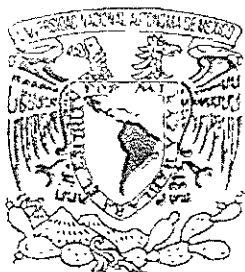


72



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

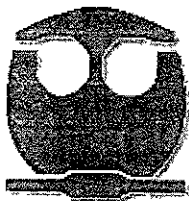
## FACULTAD DE QUIMICA

Simulación del Proceso de Extrusión Reactiva en un Extrusor de Doble-Husillo Corrotante, para la producción de Polimetilmetacrilato.

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

OSCAR RICARDO GARCIA GONZALEZ

1982-83



EXAMENES PROVISIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Prof. Dr. Octavio Manero Brito  
Vocal: Prof. M. en C. Carlos Guzmán de las Casas  
Secretario: Prof. Dr. Enrique Saldivar Guerra  
1er. Suplente: Prof. M. en C. Minerva Estela Tellez Ortiz  
2do. Suplente: Prof. Dr. Eduardo Vivaldo Lima

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

El presente trabajo de tesis profesional se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales, de la Universidad Nacional Autónoma de México

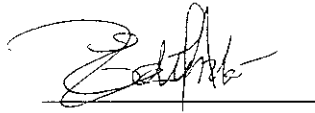
Asesor



---

Dr. Octavio Manero Brito


Supervisor Técnico



---

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Sustentante



---

Oscar Ricardo García González

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo

A la memoria de mi hermanito Jesús García González quien estoy seguro nos cuida día a día desde donde está

A mi familia espero que el momento tan difícil por el que estamos pasando se resuelva muy pronto estando siempre juntos y apoyándonos mutuamente

## AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por ser la mejor universidad de México y darme la oportunidad de sentirme una persona privilegiada y muy orgullosa de formar parte de ella

A la Facultad de Química, por otorgarme una formación profesional y además porque al estar en ella cursando mi carrera, conocí verdaderas amistades las cuales espero conservar siempre

A mis padres Víctor Manuel García Célis y Alicia Elvira González Fisch, por el gran amor y cariño que siempre me tendrán pero más en especial por sacrificar gran parte de su vida para verme siempre conseguir mis metas. Por todo esto y más siempre estare muy orgulloso de ellos y dare todo de mi para nunca decepcionarlos

A mi hermano Víctor Manuel García Gonzalez, por todos aquellos momentos buenos y sobretodo malos que hemos pasado, por todo el apoyo que siempre me ha brindado y en especial por ser un gran amigo con el que estoy seguro siempre contare

A mi abuela Carmen Célis Canseco, por el cariño brindado todo este tiempo y a quien espero Dios conserve muchos años más con nosotros

A mi asesor el Dr. Octavio Manero Brito, por haber depositado en mi su confianza para la elaboración de este trabajo, además por todo el apoyo académico brindado y económico al otorgarme una beca por parte del Sistema Nacional de Investigadores SNI, pero sobretodo por su valiosa amistad

A mi supervisor técnico el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por el todo el apoyo académico brindado, además de sus consejos y amistad que espero conservar siempre.

Al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas, al Dr. Enrique Saldívar Guerra, y a la M. en C. Minerva Estela Féllez Ortiz, por llevar a cabo la revisión del trabajo y hacer las correcciones debidas para el mejoramiento de este

Al M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado, por la cátedra que me impartió y por su valiosa amistad.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín, por todos sus consejos y valiosa amistad, brindados

A todos los investigadores del CID por sus aportaciones hechas para el mejoramiento de este trabajo

A Jessy, por todos aquellos momentos inolvidables que hemos pasado juntos, por ser mi gran amiga que me ha apoyado en momentos realmente difíciles y, por ser gran motivación para la realización de este trabajo. Siempre ocuparás un lugar muy especial dentro de mí y aunque no se si el tiempo nos permita volver a reunirnos, guardare siempre lo mejor de ti.

A mis amigos René, Charlie, Pedro, Daniel, Hugo, Arturo, Roger, Eric, Paco, Oswaldo Namihira, Edgar, Baruch, Vero, Paola, Alejandro Zagal, y todos aquellos que se consideren mis amigos, por la amistad que siempre me han demostrado. A todos ustedes les deseo lo mejor en la vida.

## INDICE

	Página
Índice	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tablas	v
Nomenclatura	vi
Introducción	1
Objetivos	4
Capítulo 1. Antecedentes Teóricos	5
1 1) Equipo de Polimerización en Masa	5
1 2) Proceso de Extrusión	6
1 3) Proceso de Extrusión Reactiva (REX)	9
1 4) Extrusor Doble-Husillo	11
Capítulo 2 Polimetacrilato de Metilo (PPMA)	17
2 1) Obtención	19
2 2) Procesos de Transformación	20
2 2 1) Extrusión	20
2 3) Cinética de polimerización del MMA	22
2 4) Ecología.	24
2 5) Aplicaciones del PMMA	29
Capítulo 3 Modelo Matemático y Simulación	30
3 1) Flujo en los elementos del husillo.	30



	Página
3.2) Modelo Reológico.	35
3.3) Modelo Cinético.	37
3.4) Modelo de Auto-aceleración.	40
3.5) Algoritmo de Cálculo	42
Capítulo 4 Resultados y Análisis de resultados	44
4.1) Efecto de la temperatura en las propiedades del material	44
4.2) Efecto de la temperatura en las variables de proceso	52
4.3) Efecto de la velocidad de rotación de los husillos (rpm) en las variables de proceso	61
4.4) Importancia del Modelo de Auto-aceleración para una predicción más adecuada de las propiedades del material	62
Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones.	65
Bibliografía.	69
Apéndice (Programa de cálculo de un extrusor doble-husillo co-rotante)	72





## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Partes principales de un Extrusor.	8
2.1 Variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte.	27
3.1 Configuración de un elemento del husillo (cámara en forma de C) y sistema de coordenadas cilíndricas.	30
3.2 Factores de forma Fd y Fp	34
4.1 Variación de la conversión con respecto al tiempo de residencia a una temperatura de 100°C, para tres iniciadores distintos	45
4.2 Variación de la conversión con respecto al tiempo de residencia a una temperatura de 120°C, para tres iniciadores distintos	46
4.3 Variación de la conversión con respecto al tiempo de residencia a una temperatura de 150°C, para tres iniciadores distintos	46
4.4 Variación del peso molecular promedio Mw a una temperatura de 100°C, para tres iniciadores distintos	48
4.5 Variación del peso molecular promedio Mw a una temperatura de 120°C, para tres iniciadores distintos	48
4.6 Variación del peso molecular promedio Mw a una temperatura de 150°C, para tres iniciadores distintos.	49
4.7 Variación del peso molecular promedio Mn a una temperatura de 100°C, para tres iniciadores distintos.	50
4.8 Variación del peso molecular promedio Mn a una temperatura de 120°C, para tres iniciadores distintos.	51
4.9 Variación del peso molecular promedio Mn a una temperatura de 150°C, para tres iniciadores distintos.	51
4.10 Variación de la viscosidad a una temperatura de 100°C, para tres diferentes iniciadores.	53



Figura	Página
4 11 Variación de la viscosidad a una temperatura de 120°C, para tres diferentes iniciadores.	53
4 12 Variación de la viscosidad a una temperatura de 150°C, para tres diferentes iniciadores.	54
4 13 Variación de la presión a una temperatura de 100°C, para tres diferentes iniciadores.	55
4 14 Variación de la presión a una temperatura de 120°C, para tres diferentes iniciadores.	55
4 15 Variación de la presión a una temperatura de 150°C, para tres diferentes iniciadores.	56
4.16 Dependencia de la constante de rapidez de disociación del iniciador con respecto a la temperatura	57
4.17 Variación de la constante de rapidez de disociación (kd) para tres iniciadores distintos	58
4.18 Rapidez de consumo de iniciador a una temperatura de 100°C	59
4.19 Rapidez de consumo de iniciador a una temperatura de 120°C	59
4.20 Rapidez de consumo de iniciador a una temperatura de 150°C	60
4 21 Efecto de la velocidad de rotación en la presión	61
4 22 Variación de los pesos moleculares promedio Mw y Mn, sin considerar el efecto de auto-aceleración.	63
4.23 Variación de los pesos moleculares promedio Mw y Mn, considerando el efecto de auto-aceleración.	63



## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Condiciones de operación para el proceso de extrusión de acrílico	22
2.2	Principales aplicaciones del Polimetacrilato de Metilo (PMMA)	29
4.1	Dependencia del peso molecular promedio $M_w$ (g mol) con respecto a la temperatura, a una conversión del 98% aproximadamente	47
4.2	Dependencia del peso molecular promedio $M_n$ (g mol) con respecto a la temperatura, a una conversión de 98% aproximadamente	50
4.3	Variación de la viscosidad y la presión en función de la temperatura, a una conversión del 98%	52
4.4	Variación de la constante de rapidez de disociación (kd) para tres iniciadores distintos.	58
4.5	Variación de la rapidez de corte y la viscosidad en función de la velocidad de rotación. Lupersol 130, Temperatura de 150°C	62
4.6	Variación del peso molecular promedio ( $M_n$ y $M_w$ ) en función del efecto de auto-aceleración	64



## NOMENCLATURA

$R\bullet$	Radical libre
$P_n\bullet$	Cadena de radical polimerico
$\lambda_1$	Momento 1 de la distribucion de tamaños de cadena de radicales poliméricos
$\mu_1$	Momento 1 de la distribucion de tamaños de cadena de polímero inactivo o muerto
$k_d$	Constante de disociación ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_p$	Constante de propagación ( $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_{t0}$	Constante de terminación ( $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$M_0$	Concentracion inicial de monómero ( $\text{mol/L}$ )
$I_0$	Concentracion inicial de iniciador ( $\text{mol/L}$ )
$\gamma$	Velocidad de corte ( $\text{seg}^{-1}$ )
$R_i$ y $R_e$	Radios interno y externo del canal del husillo respectivamente (m)
$Q_c$	Flujo volumetrico ( $\text{m}^3/\text{min}$ )
$\varphi$	Angulo de avance (pitch) del husillo (rad).
$\Omega$	Velocidad de rotación de los husillos (rpm)
$W$ y $W^*$	Anchos del canal del husillo por cámara y en la zona de interseccion (m).
$F_d$ y $F_p$	Factores de forma del husillo.
$\Delta\theta_c$	Angulo que define la longitud de cada cámara en C (rad)
$\Delta\theta^*$	Angulo que define la zona de intersección entre los husillos(rad).
$\alpha$	Angulo de la fileta (rad).
$C_i$	Distancia entre los centros de los husillos (interejc) (m).
$\eta$	Viscosidad del material (Pa.seg)
$\Delta P$	Gradiente de presión a lo largo del barril (atm).
$t_s$	Tiempo de residencia en el extrusor (min).
$P_n$ y $P_w$	Tamaños promedio de cadena

En los últimos años el uso del extrusor mono y doble-husillo se ha venido incrementando debido a la necesidad que existe por obtener una mejor calidad tanto en el mezclado como en el procesado de polímeros. Las ventajas técnicas y económicas que se tienen sobre los reactores convencionales, ha incrementado también el uso del extrusor como reactor, conociéndose dicho proceso como extrusión reactiva (REX).

