forma:

log esfuerzo cortante v.s. log rapidez de corte

log viscosidad aparente v.s. log rapidez de corte

De la primera gráfica podremos obtener los parámetros reológicos del fluido como el exponente de la ley de la potencia (pendiente) y el factor de consistencia reológica (ordenada al origen). De la segunda gráfica podremos obtener las viscosidades Newtonianas.

Las corridas hechas en el reómetro se realizaron a una temperatura de 215°C ya que a temperaturas menores se presentaban dificultades en el flujo del polímero.

CAPITULO 3

MODELAMIENTO MATEMATICO Y SIMULACION

CONTENIDO

- 3.1 *Modelo Reológico*
- 3.2 *Modelo Cinético*
- 3.3 *Simulación de la extrusión reactiva del terpolímero de estireno - anhídrido maléico - metacrilato de metilo con dodecilamina.*

3.1 MODELO REOLOGICO

En los reactores de polimerización tradicionales de tanque agitado se presenta el problema de alta viscosidad del fluido conforme se verifica la reacción ocasionando que el mezclado convectivo se vuelva lento. Con el objeto de solucionar el problema anterior y en vista de que el extrusor monohusillo con retropresión es una buena aproximación al reactor de flujo pistón (PFR) (28) se utilizó en este trabajo para simular la reacción que se ha tomado como caso tipo.

Como se ha observado en los resultados experimentales, la reacción dentro del extrusor desarrolla altas viscosidades por lo que se genera calor por fricción ocasionando un aumento substancial de temperatura en el seno del fluido y puesto que la cinética química es fuertemente dependiente de la temperatura, se hace necesario desarrollar un modelo del efecto que este calentamiento tiene sobre la conversión.

Se desarrollará un modelo de la extrusión reactiva para la reacción mencionada en el capítulo 1 a través de la combinación de dos modelos previos, cada uno de los cuales describe los dos procesos que tienen lugar en el extrusor, es decir, el proceso de transporte de material a través del extrusor y el proceso de reacción química que se origina por la combinación de los materiales alimentados a alta temperatura. El primer modelo que referiremos como Modelo Reológico nos describirá la magnitud del efecto de la disipación de calor viscosa a partir de la

combinación del Balance de Cantidad de Movimiento y el Balance de Energía. El segundo modelo que referiremos como Modelo Cinético describirá la cinética química de la reacción se basará en el esquema de reacción y tomando como punto de partida los hallazgos de la experimentación se planteará un esquema de reacciones consecutivas e incluyendo el factor de disipación de calor viscosa obtenido con el Modelo Reológico obtendremos una expresión que permita predecir la conversión de reactivos óptima para producir la mayor cantidad de imida.

El modelamiento reológico tendrá por objeto describir el perfil térmico del material a través del extrusor como función de las propiedades termofísicas de la mezcla reaccionante, los parámetros geométricos y la velocidad del extrusor.

Comenzaremos por describir el comportamiento reológico para el caso más sencillo, el de un Fluido Newtoniano, es decir, aquel cuya viscosidad es independiente de la rapidez de corte y solo es función de la temperatura. Se tomaran en consideración las siguientes suposiciones:

- a. El extrusor opera de manera adiabática.
- b. El extrusor se comporta como un reactor de flujo tapón (PFR).
- c. El aumento de temperatura debido al calentamiento viscoso es más importante que el debido al calor de reacción.
- d. Se opera a "extrusor abierto", por lo tanto, se desprecian efectos de retropresión en la boquilla.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

En los fluidos altamente viscosos generalmente se observa un aumento significativo de la temperatura debido a la acción disipativa de los esfuerzos de corte que actúan sobre el fluido. Este aumento de temperatura es posible controlarlo en cierta medida por el uso de superficies que además de confinar el flujo sean un medio para la transferencia de calor. Los extrusores industriales normalmente permiten la transferencia de calor en la superficie del barril pero también se han diseñado husillos con la característica de intercambio de calor. Por tanto, el aumento de temperatura en un fluido que está siendo extruido se debe a la operación térmica del sistema así como a la misma dinámica del fluido.

El control de la temperatura en un fluido siendo extruido depende en parte del efecto del campo de flujo sobre la temperatura. La base para el desarrollo del análisis térmico es el cálculo del aumento de temperatura adiabático, lo cual significa que no hay transferencia de calor a lo largo de las fronteras del fluido, es decir, representa el máximo aumento de temperatura en ausencia de intercambio de calor externo.

El principal aspecto a ser tomado en cuenta en el análisis no-isotérmico es la fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura. Se supondrá como una buena aproximación que la velocidad v_z satisface, para cualquier valor de z , la ecuación 1.27, considerando que $\mu = \mu(z)$; $B \neq B(z)$.

Notar que se está despreciando el segundo término de la ecuación por ser el que representa el efecto de retropresión en la boquilla.

Integramos la ecuación 1.27 a través de la sección transversal del canal conforme a los siguientes límites de integración:

$$Q = \int_{-r}^r \int_{-r}^r v U_x d_x d_y \quad \dots(3.1)$$

para obtener finalmente el valor del gasto volumétrico por arrastre (Q):

$$Q = AN \quad \dots(3.2)$$

donde

$$A = \frac{1}{2} \pi DW \cos \theta \quad \dots(3.3)$$

Para completar el análisis reológico del procesamiento de polímeros en un extrusor es necesario considerar el aumento de temperatura. Para esto llevaremos a cabo un **balance de energía** a lo largo del extrusor, despreciando los términos de variación de la energía térmica debidos a la conducción y a la compresión. Por tanto, obtenemos la siguiente expresión que relaciona la velocidad de ganancia de energía interna con la velocidad irreversible de aumento de energía interna debido a la disipación viscosa en régimen estacionario:

$$\rho C_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = - \left\{ \tau_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} + \tau_{yy} \frac{\partial v_y}{\partial y} + \tau_{zz} \frac{\partial v_z}{\partial z} \right\} - \left\{ \tau_{xy} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) + \tau_{xz} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) + \tau_{yz} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \right\} \quad \dots(3.4)$$

La expresión anterior es la ecuación de variación energía en función de las densidades de flujo de energía y de cantidad de movimiento con el objeto de relacionarla con la ecuación 1.24 que indica la potencia requerida para hacer fluir el material. En la ecuación 3.4 se despreciaron los efectos térmicos en las direcciones x y y.

De la expresión anterior llevamos a cabo las siguientes simplificaciones:

- La velocidad v_x no sufre variación a través del eje x. (Aproximación de lubricación, cuando la relación entre la distancia entre filetas y la profundidad de la fileta es grande).
- La velocidad v_y es muy pequeña.
- La velocidad v_z no es función de la posición a través de z.
- La velocidad v_x no es función de z.
- La velocidad v_z no es función de x.

La expresión que obtenemos describe el aumento de energía térmica debido a efectos viscosos y en función de los parámetros termofísicos (densidad y

capacidad calorífica) y de los perfiles de velocidad v_x y v_z a lo largo de el eje transversal y .

$$\rho \hat{C}_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = -\tau_{xy} \frac{\partial v_x}{\partial y} - \tau_{yz} \frac{\partial v_z}{\partial y} \quad \dots(3.5)$$

Integramos la ecuación anterior de acuerdo a los siguientes límites de integración:

$$\int_0^{\delta} \int_0^{\delta} \rho \hat{C}_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} d_x d_y = \int_0^{\delta} \int_0^{\delta} \left(-\tau_{xy} \frac{\partial v_x}{\partial y} - \tau_{yz} \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) d_x d_y \quad \dots(3.6)$$

Aplicando las condiciones límite siguientes:

$$C.L. \begin{cases} v_z = U_z & y = B \\ v_z = 0 & y = 0 \end{cases} \quad \dots(3.7)$$

obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{dz} = W \left(\frac{4\mu U_x^2}{B} + \frac{\mu U_x^2}{B} + \frac{U_z B}{2} \frac{\Delta P}{Z} \right) \quad \dots(3.8)$$

lo cual podemos igualar con la ecuación 1.28 diferenciándola con respecto a z y despreciando la diferencia de presión

$$\frac{dW}{dz} = \rho C_p Q \frac{dT}{dz} \quad \dots(3.9)$$

Por otro lado, una manera diferente de considerar la potencia (W), es en la forma de la ecuación 1.34.

*Notar que los términos que representan el trabajo sobre el fluido, QdP, están siendo despreciados por tratarse de un fluido incompresible.