En este caso, un extrusor doble-husillo co-rotante es sujeto a estudio como reactor para llevar a cabo la polimerización en masa de metacrilato de metilo (MMA)

El incremento en la importancia del proceso de extrusión reactiva (REX), ha sido la razón por la cual se pretende llevar a cabo el desarrollo de un modelo capaz de simular el funcionamiento del extrusor antes mencionado

El estudio monográfico que cubre el Capítulo 1, contiene una revisión general del proceso de extrusión, y su modalidad como extrusión reactiva, llevando a cabo un análisis comparativo entre los diferentes tipos de extrusores que existen hasta llegar a la parte fundamental de dichos equipos conformada por el(los) husillo(s). Así mismo, se hace mención de los distintos trabajos realizados sobre dicho proceso

El Capítulo 2, está referido al material polimérico en estudio (Polimetacrilato de Metilo, PMMA), con la finalidad esencial de poder entender la cinética y reología de dicho material, y poder acoplarla al modelo del extrusor doble-husillo co-rotante.

El modelo matemático y la simulación del proceso, son tratados en el Capítulo 3. El modelo presenta en primer lugar un estudio sobre la dinámica del fluido y posteriormente la adaptación de la cinética del material, como aspectos fundamentales para la operación del proceso de extrusión reactiva

Las interacciones que se presentan entre la geometría del extrusor, el flujo del material por los husillos, la reología y cinética del MMA, repercuten en la presión generada a lo largo



del husillo hasta llegar al dado (gradiente de presión), y en la distribución del tiempo de residencia, el cual varía con la concentración del material y la temperatura.

Una vez desarrolladas las ecuaciones que gobiernan a un extrusor doble-husillo co-rotante y adaptadas las ecuaciones que describen la cinética y reología del material, se procedió a hacer un programa de simulación utilizando FORTRAN 77 como lenguaje de programación.

Así, el modelo queda habilitado para poder predecir las siguientes propiedades, en función de la posición a lo largo del extrusor

- 1) Perfil de presión ( $\Delta P$ )
- 2) Velocidad de flujo volumétrico
  - por cámara ( $Q_c$ )
  - en la zona de intersección entre los husillos ( $Q^*$ )
- 3) Propiedades del polímero:
  - Viscosidad ( $\eta$ ).
  - Pesos moleculares promedio ( $M_n$  y  $M_w$ )

El Capítulo 4 contiene el análisis y discusión de los resultados obtenidos con el programa de cálculo por computadora. Además, se muestran las gráficas que describen el comportamiento de algunos parámetros del extrusor (tiempo de residencia, presión, velocidad de rotación de los husillos) y de las propiedades del polímero (viscosidad y pesos moleculares promedio  $M_n$  y  $M_w$ )

Por último, cabe destacar la importancia del Programa de Simulación de la Extrusión Reactiva, como un medio a través del cual es posible simular por computadora el proceso



## OBJETIVOS

- 1) Llevar a cabo un estudio cinético y reológico del Metacrilato de Metilo (MMA) como material polimérico de proceso
- 2) Desarrollar un modelo matemático para el proceso de extrusión reactiva, para un extrusor doble-husillo co-rotante, adaptando las ecuaciones cinéticas y reológicas del MMA en dicho modelo.
- 3) Realizar la simulación por computadora en base al modelo, lo cual permita obtener las condiciones de operación más adecuadas en la síntesis del Polimetacrilato de Metilo (PMMA)

---

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES TEORICOS.

### CONTENIDO:

- 1.1) Equipos de Polimerización en Masa.
- 1.2) Proceso de Extrusión.
- 1.3) Proceso de Extrusión Reactiva (REX).
- 1.4) Extrusor Doble-Husillo.



El procesado reactivo de polímeros para formar materiales con mejores propiedades físicas, de flujo, ópticas, de estabilidad térmica y de bajo costo, entre otras, es una necesidad universal en la industria del plástico.

Existen un número muy amplio de métodos para la producción de polímeros, entre los cuales podemos partir de las diferentes técnicas de polimerización que existen, hasta su complementación con equipos de reacción.

### 1.1) Equipo de Polimerización en Masa.<sup>1</sup>

La polimerización en masa continua es un área muy activa de estudio, quizá es el método más utilizado en la síntesis de polímeros. La ventaja de este tipo de polimerización radica principalmente en que evita el uso de solventes que deban de removerse una vez terminada la polimerización, siendo necesario solamente el monómero y algún iniciador o catalizador, además de que se puede tener un buen control de la temperatura dependiendo del tipo de reactor.

Los equipos en los cuales se lleva a cabo este proceso, son llamados “reactores de polimerización”, los que se pueden clasificar de la siguiente manera.

- *Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR)* Es probablemente el más común de los reactores para polimerización en masa. El agitador del reactor no puede mantener por largo tiempo la uniformidad de la mezcla, por lo que se presentan problemas de transferencia de calor. Como consecuencia, el grado de conversión al que se puede llegar es limitado (por ejemplo 60%), debido a que la mezcla se vuelve más viscosa a altas conversiones. Se puede lograr la uniformidad del producto durante todas las etapas de la polimerización. La mezcla final es procesada por métodos convencionales como es el proceso de extrusión.
- *Reactor Tubular.* Los reactores tubulares pueden ser construidos con tubos de diámetro pequeño y pueden además resolver los problemas de transferencia de calor que se presentan

en los reactores CSTR. Sin embargo, se tiene un problema con la obtención de conversiones altas, ya que al alcanzar el polímero altas viscosidades, provoca una baja en el mezclado radial. Debido a lo anterior, estos reactores son utilizados para obtener conversiones moderadas. El producto obtenido puede ser procesado de igual forma que en un reactor CSTR.

Algunos investigadores han utilizado mezcladores estáticos como reactores de polimerización. Estos equipos pueden resolver el problema del mezclado radial en un reactor tubular y permitir alcanzar altas conversiones sin tener una pérdida en el control de la reacción. Sin embargo aún existen limitaciones, ya que a elevadas conversiones la viscosidad es muy alta, lo cual provoca grandes caídas de presión a lo largo de los elementos de mezclado. De nuevo, el producto obtenido de la polimerización puede ser procesado a través de la extrusión.

## 1.2) Proceso de Extrusión.<sup>2</sup>

Es un proceso continuo, en el que la resina es fundida por la acción de la temperatura y la fricción, ésta es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y es enfriada finalmente para evitar deformaciones permanentes.

La extrusión, por su versatilidad y amplia aplicación, suele dividirse en varios tipos, dependiendo de la forma del dado y del producto extruído. Así la extrusión puede ser:

- 1) De tubo y perfil
- 2) De película tubular
- 3) De lámina y película plana.
- 4) De monofilamento
- 5) Para granatización (formación de pellets) y fabricación de compuestos (compounding)

Independientemente del tipo de extrusión que se quiera analizar, todos guardan similitud hasta llegar al dado extrusor. Básicamente una línea de extrusión consta de un eje metálico

central con álabes helicoidales llamados “husillo o tornillo”, instalado dentro de un cilindro metálico con una camisa de resistencias eléctricas. En un extremo del cilindro se encuentra un orificio de entrada para la materia prima donde se instala una tolva de alimentación generalmente de forma cónica. En ese mismo extremo se encuentra el sistema de accionamiento del husillo, compuesto por un motor y un sistema de reducción de velocidad. En la parte del tornillo se ubica la salida del material extruido y el dado que forma finalmente al plástico.

A continuación se explican más a detalle los elementos básicos de un extrusor:

### 1) *Tolva*

La tolva es el depósito de materia prima en donde se colocan la granza (pellets) de material plástico para la alimentación continua del extrusor.

### 2) *Barril o Cañón*

Es un cilindro metálico que aloja al husillo y constituye el cuerpo principal de una máquina de extrusión.

### 3) *Husillo*

El husillo ha evolucionado ampliamente desde el auge de la Industria Plástica hasta el grado de convertirse en la parte que contiene la mayor tecnología dentro de una máquina de extrusión. Este se encarga de transportar el material a lo largo del extrusor.

Sin duda la combinación husillo-barril se convierte en la parte central de todo el equipo del proceso de extrusión. Puede dividirse por lo tanto en tres zonas funcionales: la primera donde está la tolva de alimentación, es la “zona de arrastre o transporte del material”; una segunda “zona de fundido”, y una tercera “zona de bombeo” que se comunica a un dado a presión y temperatura alta. La especialización de una línea de “compounding” necesita un diseño adecuado del conjunto husillo-barril para poder cumplir con las siguientes funciones: plastificar, mezclar y homogeneizar, dispersar, remover volátiles, filtrar y granatizar (peletizar).



4) *Dado*.

El dado es la pieza fundamental del extrusor para conformar el material plástico al perfil deseado. El diseño de los dados para extrusión, está basado en los principios de la reología, termodinámica y transferencia de calor, además del conocimiento de la resistencia de los materiales. La presión es uno de los parámetros fundamentales en el diseño de los dados. Cuando el plástico fundido sale del dado, muchas de sus moléculas habrán sido orientadas en la dirección del flujo, tomando una nueva configuración generalmente en forma de ovillo. De esta manera, la presión a la entrada del dado (al final del husillo) es alta y la presión a la salida del dado es baja (presión atmosférica). Otros parámetros importantes para estos diseños incluyen: rapidez de corte y tiempo de residencia como una función del paso del material fundido a través del dado.

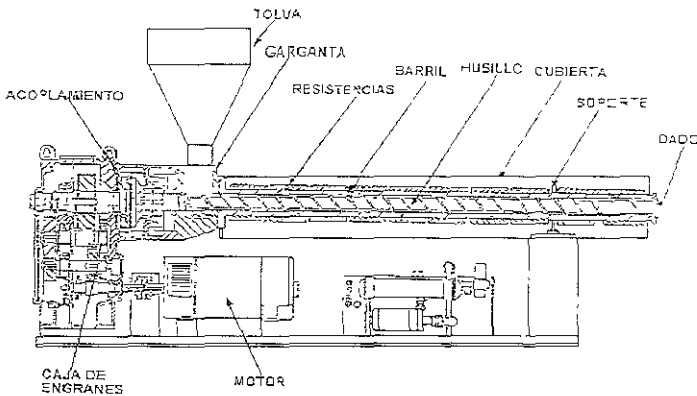


Figura 1.1 Partes principales de un Extrusor.