Combinando las ecuaciones (3.9) y (1.34) obtenemos la siguiente ecuación que nos describe la relación entre la viscosidad y la temperatura a través del extrusor

$$\mu dz = \frac{\rho C_p Q}{EN^2} dT \quad \dots(3.10)$$

que es la expresión que describe el perfil térmico del fluido a través del extrusor como consecuencia de la disipación de calor viscosa en función de la velocidad de husillo y de las propiedades reológicas y termodinámicas del material.

Puesto que la viscosidad se presenta de manera implícita en el análisis realizado anteriormente se hace necesario introducir un modelo para la dependencia de ésta con la temperatura. El modelo más general es el siguiente:

$$\mu = ae^{-bT} \quad \dots(3.11)$$

Esto nos permite escribir una ecuación para describir el perfil térmico a través del extrusor, T(z), a partir de la ecuación (3.10), resultando

$$\frac{\rho C_p Q}{EN^2} dT = ae^{-bT} dz \quad \dots(3.12)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación (3.12) por $\exp(bT)$ y posteriormente integrando dentro de los límites indicados a continuación:

$$\int_r^r \frac{\rho C_p Q}{EN^2} e^{bT} dT = \int_1^1 adz \quad \dots(3.13)$$

obtenemos

$$e^{bT} = \frac{b\mu_0 EN^2 z}{\rho C_p Q} + 1 \quad \dots(3.14)$$

y recordando que $Q=AN$, la ecuación (3.14) se convierte en:

$$e^{bT} = \frac{b\mu_0 ENz}{A\rho Cp} + 1 \quad \dots(3.15)$$

donde

$$\mu_0 = ae^{-bT_0} \quad \dots(3.16)$$

es la viscosidad a la entrada del extrusor ($z=0$) en $T=T_0$. Entonces la relación de la viscosidad a cualquier temperatura y la viscosidad a la entrada del extrusor es

$$\frac{\mu(T)}{\mu(T_0)} = e^{-b(T-T_0)} \quad \dots(3.17)$$

donde b relaciona la sensibilidad de la viscosidad con la temperatura.

Se supone que el husillo tiene un ángulo helicoidal constante θ , y un diámetro y profundidad de fileta constantes, D y B respectivamente. La velocidad del husillo, en RPM, es N, z es la distancia helicoidal diferencial a lo largo del canal del husillo. La longitud helicoidal total del husillo es Z, relacionada con la longitud axial del husillo L por

$$Z = \frac{L}{\text{sen } \theta} \quad \dots(3.18)$$

El sistema reaccionante en estudio se comporta como un fluido No-Newtoniano del tipo pseudoplástico (Ley de la Potencia).

Para el caso de fluidos No-Newtonianos como es el caso de la mayoría de los materiales poliméricos, tomamos el análisis térmico realizado para un fluido Newtoniano, con la salvedad de que el punto crucial y diferente en ese análisis con respecto al presente, es la suposición de un modelo que describa el comportamiento de la viscosidad con la temperatura como es presentado en la ecuación 3.11 para un fluido Newtoniano.

Se considerará que el fluido No-Newtoniano tiene un comportamiento Pseudoplástico, es decir que sigue la Ley de la Potencia, esto debido a los datos reológicos obtenidos experimentalmente, donde todos los valores del exponente de la ley de la potencia, n, fueron inferiores a la unidad.

La experiencia marca el hecho de que el exponente n de la ley de la potencia es una función débil de la temperatura.

La viscosidad inicial μ_0 se puede calcular a partir de la rapidez de corte nominal del husillo a la temperatura de entrada

$$\mu_0 = K \left(\frac{U}{B} \right)^{n-1} \quad \dots(3.19)$$

que se traduce en el modelo más general que describe el comportamiento de la viscosidad con el esfuerzo cortante que nos permitirá introducir las restricciones con respecto a un fluido No-Newtoniano

$$\mu(T, \gamma) = [K_0 e^{-h(T-T_0)}] \left(\frac{N\pi D \cos \theta}{B} \right)^{n-1} \quad \dots(3.20)$$

Una vez calculada la viscosidad con la ecuación anterior introducimos su valor en la expresión correspondiente al perfil térmico del husillo (ecuación 3.15), y obtenemos el valor de la conversión conforme al análisis que sigue a continuación para el modelo cinético.

3.2 MODELO CINETICO

El esquema cinético para la reacción entre el terpolímero de estireno- anhídrido maléico - metacrilato de metilo con dodecilamina supondrá que la única reacción que se verifica tiene lugar en la posición del grupo maléico dentro de la cadena de polímero, asimismo, de acuerdo a los datos experimentales, se encontró que se verifica una reacción de degradación posterior a la formación de imida dependiendo de las condiciones de operación, por tanto el esquema de

Para el caso de un elemento integral como el que se presenta en el canal helicoidal por su similitud con el reactor de flujo tapón, podemos considerar el volumen como constante:

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_{ma}}{dt} = \frac{k_1 N_{ma} N_a}{V} \quad \dots(3.27)$$

De acuerdo con la Ley de Arrhenius, la constante cinética se verá afectada por el cambio de temperatura como consecuencia del flujo viscoso, y por tanto la ecuación 3.27 se convierte en:

$$-\frac{dN_{ma}}{dt} = k_1 \exp\left[-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] N_{ma} N_a \quad \dots(3.28)$$

Por otro lado y a manera de simplificación de variables, se considerará la siguiente relación entre los moles de amina, N_a , y los moles de anhídrido maléico, N_{ma} , donde s representa tal relación:

$$s = \frac{N_a}{N_{ma}} \quad \dots(3.29)$$

Ya que la reacción se desarrolla en el sentido axial del extrusor, se deberá convertir la variable independiente, es decir, de tiempo a distancia diferencial axial a través de la inclusión de la variable velocidad:

$$-U \frac{dN_{ma}}{dz} = k_1 s \exp\left[-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] N_{ma}^2 \quad \dots(3.30)$$

Integrando esta expresión dentro de los siguientes límites de integración

$$-\int_{Nma_0}^{Nma} \frac{dNma}{Nma^2} = \frac{k_1 s \pi DB \sin \theta}{AN} \int_0^z \exp \left[-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] dz \quad \dots(3.31)$$

Se obtiene la siguiente expresión que determina la cantidad molar de anhídrido maléico como función de la posición axial del fluido a través del extrusor:

$$Nma = \frac{Nma_0}{1 + Nma_0 k_1 s t \Phi} \quad \dots(3.32)$$

donde Φ es un factor que describe la importancia de la disipación de calor por flujo viscoso mediante la integración numérica de la parte variable del factor derecho de la ecuación 3.31 y de manera puntual en los segmentos de partición de la longitud axial del eje helicoidal:

$$\Phi = \int_0^z \exp \left[-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] dz \quad \dots(3.33)$$

El término t es el tiempo de residencia del fluido a través del eje helicoidal:

$$t = \frac{\pi DB \sin \theta Z}{AN} \quad \dots(3.34)$$

Debido a que presenta una reacción consecutiva de degradación posterior a la formación de imida, la expresión cinética para este caso es la siguiente:

$$\Gamma_t = \Gamma_{t_1} - \Gamma_{t_2} = k_2 C_I - k_1 C_{ma} C_a \quad \dots(3.35)$$

donde

$$\Gamma_i = -\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad \dots(3.36)$$

y sustituyendo los términos que correspondan:

$$-\frac{dN_i}{dt} = k_2 N_i - k_1 N m a N a \quad \dots(3.37)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = k_1 N m a N a - k_2 N_i \quad \dots(3.38)$$

se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dN_i}{dz} + k_2 N_i \beta z = k_1 N m a^2 s \beta z \quad \dots(3.39)$$

donde

$$\beta = \frac{\pi D B \operatorname{sen} \theta}{A N} \quad \dots(3.40)$$

La ecuación 3.39 es un caso especial de ecuación diferencial lineal, es decir, una ecuación diferencial lineal de primer orden con coeficientes variables de la forma

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \quad \dots(3.41)$$

donde $y = N_i$; $x = z$; $P(x) = k_2 \beta z$; $Q(x) = K_1 N m a^2 s \beta z$

Una solución general de la ecuación diferencial dada por la ecuación 3.41 es:

$$y = e^{-\int r(x) dx} \left[\int e^{\int r(x) dx} Q(x) dx + C \right] \quad \dots(3.42)$$

donde C es la constante de integración.

Una vez llevadas a cabo las integraciones correspondientes se obtiene la expresión que determina la cantidad molar de imida en cualquier punto axial a través del canal helicoidal del extrusor:

$$N_1 = \frac{k_1}{k_2} Nma^2 s \left(1 - e^{-\frac{k_2 R_1^2}{2}} \right) \quad \dots(3.43)$$

3.3 SIMULACION DE LA EXTRUSION REACTIVA DEL TERPOLIMERO DE ESTIRENO - ANHIDRIDO MALEICO - METACRILATO DE METILO CON DODECILAMINA

Una vez que se contó con la ecuación 3.43 que nos permite predecir la conversión de grupos maléico a grupos imida, se procedió a diseñar un algoritmo de cálculo en la computadora, el cual, contando con los datos que se muestran en la tabla 3.1, permitiera llevar a cabo la simulación de la extrusión reactiva para el sistema en estudio.

El algoritmo de simulación se diseñó utilizando las funciones de Excel de MS Office versión 97. A continuación se detalla la secuencia del algoritmo de cálculo.

SECUENCIA DE CÁLCULO – SIMULACIÓN

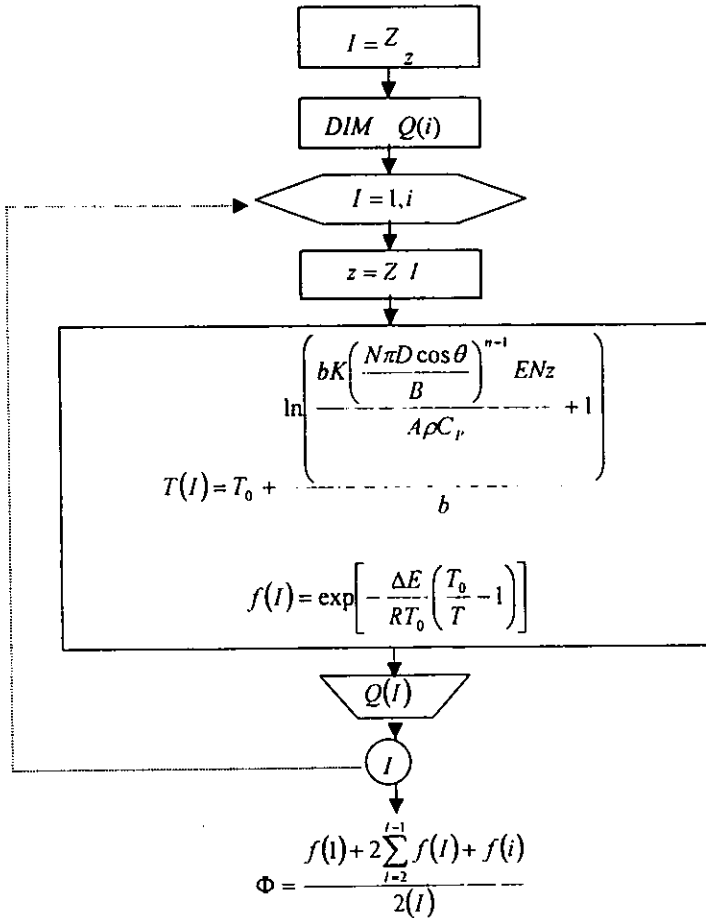
1. Datos iniciales

Parámetros Geométricos del Extrusor	D, diámetro del husillo
	B, profundidad efectiva de la fileta
	θ , ángulo de la fileta
	Z, longitud axial
Parámetros termofísicos del sistema polimérico	K ₁ , cte. Cinética de la reacción de formación de imida
	K ₂ , cte. Cinética de la reacción de degradación de imida
	μ_0 , Viscosidad Newtoniana
	n, exponente de la ley de la potencia
	K, factor de consistencia reológica
	b, factor de Arrhenius de la viscosidad
	C _p , capacidad calorífica
	ρ , densidad
	E, energía de activación
	T ₀ , temperatura de alimentación
Condiciones de Procesamiento * Extrusor monohusillo	N, velocidad de husillo (rpm)
	I, partición axial del extrusor (Z/z) * para efectos de la integración numérica
	N _a , moles de amina
	N _{ma} , moles de anhídrido maléico

2. Cálculo del factor de Disipación de calor por flujo viscoso (Φ).

$$\Phi = \int \exp \left[-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] dz$$

Integración Numérica — Método del Trapecio



3. Cálculo de la cantidad de anhídrido maléico consumido.

$$Nma = \frac{Nma_0}{1 + Nma_0 k_1 s t \Phi}$$

donde: Nma_0 , moles iniciales de anhídrido maléico;

s , relación de mezcla dodecilamina/anhídrido maléico;

$s = Na/Nma$;

t , tiempo de residencia

$$t = \frac{\pi D B \sin \theta Z}{AN}$$

donde $A = \frac{1}{2} \pi D W B \cos \theta$;

Φ , factor de disipación de calor por flujo viscoso (ver paso 2).

4. Cálculo de la cantidad de imida producida

$$N_I = \frac{k_1}{k_2} Nma^2 s \left(1 - e^{-\frac{k_2 P^2}{2}} \right)$$

$$x = \frac{Nma_0 - Nma}{Nma_0}, \text{ Conversión a imida}$$

donde $Nma = Nma_0 - N_I$

$$x = \frac{N_I}{Nma_0}$$

Suposiciones y condiciones límite:

- Operación adiabática

- Analogía con un reactor de flujo tapón
- El aumento de temperatura debido al calentamiento viscoso es más importante que el debido a la reacción.
- Se opera a extrusor abierto (sin troquel o boquilla), por tanto, no hay efectos de retropresión.
- La velocidad v_z satisface, para cualquier valor de z , la siguiente ecuación

$$v_z = U_z \left(\frac{y}{B} \right) - \frac{1}{2\mu} y(B-y) \frac{\Delta P}{Z}$$

considerando que $\mu = \mu(Z)$, $B \neq B(Z)$

- La velocidad v_x no sufre variación a través del eje x (aproximación de lubricación)
- La velocidad v_y es muy pequeña
- La velocidad v_x no es función de x
- La velocidad v_z no es función de x
- La dependencia de la viscosidad con la temperatura sigue la siguiente ecuación

$$\mu = ae^{-\alpha T}$$

- La única reacción que se verifica en la cadena del polímero es la que tiene lugar en la posición del grupo maléico.

Condiciones límite:

$$\begin{array}{ll} v_z = U_z & y = B \\ v_z = 0 & y = 0 \end{array}$$

DESCRIPCION	NOMENCLATURA	UNIDADES	VALOR	FUENTE
PARAMETROS GEOMETRICOS				
Diámetro del husillo	D	in	0.75	Extrusor Schwabenthan Polytest 30P
Angulo de la fileta	θ	°	17.7	Extrusor Schwabenthan Polytest 30P
Profundidad efectiva de la fileta	B	in	0.1125	Extrusor Schwabenthan Polytest 30P
Longitud axial del extrusor	Z	in	27.95	Extrusor Schwabenthan Polytest 30P
PARAMETROS TERMOFISICOS				
Constante cinética 1	k1	min ⁻¹	0.65	Hagberg, 1992
Constante cinética 2	k2	min ⁻¹	0.3467	Análisis de datos de conversión experimental
Esquema de reacción				Altera la forma de la ecuación de conversión. Se debe desarrollar para cada caso en particular.
Viscosidad Newtoniana	μ_0	poise	1.58E+5	Reometría capilar
Exponente de la Ley de la Potencia	n		Ver Tabla 4.1	Reometría capilar
Factor de consistencia reológica	K		Ver Tabla 4.1	Reometría capilar
Factor de Arrhenius para la viscosidad	b	K ⁻¹	0.035	Hagberg, 1992
Densidad - Capacidad calorífica	Cp	in lbf / in ³ K	450	Xantos, 1992
Energía de activación	E	Kcal/mol	11.0	Xantos, 1992
CONDICIONES DE PROCESAMIENTO				
Temperatura de la zona de alimentación	T ₀	°C	185	
Velocidad del husillo	N	Rpm		Sin limitación en el rango de vel. Tabla 2.1
Partición axial del extrusor	l = Z/z		10	No existe limitación (Se recomienda 10)
Moles de amina	N _a	gmol	Ver Tabla 2.1	
Moles de anhídrido maléico	N _{ma}	gmol	Ver Tabla 2.1	

Tabla 3.1 Condiciones establecidas para llevar a cabo la simulación de la extrusión reactiva del terpolímero de estireno - anhídrido maléico - metacrilato de metilo con dodecilamina en un extrusor monohusillo marca Schwabenthan Polytest 30P