En cuanto a las ventajas y restricciones que presenta este proceso podemos mencionar las siguientes:

- 1) Presenta alta productividad y es un proceso importante para dar los perfiles deseados (lámina, película tubular, monofilamento, grana, etc) al producto obtenido



- 2) El costo de la maquinaria de extrusión es moderado en comparación con otros procesos como Inyección, Soplado o Calandreo; y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores.
- 3) La restricción principal es que los productos obtenidos por extrusión deben tener una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud (tubo o lámina) ó periódica (tubería corrugada). La mayor parte de los productos obtenidos de una línea de extrusión requieren de procesos posteriores con el fin de habilitar adecuadamente el artículo.

### 1.3) Proceso de Extrusión Reactiva (REX).<sup>3</sup>

El proceso de extrusión quizá sea uno de los más utilizados en la transformación de polímeros. Una nueva aplicación del extrusor es emplearlo como reactor, ya que permite efectuar una reacción química para modificar mezclas de polímeros inmiscibles, cambiar la estructura, sintetizar nuevos polímeros, etc. En general la extrusión reactiva puede definirse como la introducción de ciertas sustancias químicas que provocan la aparición o mejoramiento de ciertas propiedades en el material modificado, tales como: incremento de la estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas, de adhesividad y ópticas, etc.

La Extrusión Reactiva puede clasificarse como una especialidad de ingeniería que combina dos operaciones tradicionalmente separadas:

- 1) Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas.
- 2) El procesamiento del polímero para fabricar nuevos productos.

Una vez fundido el material, este proceso involucra la adición de agentes reactivos, un buen mezclado de los componentes y que se proporcione el tiempo suficiente para completar la reacción. En un proceso REX típico, los reactivos son alimentados al extrusor a través de la tolva, pueden existir puertos de inyección para reactivos líquidos y gaseosos en puntos específicos a lo largo del cañón. La mezcla reactiva se transporta a lo largo del extrusor mientras la reacción se lleva hasta el grado de conversión deseado. En este punto se

remueven los monómeros residuales y subproductos volátiles por devolatilización en la zona de venteo, y el polímero fundido es bombeado a través del dado, se enfría y se granatiza (peletiza)

Las ventajas de este proceso se pueden plantear en base a distintos criterios

1) Mejoras en el control del proceso. los problemas de transferencia de masa y calor pueden ser disminuidos en grado suficiente mediante el uso del extrusor. gracias a la capacidad de dichos equipos para formar capas delgadas de polímero en su superficie en forma continua, lo que minimiza los gradientes de temperatura y proporciona un mezclado más intenso. Además, el tiempo de residencia en el sistema es substancialmente menor, comparado con el que se requiere en un reactor por lotes para la misma reacción

2) Factores económicos: la capacidad del extrusor para manejar materiales con alta viscosidad sin emplear disolventes, repercute en menores gastos en materias primas y en el equipo para recuperación de disolventes, además del hecho de que el extrusor cumple en un sólo equipo con las funciones de reactor y equipo de procesamiento. Tanto la generación de nuevos polímeros como la modificación de materiales plásticos ya existentes han traído como resultado un incremento en el uso del extrusor mono y doble husillo como reactores de flujo continuo para la obtención y modificación de polímeros.

B. Siadat, M. Malone y S. Middleman, han estudiado extensivamente a los reactores de flujo continuo, los cuales han incrementado su uso en polimerizaciones.<sup>4</sup> Mencionan 2 aspectos importantes en el funcionamiento del reactor. El primer aspecto involucra el efecto de la distribución de tiempos de residencia, haciendo un análisis comparativo con distintos reactores de flujo usando un modelo simple para una reacción de policondensación. El segundo aspecto establece el efecto del calor viscoso en el extrusor, en el limitado caso de tener una operación adiabática. La mezcla de reacción se comporta como un fluido Newtoniano, y la viscosidad de la mezcla queda en función de la temperatura y la conversión, aunque el efecto de la temperatura sea dominante. Concluyen que el extrusor tiene un comportamiento cercano al de un reactor de flujo tapón.

W Michael y colaboradores establecieron que además de usar al extrusor para el mezclado continuo y procesado de polímeros, es posible considerarlo como reactor químico<sup>5</sup> Llevando a cabo una comparación entre los modelos de los reactores tradicionales (CSTR, CSTR en cascada y PFR) y el modelo del extrusor doble-husillo co-rotante, se fija la posibilidad de usar principalmente el modelo del reactor de flujo tapón (PFR) como base para obtener un diseño preliminar del husillo en el extrusor.

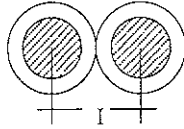
De igual forma Kurt Eisc. John Curry y James F Nangeroni, estudiaron la importancia de los mecanismos de dispersión en extrusores mono y doble-husillo, en lo que se refiere al mezclado.<sup>6</sup> Una aplicación del extrusor se basa en la producción de materiales con propiedades nuevas y sobresalientes mediante el mezclado de 2 o más materiales poliméricos

#### 1.4) Extrusor Doble-Husillo.<sup>7,8</sup>

Existen dos tipos generales de extrusores para el procesamiento de los plásticos: extrusor monohusillo y extrusor doble-husillo Neil Phillip Stuber explica que la mayor diferencia entre ambos se basa principalmente en el mecanismo de transporte del fluido.<sup>1</sup> Un extrusor monohusillo tiene un solo husillo rotando dentro de un barril cilíndrico; el material es transportado en dirección positiva (hacia adelante) debido a las velocidades relativas de la pared del husillo y la pared del barril. Existe un canal abierto desde el dado hasta el puerto de alimentación creándose así un flujo por presión que va en contra del flujo de arrastre a través del extrusor. Por su parte, los extrusores doble-husillo tienen dos husillos rotando en una figura en forma de ocho a través de la sección del barril. Una manera de clasificar estos equipos, es en base a la geometría de los husillos, de las filetas y de los canales. La primera subdivisión depende de la posición de los husillos en relación de uno con el otro:

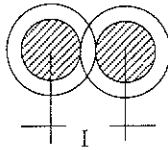


1. Husillos que no engranan (*non intermeshing*), donde los husillos están colocados uno al lado del otro, pero como su nombre lo indica, las filetas de uno no penetran en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos (intereje,  $I$ ) es igual a la suma de sus radios.



Este tipo de extrusores operan de manera muy similar a los extrusores monohusillo, y es el coeficiente de fricción entre el material y las superficies de metal el principal factor en el control del proceso de extrusión. Si no hay fricción, no hay extrusión.

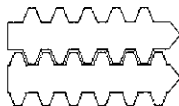
2. Husillos que sí engranan (*intermeshing*), donde los husillos están colocados uno al lado del otro, pero las filetas de uno sí engranan en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos es menor que la suma de sus radios.



Estos husillos operan de manera diferente ya que existe una verdadera interacción de las filetas de un husillo sobre el material contenido en el canal del otro husillo. La sola presencia de las filetas de un husillo en el canal del otro, limita el movimiento rotacional del material alrededor del husillo, de manera que se obtiene movimiento hacia adelante en mayor grado.

Considerando los extrusores con husillos que sí engranan, la segunda subdivisión depende de la forma y tamaño de las filetas, y de los canales de los husillos

1. Husillos no conjugados, donde las filetas de un husillo ajustan flojamente en los canales del otro y dejan un amplio claro.



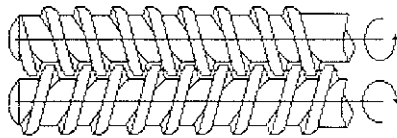


2. Husillos conjugados, donde las filetas de un husillo ajustan perfectamente en los canales del otro y dejan un mínimo de claro



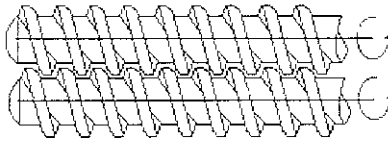
De nuevo considerando a los husillos que sí engranan, la siguiente subdivisión depende de la dirección de rotación de los husillos:

1. Husillos contra-rotatorios: los dos husillos giran en dirección opuesta, uno a favor y otro en contra de las manecillas del reloj. Aquí las filetas de uno deben pasar libremente dentro de los canales del otro. Cuando los husillos son perfectamente conjugados, el material permanece encerrado en cámaras en forma de "C" alrededor de cada husillo, aumentando así la acción de bombeo, pero disminuyendo drásticamente el mezclado. A medida que los husillos giran, el material es empujado hacia adelante sin mezclarse con el material contenido en las otras cámaras del canal. Sin embargo, dentro de cada cámara el material es arrastrado circunferencialmente por la rotación de los husillos hacia el punto donde engranan los mismos husillos, en este punto el material es forzado a pasar entre los claros que existen en la región de engrane, pasando de la parte superior a la inferior de los husillos (o viceversa, dependiendo del sentido de rotación de éstos)



2. Husillos co-rotatorios, donde los husillos giran en la misma dirección, ya sea ambos a favor o ambos en contra de la dirección de las manecillas del reloj. Este tipo de husillos operan de manera diferente ya que el material que fluye por el canal del husillo 1 es barrido por la fileta del husillo 2 y transportado hacia el(los) canal(es) adyacente(s) del husillo 2. La transferencia del material desde un husillo hacia el otro crea un

movimiento rotatorio alrededor de éstos. De la misma forma, entre más conjugados sean los husillos, mayor será la acción de empuje hacia adelante. Los extrusores doble-husillo co-rotatorios no tienden a acumular material en ningún punto alrededor de los husillos, y la presión será la misma en toda su superficie, no existiendo una presión que empuje a los husillos contra las paredes del barril. Debido a esto se pueden mantener tolerancias menores entre los husillos y el barril, y entre los mismos husillos. Esto significa que estos extrusores pueden ser perfectamente conjugados sin temor a la presencia de un desgaste de los husillos y el barril. Esto a su vez significa que las filetas de un husillo barren y limpian el canal del otro husillo, creando así una acción de auto-limpieza.



H E Meijer y P H Elemans, explican cómo en muchas operaciones en el procesado de polímeros, como el mezclado, devolatilización, ó incorporación de rellenos en una matriz polimérica, el uso de mezcladores continuos es muy común, por ejemplo extrusores doble-husillo co-rotantes.<sup>9</sup> El análisis teórico de éstas máquinas tiende a enfatizar el flujo con geometrías complejas que generen resultados que puedan usarse de manera directa. En este trabajo, un modelo simple es desarrollado para una mezcla contenida en un extrusor doble-husillo co-rotante totalmente engranado. Con este modelo y más específicamente para una situación completamente no-isotérmica y no-Newtoniana, es posible entender el proceso de extrusión y calcular algunos parámetros como la energía específica, presión, y el aumento de la temperatura durante el proceso con respecto no solamente a la viscosidad de la mezcla, sino también a la geometría del husillo y la velocidad de giro de este último.