CAPITULO 4

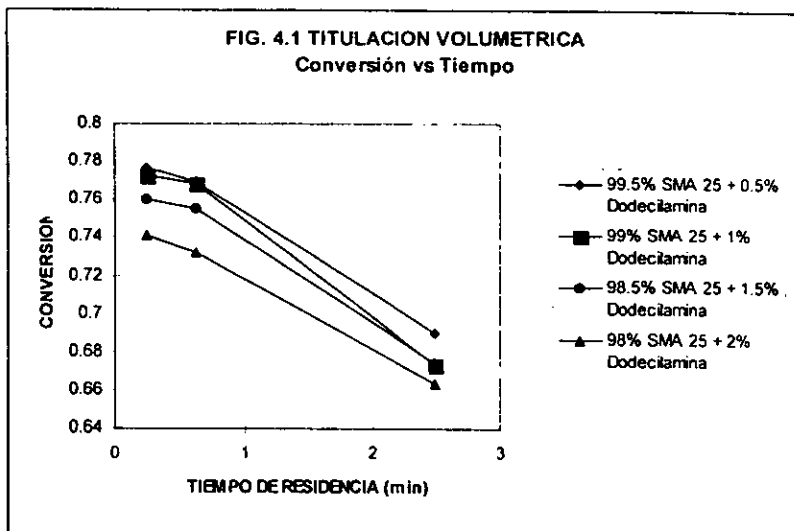
DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 TITULACION VOLUMETRICA

En la figura 4.1 se muestra la gráfica de conversión a imida por medio de la técnica de titulación volumétrica de las 4 muestras extruidas de terpolímero de estireno -anhídrido maléico- metacrilato de metilo con dodecilamina.

Se observa que a tiempos de residencia de aproximadamente 15 segundos, la conversión más alta, que fue de 77%, se obtuvo con la concentración más baja de dodecilamina (0.5%), mientras que para el mismo tiempo, a una concentración de 2%, la conversión fue de 74%. Esta tendencia se aprecia para los diferentes tiempos de residencia probados.

Por lo tanto, se puede deducir que el nivel óptimo de amina que debe adicionarse es del orden de 0.5-1.0% en peso. Lo anterior debido a que la adición de una mayor concentración de amina en el proceso no es conveniente ya que no está siendo aprovechada por el sistema en virtud de que sufre descomposición a altas temperaturas.



Se observa consistencia en el comportamiento de cada una de las muestras ya que a bajos tiempos de residencia presentan las conversiones más altas y conforme el tiempo de residencia se alarga, la conversión disminuye. Esto se debe al efecto de la disipación de calor por flujo viscoso ya que es precisamente a bajos tiempos de residencia que el torque ejercido sobre el husillo para conservar la misma velocidad, aumenta, debido al aumento de la viscosidad del polímero por el efecto de la reacción. Asimismo, mientras disminuye la velocidad del husillo, y por lo tanto aumenta el tiempo de residencia, el torque ejercido es menor y el efecto de aceleración térmica por disipación por flujo viscoso es menor y en consecuencia la conversión disminuye. Asimismo se observa que a tiempos de residencia prolongados (2.5 min) la conversión a imida disminuye notablemente como consecuencia de la degradación de los grupos imida dentro de la cadena de polímero.

Sin embargo, es interesante observar que a pesar de que para la muestra con proporción de reactivo limitante, o dodecilamina, menor, la conversión obtenida para cada tiempo de residencia es mayor. Este efecto puede derivarse de que al agregar mayor cantidad de dodecilamina en la muestra inicial, el producto presentaba "burbujeo" en la misma proporción y lo cual ocasiona problemas de mezclado importantes dificultando la efectividad de la reacción.

De lo anterior también es posible deducir que los tiempos de residencia cortos favorecen la conversión.

4.2 REOMETRIA CAPILAR

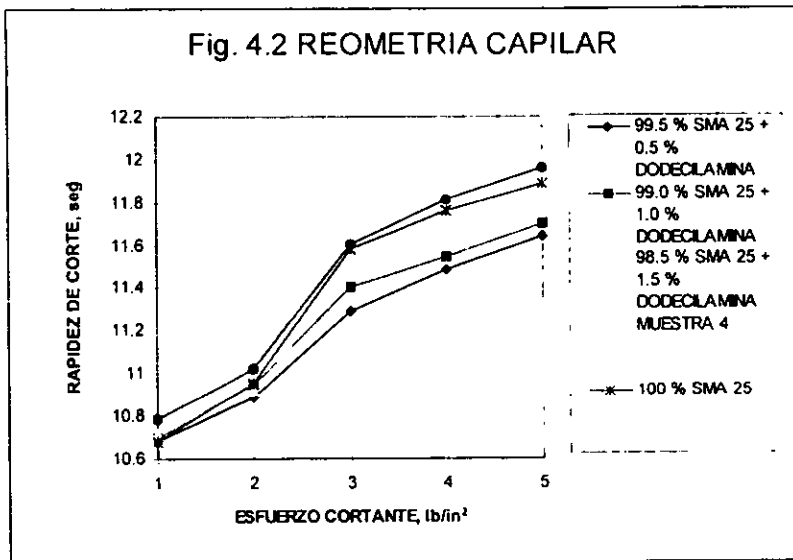
En la figura 4.2 se encuentra graficada la rapidez de corte contra el esfuerzo cortante para cada una de las muestras de extrusión. Los datos obtenidos que constituyen los parámetros reológicos de cada una de las muestras se encuentran en la tabla 4.1

MUESTRA	n	K
SMA 25	0.4088	9.0742
99.5% SMA 25 + 0.5% DDA	0.3133	9.4345
99.0% SMA 25 + 1.0% DDA	0.3283	9.4132
98.5% SMA 25 + 1.5% DDA	0.3911	9.1413
98.0% SMA 25 + 2.0% DDA	0.3968	9.2079

Tabla 4.1 Parámetros reológicos de las muestras de extrusión reactiva de SMA 25 con dodecilamina obtenidos por Reometría capilar.

La muestra de 0.5% de dodecilamina presenta el índice de flujo menor, es decir, que su comportamiento reológico, a diferencia de las otras muestras, se aleja

más del terpolímero puro. Esto es debido a la mayor conversión alcanzada, como se observa en la figura 4.1.



Por otro lado, el índice de flujo también nos permite deducir la cantidad de potencia que se debe suministrar al husillo para conservar la misma velocidad, como se observa en la siguiente ecuación:

$$\dot{W} = K \left(\frac{N\pi D \cos \theta}{B} \right)^{n-1} ENZ \quad \dots(5.1)$$

de la cual, a su vez es posible calcular los costos de operación del proceso.

Las muestras de 1.5 y 2.0% de dodecilamina, presentan comportamientos reológicos muy semejantes, ya que sus índices de flujo son muy cercanos, como

consecuencia de que al agregar mayor cantidad de amina, y al aumentar la temperatura, la amina que no pudo reaccionar comenzó a sufrir degradación térmica a la vez que provocó burbujeo en el seno del fundido y ocasionó problemas de mezclado que no permitieron alcanzar mayor nivel de conversión.

Se observa que todas las muestras presentan comportamiento pseudoplástico, es decir, que el exponente de la ley de la potencia es menor a 1.

4.3 TORQUE VS TIEMPO

Durante la extrusión reactiva de cada una de las muestras se procedió a monitorear el torque desarrollado por el husillo para transportar los materiales a través del extrusor. Se realizaron lecturas en intervalos de 10 segundos, como se observa en las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 que describen la relación entre el tiempo de residencia y el torque desarrollado durante el procesamiento para cada una de las muestras extruidas. Así mismo se llevaron a cabo corridas experimentales en estos tres puntos de rpm para una muestra blanco de polímero puro de SMA 25.

FIG. 4.3 TORQUE VS TIEMPO @ 10 RPM

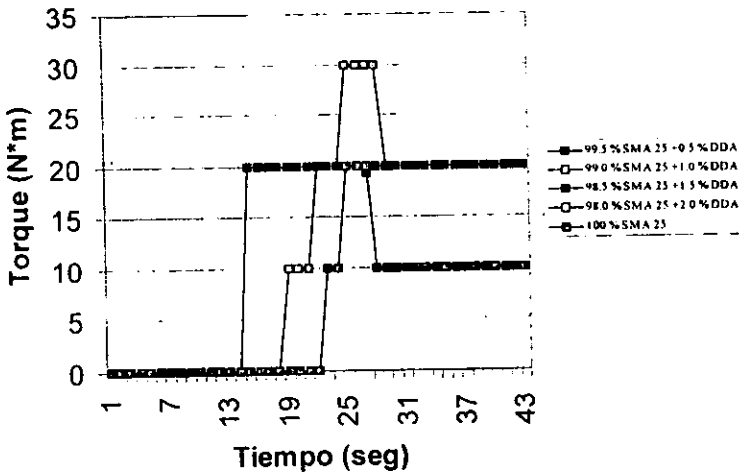
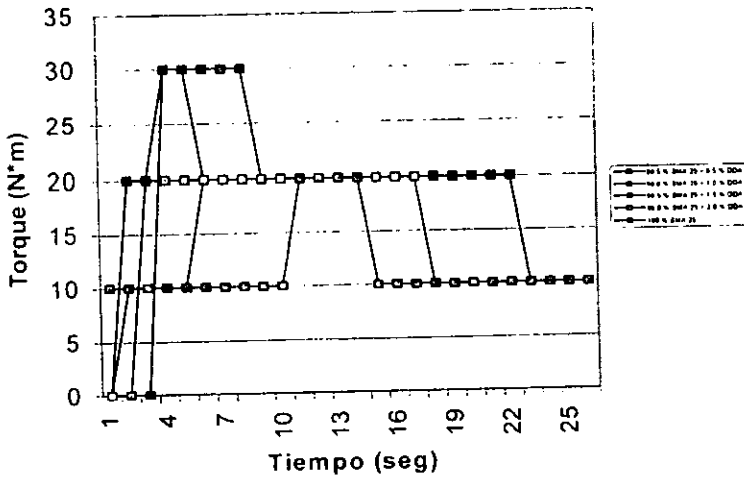
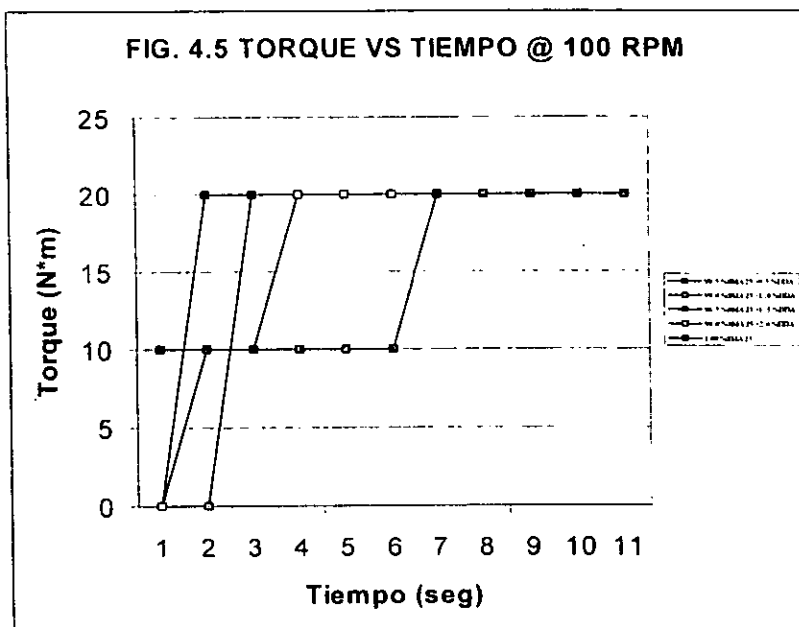


FIG. 4.4 TORQUE VS TIEMPO @ 40 RPM





En las figuras 4.3 y 4.4 es posible observar que las muestras presentan una curva de torque que sugiere la presencia de reacción química ya que el torque se incrementa hasta el nivel de los 30 N m para luego disminuir y estabilizarse en los 20 N m y en algunos casos disminuyen aún más hasta el nivel de los 10 Nm lo que sugiere un proceso de degradación. Esto se puede confirmar a través del análisis de las curvas de la muestra blanco, las cuales ascienden hasta los 20 Nm para luego disminuir a los 10 Nm confirmando el hecho de que existe una degradación del polímero más que un efecto de cavitación promovido por la degradación del monómero de amina. En la gráfica correspondiente a los 100 rpm no se observa este comportamiento ni en las muestras reactivas ni en la muestra blanco, sin embargo, la mezcla se estabiliza en los 20 N m y no se observa ningún pico que sugiera reacción química, a pesar de que esta se

presentó como ya se ha comprobado en la sección anterior correspondiente a la titulación volumétrica.

Todas las muestras presentan un punto máximo (30 N m) de torque a tiempos cortos debido a que se encuentran en la etapa de fundición y mezcla y es aquí donde se produce la reacción química.. Las muestras blanco tardan, en general, más tiempo en alcanzar el nivel de los 20 Nm. En la gráfica 4.5 correspondiente al procesamiento a 100 rpm, no se observa el punto máximo debido a que las lecturas se tomaron cada 10 segundos y es en este intervalo precisamente donde se produce el aumento inicial para luego estabilizarse.

En la gráfica 4.3 correspondiente al procesamiento a 10 rpm, la muestra de 2.0% de dodecilamina alcanza los 20 N m sólo por algunos momentos para luego disminuir a 10 N m lo que es un indicativo de que el burbujeo producido por la degradación de amina altera la estabilidad del fluido dentro del extrusor provocando un efecto de cavitación que a la vez desestabiliza el torque del husillo y que probablemente el polímero modificado sufre degradación por la inercia térmica derivada de la disipación de calor viscosa. Por lo tanto, el torque que se mide es más bien un torque aparente ya que debido a la inestabilidad no es posible medir el torque real.

El resto de las muestras no presentan disminución del torque durante el procesamiento. La muestra de 1.5 % aumentó el torque antes de los 130 segundos, primero que el resto debido a la presencia de un mayor número de grupos amina reactivos. Después siguieron las muestras de 0.5 y 1.0%, en las

que se aprovechó la amina más eficientemente. Sin embargo, la muestra de 2.0% tardó más tiempo en alcanzar el nivel de los 20 N m para luego disminuir como se mencionó anteriormente.

En la figura 4.4 correspondiente al procesamiento a 40 rpm, la muestra de 1.5% de dodecilamina nuevamente fue la que presentó los primeros indicios de reacción. Las muestras de 0.5 y 1.0% sufrieron degradación del polímero modificado así como pequeños burbujeos (que se apreciaron visualmente al final del procesamiento), a partir de los 210 y 160 segundos, respectivamente ya que al ser mayor el torque que debe aplicarse, se producen efectos de disipación de calor viscosa que degradan a la amina sin reaccionar y al polímero modificado. No sucede lo mismo con las muestras de 1.5 y 2.0% donde el efecto de degradación no se alcanza ya que el calor producido no es tan grande como consecuencia de que al no verificarse una alta conversión el sistema no exige la aplicación de un mayor torque que aumente la temperatura por efectos viscosos. Por lo tanto aquí es posible detectar el punto crítico de procesabilidad en cuanto a la cantidad de amina adicionada y la velocidad del husillo aplicada para evitar la degradación del polímero modificado.

Lo anterior sugiere que además de no utilizar grandes cantidades de amina, los tiempos de residencia deben tender a ser más cortos sin que lo sean demasiado para no afectar el tiempo de reacción óptimo.

La figura 4.5 corresponde al procesamiento a 100 rpm donde las muestras de 0.5 y 1.5% de dodecilamina alcanzan el nivel de los 20 N m en los primeros 10

segundos mientras que las muestras de 1.0 y 2.0% tardaron 20 y 30 segundos respectivamente. Es interesante observar que ninguna muestra presentó disminución aparente del torque, indicativo de que el polímero modificado no sufrió degradación térmica o mecánica, confirmando el hecho de que el proceso debe efectuarse a tiempos de residencia cortos.

La estabilización de la muestra de 2.0% en 10 N m entre los 10 y los 20 segundos indica que se presentaron problemas de mezclado como consecuencia de la degradación de pequeñas cantidades de amina, apreciadas directamente al final del procesamiento, y que dificultó el contacto entre los grupos amina aún reactivos y los grupos maléico. Sin embargo, después de los 20 segundos la muestra alcanza los 20 N m ya que el torque aplicado permite superar el problema anterior.

Las muestras de 0.5 y 1.5% alcanzan rápidamente el nivel de los 20 N m por dos razones distintas. La muestra de 0.5% aprovechó eficientemente la amina encontrando los puntos de reacción fácil y rápidamente antes de que esta sufriera degradación. En este caso la amina puede ser el reactivo limitante. La muestra de 1.5%, al tener mayor cantidad de grupos amina encuentra los puntos de reacción también rápidamente pero el reactivo limitante puede ser el polímero. La muestra de 1.0% que alcanza los 20 N m hasta los 20 segundos, sufrió algunos problemas de mezclado al inicio del procesamiento, en parte debidos a que en la tolva de alimentación no se mezclaron los reactivos correctamente y esto tuvo que ser efectuado por el mismo extrusor.