Los extrusores doble-husillo han sido de gran atracción en los últimos 20 años, principalmente en los campos de trabajo de mezclado, compounding y procesado reactivo. La complejidad del flujo en los sistemas doble-husillo, así como el gran número de

parámetros y variables interrelacionadas de este proceso, lo hacen difícil de entender y de controlar, dificultándose por lo tanto la optimización de las condiciones de operación para cada aplicación del extrusor. De esta manera, antes de seleccionar un equipo de extrusión, debe de entenderse por completo el tipo de proceso que se quiere llevar a cabo y las capacidades del equipo para dicho proceso. El conocimiento de cómo funciona un extrusor doble-husillo, es de suma importancia para poder estimar el tamaño global y la selección de características especiales para la fabricación del producto deseado. Existen algunos requerimientos que deben de considerarse en el proceso de extrusión reactiva, entre los cuales destaca el tiempo de residencia.

Una importante característica de un reactor de flujo continuo es el tiempo de residencia y la distribución del mismo. Con ellos se puede conocer la trayectoria del fluido e identificar las zonas donde se necesiten aplicar condiciones críticas de proceso.

Un tiempo de reacción razonable para un extrusor, se encuentra en un intervalo de algunos segundos a aproximadamente 30 minutos. De esta forma un proceso de polimerización que excede una hora en un reactor por lotes puede resultar atractivo en un extrusor continuo debido al mejoramiento que se tiene en el mezclado, con lo cual el proceso se puede llevar a cabo de manera satisfactoria en un extrusor doble-husillo con un tiempo de residencia de 7 a 10 minutos aproximadamente.

Podemos concluir diciendo que los extrusores doble-husillo son de los más prometedores reactores de polimerización continua, debido a las numerosas cualidades que poseen:

- El flujo en los canales del husillo puede adoptar un comportamiento similar al que se presenta en un reactor tubular (PFR).
- Procesamiento de materiales poliméricos de alta viscosidad y peso molecular.
- Excelente capacidad de mezclado, con lo cual se obtienen altas conversiones.
- Buen manejo de temperatura y presión.
- Se tiene el control sobre la distribución del tiempo de residencia.
- La reacción dentro del extrusor se lleva a cabo sin disolventes.



- Se pueden separar el monómero que no reaccionó y cualquier otro subproducto.
- Aunque el proceso requiera una inversión económica inicial alta, se tienen costos de operación bajos



---

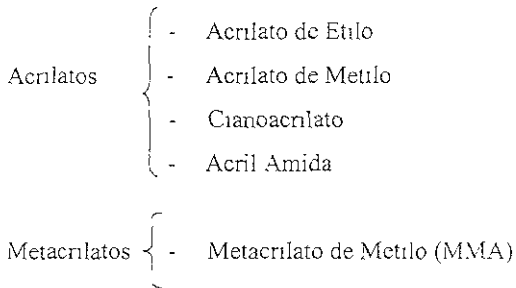
## CAPITULO 2

### POLIMETACRILATO DE METILO (PMMA).

#### CONTENIDO:

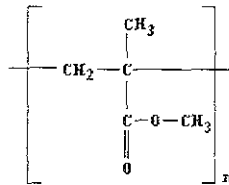
- 2.1) Obtención.
- 2.2) Procesos de Transformación.
  - 2.2.1) Extrusión.
- 2.3) Cinética de polimerización del MMA.
- 2.4) Reología.
- 2.5) Aplicaciones del PMMA.

Los acrilatos comprenden una gran variedad de compuestos homopolímeros y copolímeros. Estos se pueden clasificar en:



El compuesto que tratamos en este capítulo es el Polimetacrilato de metilo (PMMA), el cual, como se vio en la clasificación anterior, pertenece al grupo de los metacrilatos. Dicho material se obtiene en forma de láminas transparentes y de grano (pellets) por extrusión. Existen además copolímeros con un 80% como mínimo de MMA.

El PMMA comercial es un termoplástico amorfo, con baja absorción de agua. La estructura química que lo caracteriza es la siguiente:



Cuando se presenta en forma de lámina su peso molecular es elevado, sin embargo para los grados que se pueden inyectar y extruir el peso molecular es más bajo. De esta manera el peso molecular de los compuestos de mezclado realizados por moldeo o extrusión se ubica en un rango de 100,000 a 200,000 g/mol. Sin embargo, el peso molecular del material principal (polímero puro) es mucho más alto ( $3 \times 10^5$  a  $6 \times 10^6$  g/mol). Esta variación en el peso es principalmente debido a las diferencias entre los artículos elaborados con acrílico puro y aquellos elaborados a partir de mezclado en un proceso de moldeo o extrusión.



Los plásticos acrílicos poseen una variedad de propiedades que han hecho posible sustituir materiales como el vidrio, madera y algunos metales suaves como el latón.

Las propiedades y la procesabilidad del material, se pueden ver afectadas por algunas situaciones como el tamaño de los granos (pellets) y el monómero residual, o el contenido de solvente. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de un PMMA no modificado es de  $108^\circ\text{C}$ . De acuerdo a esta temperatura el material actuará como un termoplástico o un termoelástico.