En las figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 se encuentran graficados el torque vs el tiempo de procesamiento para cada una de las muestras. La figura 4.6 correspondiente a la muestra de 0.5% de dodecilamina presenta claramente el efecto de la rapidez de corte ya que a bajas velocidades (10 rpm), el escaso mezclado convectivo retrasa el aumento del torque hasta 170 segundos, subiendo a 10 Nm por 30 segundos, para aumentar finalmente a 20 N m. A 100 rpm como consecuencia del alto mezclado convectivo se alcanza el nivel de los 20 N m dentro de los primeros 10 segundos. El caso del procesamiento a 40 rpm fue el único que presentó disminución del torque, provocado probablemente por la combinación de los efectos de cavitación de la amina sin reaccionar y de la degradación del polímero modificado debido a la inercia térmica por el efecto de disipación de calor por flujo viscoso.

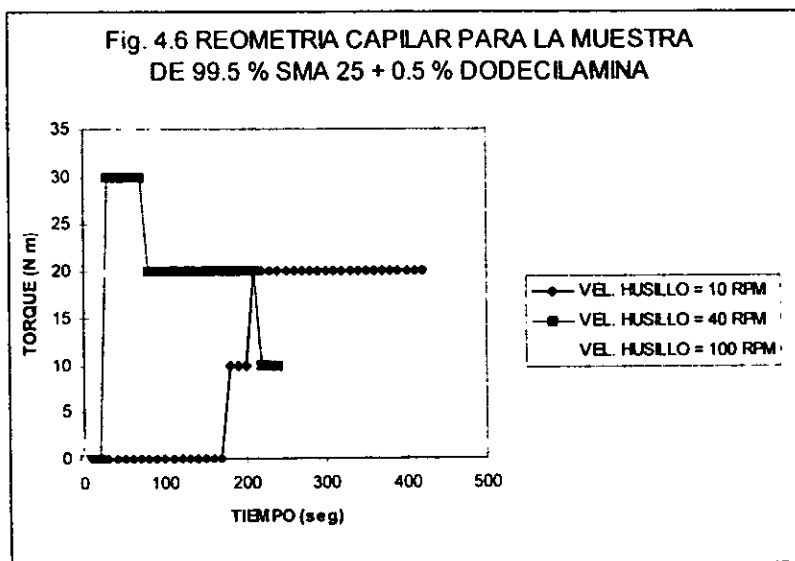


Fig. 4.7 REOMETRIA CAPILAR DE LA MUESTRA DE
99.0 % DE SMA 25 + 1.0 % DE DODECILAMINA

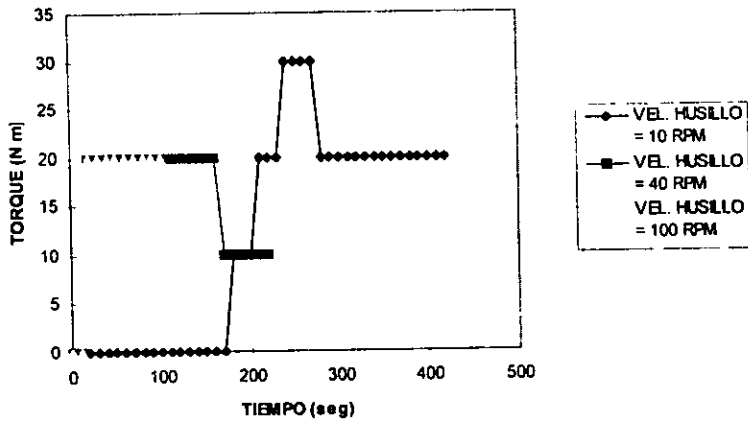
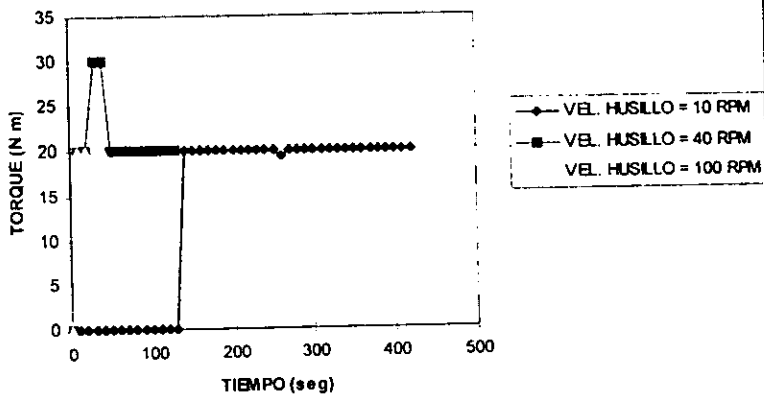
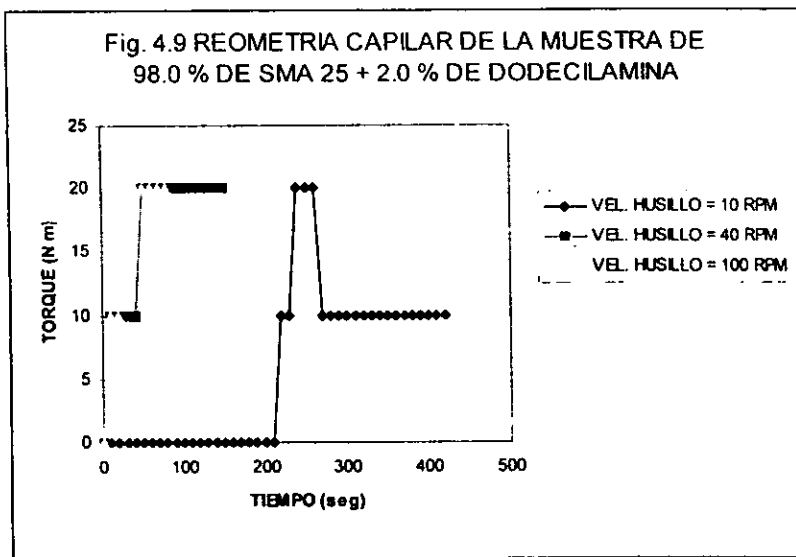


Fig. 4.8 REOMETRIA CAPILAR DE LA MUESTRA DE
98.5 % DE SMA 25 + 1.5 % DE DODECILAMINA





La figura 4.7, de 1.0% de dodecilamina, presenta un comportamiento muy similar a la de 0.5%.

En la figura 4.8, de 1.5% de dodecilamina, es interesante observar que el procesamiento a 40 rpm no promovió la disminución del torque del nivel de los 20 N m. Este aspecto es importante ya que con ello se confirma que esta disminución se debe más que nada al efecto de cavitación de la amina sin reaccionar que a la degradación del producto, porque existe más amina reactiva que en los casos precedentes, lo cual significa que esta es aprovechada en mayor cantidad y evita que en zonas del extrusor corriente abajo exista amina que comience a degradarse. Esto confirma, por otro lado, el hecho de que el aumento en la velocidad de procesamiento no solo mejora el mezclado convectivo sino que acelera térmicamente la reacción (Ley de Arrhenius).

La figura 4.9 para 2.0% de dodecilamina confirma que a bajas velocidades de procesamiento (10 rpm), el tiempo de residencia resulta excesivo ya que el polímero modificado comienza a sufrir degradación.

4.4 COMPARATIVO SIMULACION vs EXPERIMENTACION

Las gráficas 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 presentan la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente a través de la extrusión reactiva mediante el extrusor monohusillo marca Schwabenthan modelo Polytest 30P y los resultados obtenidos mediante la simulación de las mismas condiciones y parámetros geométricos utilizando el modelo de extrusión reactiva desarrollado en este trabajo.

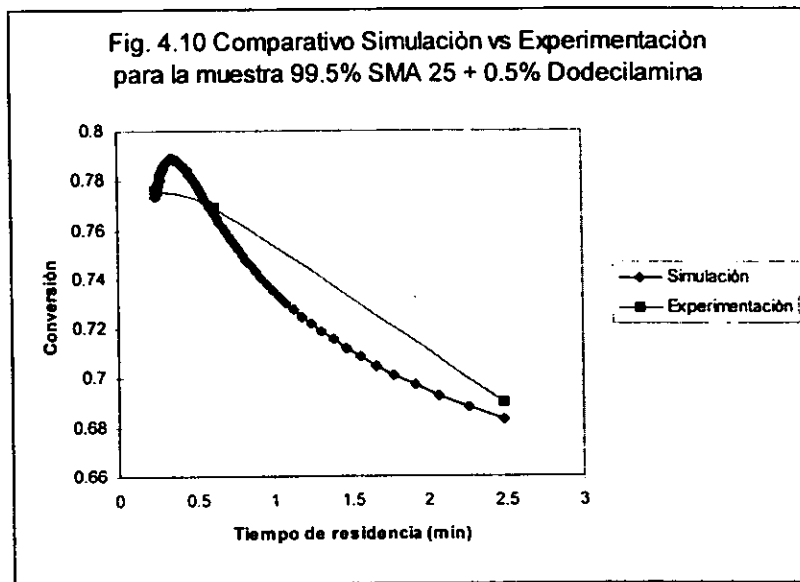


Fig. 4.11 Comparativo Simulación vs Experimentación para la muestra 99% SMA 25 + 1% Dodecilamina

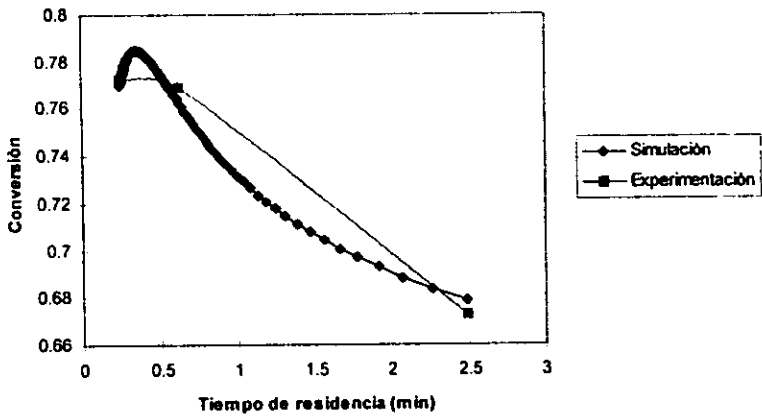
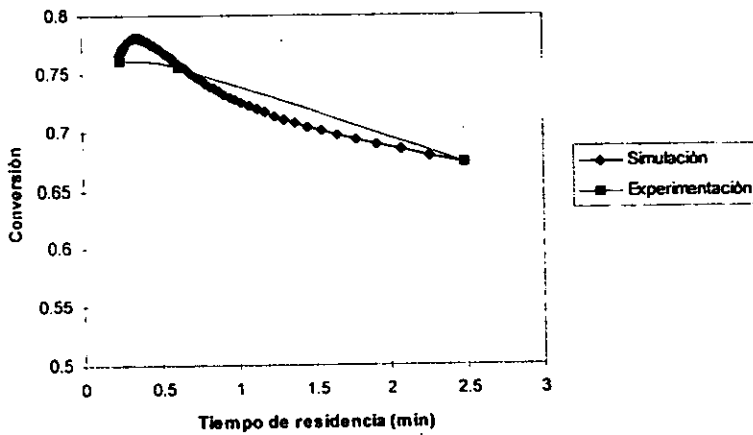
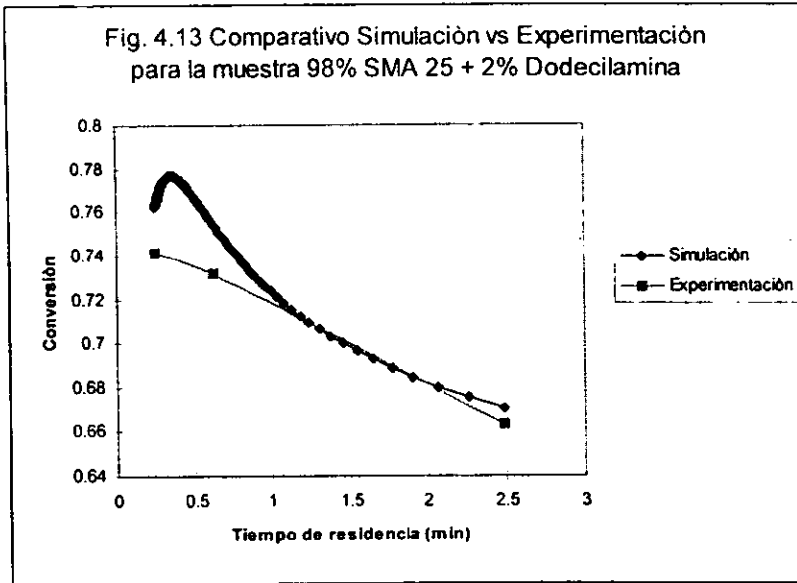


Fig. 4.12 Comparativo Simulación vs Experimentación para la muestra 98.5% SMA 25 + 1.5% Dodecilamina





Las cuatro muestras presentan las mismas tendencias que lo obtenido a través de la simulación, lo que permite confirmar la validez del modelo, sin embargo, no se obtuvieron datos experimentales entre 40 y 100 rpm que es donde se presenta el punto máximo de conversión para luego disminuir al nivel de conversión que se observa a 40 rpm. Este intervalo es importante ya que dentro de él se encuentra un punto máximo de conversión a imida ya que existe un balance entre el esfuerzo cortante como consecuencia de la alteración de las propiedades reológicas a causa de la reacción, y la rapidez de corte que debe aplicarse para conservar la misma velocidad de procesamiento. Asimismo este punto óptimo representa el balance entre los dos factores que llevan a la disminución del torque, es decir, entre la cantidad de amina adicionada para evitar la degradación de la misma en etapas avanzadas del extrusor y la cantidad de potencia aplicada (velocidad de procesamiento) en dos sentidos, el

primero de ellos a referente a altas velocidades que descomponen al polímero modificado por la inercia térmica derivada de la disipación de calor viscosa y el segundo referente a las bajas velocidades donde el polímero se descompone debido al exceso en el tiempo de procesamiento a las temperaturas que se muestran en la tabla 4.2.

Existen dos alternativas por las cuales un polímero puede sufrir degradación. La primera de ellas, se refiere a la ruptura de las fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno así como a la resonancia de estabilización de los anillos aromáticos (interacciones químicas secundarias). La segunda se refiere a defectos estructurales y/o irregularidades en la masa polimérica. Sin embargo, la determinación del tipo de degradación del sistema aquí presentado va más allá de los objetivos de este trabajo. Para mayor información al respecto, véase la referencia (32).

El modelo teórico que menos se apejó al resultado experimental fue la muestra de 98.0 % de SMA 25 con 2.0 % de dodecilamina. Esto se debe que la muestra presentó dificultades importantes en su procesamiento experimental ya que la amina adicionada se degradó marcadamente provocando el "burbujeo" del polímero obtenido. Esto confirma que no es recomendable utilizar proporciones de amina más altas del 2% para este sistema (15).

Es posible observar que todos los datos experimentales fueron inferiores a los datos teóricos, esto como consecuencia de que el modelo teórico funciona bajo la suposición de un sistema adiabático y que por lo tanto el efecto de disipación

de calor por flujo viscoso se mantendrá dentro de las fronteras del sistema, situación que en realidad no es así sino que el efecto calorífico de aumento de temperatura se ve amortiguado por las pérdidas de calor a través de las paredes del barril del extrusor.

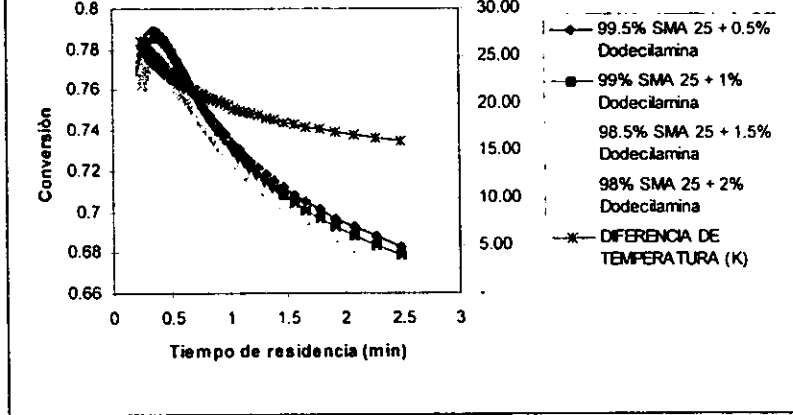
El perfil térmico fijado en el extrusor para cada una de las zonas se presenta en la tabla 4.2

ZONA	TEMPERATURA
Zona de alimentación	180 °C
Zona de fundición	185 °C
Zona de bombeo	195 °C
Zona de compresión	200 °C

Tabla 4.2 Perfil térmico fijado en el extrusor Schwabenthan modelo Polytest 30P en la extrusión reactiva de SMA 25 + Dodecilamina.

En la figura 4.14 se muestran los resultados de la simulación para cada una de las muestras y es interesante observar que el modelo de extrusión reactiva desarrollado predice conversiones a imida más altas con cantidades menores de dodecilamina pero cantidades mayores de terpolimero de estireno - anhídrido maléico- metacrilato de metilo, lo cual quiere decir que el modelo es más sensible a la cantidad de SMA 25 y que por tanto para estudios cinéticos posteriores el orden de la reacción para el SMA25 (grupos anhídrido maléico) es mayor que para la amina.

Fig. 4.14 Extrusión Reactiva de Terpolimero de Estireno-Anhídrido Maléico-Metacrilato de Metilo con Dodecilamina en un extrusor monohusillo marca Schwabenthan modelo Polytest 30P



La figura 4.12 presenta un caso en el cual se da una gran aproximación de la experimentación al modelo teórico. Esto significa que los problemas de procesamiento derivados de la degradación de dodecilamina se han superado al mismo tiempo que se ha maximizado la conversión. Por lo tanto la proporción de 1.5% de dodecilamina representa el valor crítico de amina suministrada para evitar burbujeo.

CONCLUSIONES

- La simulación de reacciones poliméricas llevadas a cabo en un extrusor permite la obtención de una mayor cantidad de datos que de otra forma tendrían que conseguirse a través de la experimentación directa lo cual incrementa el consumo de materiales y los costos de operación de los extrusores experimentales. Para estudiar un sinúmero de reacciones vía simulación, sólo se requiere de cierta cantidad de reactivos y algunas corridas experimentales previas que permitan dilucidar ciertas condiciones de operación y propiedades de los materiales bajo las cuales se llevará a efecto el proceso.

- El modelo teórico de extrusión reactiva desarrollado es susceptible de mejora en los siguientes aspectos:
 - * El modelo que describe la dependencia de la viscosidad con la temperatura corresponde al modelo más simplificado. Se sugiere el uso del polinomio de Kleine.

- * El modelo se desarrolló para extrusor abierto por lo que se debe incluir el efecto de retropresión por la presencia de boquilla.

- El modelo de extrusión reactiva parte de la combinación de los modelos reológico y cinético. El modelo reológico se mantiene invariable para cualquier material utilizado y sólo es necesario conocer sus propiedades reológicas y termofísicas. Por el contrario, el modelo cinético, requiere que este sea desarrollado para cada sistema reaccionante particular.

- El efecto de la disipación de calor por flujo viscoso llegó a ser de mayor importancia que el efecto exotérmico derivado de la reacción química. Por lo tanto, el efecto de catálisis térmica de las reacciones poliméricas es uno de los aspectos más importantes de las mismas.

- El modelo no predice las dificultades de procesamiento derivadas de la degradación térmica de los reactivos. Este problema debe resolverse experimentalmente. Una solución sería la adición de un catalizador con la disminución simultánea de la temperatura de procesamiento para evitar la degradación de la amina.

- Es posible predecir el punto de procesamiento óptimo en cuanto a las cantidades de reactivos y la velocidad de procesamiento, a partir de la comparación de las gráficas de conversión contra tiempo de residencia para varias relaciones molares de reactivos.

- Las gráficas de torque vs tiempo, sugieren una reacción de entrecruzamiento, semejante a una vulcanización. Asimismo, a partir de ellas fue posible dilucidar la presencia de reacciones de degradación de reactivos y polímero formado que permitieron perfeccionar el modelo.
- El diagrama de simulación presentado es adaptable a cualquier tipo de aplicación de computadora. Se sugiere el uso de hojas de cálculo tipo Excel (Microsoft, Co.) para lo cual se debe estar completamente familiarizado con la deducción del modelo de extrusión reactiva.

BIBLIOGRAFIA

1. Agassant, Avenas, Sergent and Carreau (1991) "Polymer Processing-Principles & Modeling" 1st. Edition, Hanser Publishers, Munich, Germany.
2. Aldrich (1990) "Catalog Handbook of Fine Chemical" Aldrich Chemical Company Inc.
3. ASTM D 974-80 "Standard Test Method for Neutralization Number by Color-Indicator Titration".
4. ASTM D 3835- 90 "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer"
5. Bernhardt, E.C., "Processing of Thermoplastic Materials", Reinhold, NY (1959).
6. Biesenberger, I.A., Ed., "Devolatilization of Polymers", Hanser Publ., Munich (1983).
7. Billmeyer Fred W. Jr. (1962) "Textbook of Polymer Science" 2nd. Edition, Printed in Japan.
8. Billmeyer Fred Jr. (1984) "Textbook of Polymer Science" 3rd. Edition, Printed in USA.
9. Bird R.B., Stewart W.E. and Lighthfoot E.N. (1987) "Fenómenos de Transporte" 1a. Edición, Ediciones Repla, Impreso en México.
10. Byung Kyu Kim and Sang Jin Park (1991) "Reactive Melt Blends of Nylon with Poly(styrene-co- maleic anhydride)" J. App. Polym. Sci. vol 43 p. 357-363.
11. Chella, R., And F.M. Ottino, I.E.C. Fund, 24, 170 (1985)
12. Chapra S.C. and Canale R.P. (1988) "Métodos Numéricos para Ingenieros" 1a. Edición, McGraw Hill, Impreso en México.

13. Chavan, V.V., AIChE J., 29, 177 (1983)
14. Chemical Abstracts (1992, 1993)
15. Corona Flores Rosa María Clara (1994), "Extrusión Reactiva de Poli(estireno-anhídrido maléico) con aminas y elastómeros", Tesis Maestría en Ingeniería Química (Procesos) UNAM.
16. Froment F.F., Bischoff K.B. (1990) "Chemical Reactor Analysis and Design", 1st. Edition, John Wiley, Printed in USA.
17. Gaylord Norman G. et al. (1989) "High Density Poly etilene- g- Maleic Anhidride Preparation in Presence of Electron Donors" J. App. Polym. Sci. vol. 38, p. 359- 371.
18. Haaser N.B., LaSalle J.P. and Sullivan J.A. (1970) "Análisis Matemático", 1a. Edición, Editorial Trillas.
19. Hagberg C.G. (1992) "Imidization Kinetics of Maleic Anydride Polymer during Reactive Extrusion", ANTEC'92 p. 2- 6
20. Lindt, J.T., Polyn. Process. Eng, 1, 37 (1983).
21. Mack, W.A., Chem. Eng., 99 (1972).
22. Mack, W.A., and R. Herter, Chem. Eng. Pror., 72, 1, 64 (1976).
23. Meyuhas, G.S., A. Moses, Y. Reibenbach, and Z. Tadnor, J. Polyn. Sci., Polim. Lett. Ed. 11, 103 (1973).
24. Middleman Stanley (1977) "Fundamentals of Polymer Processing", 1st. Edition, McGraw Hill Book Company, Printed in USA.
25. Morrison Thornton Robert and Boyd Neilson Robert (1992) "Organic Chemistry" 6th. Edition, New York University, Printed in USA.
26. Orozco Fernando (1985) "Análisis Químico Cuantitativo" 16 Edición, Ed. Porrúa S.A.
27. Rauwendaal Chris (1990) "Polymer Extrusion", 2nd. Edition, Hanser Publishers, Munich, Printed in Germany.
28. Siadat B., Malone M. and Middleman S. (1979) "Some Performance Aspects of the Extruder as a Reactor", Polym. Eng. & Sci. vol 19, No. 11, p 787-794.
29. Siadat, B., R.D. Lundberg, and R.W. Lenz, Polyn. Eng. Sci., 20, 530 (1980).
30. Skoog D.A. and West D.M. (1989) "Química Analítica", 4a. Edición, McGraw Hill, Impreso en España.

31. Smith J.M. (1990) "Chemical Engineering Kinetics" 3rd. Edition, McGraw Hill Book Company, Printed in USA.
32. Streitwieser A. Jr. and Heathcock C.H. (1989) "Química Orgánica" 3a. Edición, McGraw Hill, Impreso en México.
33. Tood, D.B., Polym. Plast. Technol. Eng., 28, 2, 123 (1989).
34. Xanthos M. (1992) "Reactive Extrusion - Principles and Practice" 1st. Edition, Polymer Processing Institute, Oxford University Press, Printed in USA.
35. Nangeroni, J.F., K. Eise and D.S. Kidwell, "Polym. Proc. Eng.", 3, 85 (1985).
36. Nichols, R.F., Mod. Plast., 63, 9, 90 (1986).
37. George H. et al. (1984) "Química Analítica Cuantitativa", 1ª edición, Ed. CECSA.
38. Flaschka H.A. et al. (1984) "Química Analítica Cuantitativa", Vol. 2 Ed. Continental, S.A.