En cuanto a sus propiedades físicas, un acrílico no modificado es duro y tenaz antes de alcanzar su  $T_g$ . Su resistencia al impacto es moderada cuando el espesor de las paredes del material es mayor que  $0.4\text{ in}$  ( $10\text{ mm}$ ). Sin embargo se ha comprobado que el PMMA pierde su resistencia al impacto a bajas temperaturas. Por lo tanto la resistencia al impacto del material deberá ser lo suficientemente alta para poder usarse a bajas temperaturas como es  $-40^\circ\text{C}$ , es decir, la resistencia al impacto se incrementa con la temperatura teniendo el PMMA una mayor resistencia que el vidrio. Su fuerza de tensión, compresión y módulo de flexura es mucho más alto en comparación con otros materiales como policarbonato y un homopolímero de polietileno de alta densidad. Los acrílicos pueden elongarse entre 5 y 9% antes de su fractura.

Su densidad se sitúa entre  $1.11$  y  $1.19\text{ g/cm}^3$ . Esta es una propiedad importante, ya que lo hace 50% más ligero que el vidrio, aunque es más pesado que el agua. El acrílico absorbe agua, alrededor del 1.1% a  $23^\circ\text{C}$ . El agua contenida puede afectar propiedades eléctricas, ya que el acrílico es polar, aunque exhibe una baja conductividad eléctrica. Sin embargo, a diferencia de otros plásticos, el PMMA es un buen aislante térmico.

Podemos mencionar además que los acrílicos son materiales inflamables, los cuales se incineran lenta y completamente, si éstos no son extinguidos. Su temperatura de ignición es de alrededor de  $454^\circ\text{C}$ .

En cuanto a sus propiedades químicas, posee una excelente resistencia a la luz solar y generalmente buena resistencia al agua y compuestos químicos como bases, soluciones inorgánicas, ácidos inorgánicos, materiales elaborados como limpiadores caseros, aceites, etc., aunque puede ser atacado por disolventes polares como ésteres, cetonas y algunos hidrocarburos clorados<sup>19</sup>

## 2.1) Obtención.<sup>2</sup>

La materia prima básica para la fabricación del Polimetacrilato de Metilo, en lámina o granza (pellets), es el monómero de Metacrilato de Metilo o Metilmetacrilato. Los principales métodos de polimerización para monómeros acrílicos y sus respectivos productos son

- 1 Polimerización en Masa: lámina y granza (pellet).
- 2 Polimerización en Suspensión: granza (pellet)
- 3 Polimerización en Solución: polímeros modificados.
- 4 Polimerización en Emulsión: aplicaciones dentales.

El PMMA es usualmente producido a través de una polimerización de tipo adición por radicales libres, usando algún iniciador (peróxido). Este tipo de polimerización es posible realizarla en masa, solución, suspensión o emulsión, siendo para nuestro caso una polimerización en masa. El rango de temperaturas va desde 50 a 170°C, dependiendo no obstante del proceso utilizado y de las propiedades deseadas del polímero.

La polimerización en masa continua, es una técnica usada para producir compuestos de mezclado, ya sea por moldeo o principalmente por extrusión. La reacción para el MMA es completada hasta un 50%, teniendo recirculación del monómero que no ha sido convertido aún. El peso molecular de los polímeros producidos se encuentra en el rango de 100,000 a 200,000 g/mol



## 2.2) Procesos de Transformación.

Es importante distinguir entre el acrílico para lámina que se obtiene por vaciado y el grado que se utiliza para moldeo por inyección y principalmente extrusión. Dentro de los procesos de transformación del acrílico, se mencionan dos ramas:

- Transformación y manufactura de lámina acrílica.
  - Vaciado en Celda
  - Moldeo Continuo
  - Extrusión
- Transformación a partir de granza (pellets)
  - Inyección
  - Extrusión
  - Compresión

### 2.2.1) Extrusión.

El PMMA puede ser procesado en extrusores mono y doble-husillo. Láminas, tubos y varillas son producidos comúnmente. Los extrusores doble-husillo ofrecen un mejoramiento en características de alimentación y venteo, aunque el extrusor monohusillo sea más preferido debido a que resulta más económico.

El alto rendimiento del equipo de extrusión hace poco práctico secar el material antes de someterlo a proceso. Por esta razón, se emplean usualmente extrusores con venteo. Una zona de venteo con una L/D de 3 a 6 resulta adecuada. También, se pueden obtener buenos resultados usando barriles largos (30:1 a 40:1 radios de L/D), ya que facilitan aún más el mezclado sin sobrecalentamiento del material, permitiendo una mayor estabilidad a altos rendimientos. Un diseño apropiado del husillo es conveniente para tener operaciones libres de problemas. La profundidad del canal en la sección de alimentación debe de ser alrededor del 16% del diámetro del barril. Se utilizan con frecuencia equipo de bombeo y mezcladores estáticos para asegurar un flujo constante y homogéneo del material hacia el

dato. Se requiere además de un estricto control de la temperatura debido a las variaciones de viscosidad que se pueden tener, resultando en fluctuaciones a la salida

L.P.B.M. Janssen y colaboradores estudiaron al extrusor doble-husillo co-rotante con auto-limpieza, para 2 polimerizaciones en masa: la homopolimerización del n-butilmetacrilato y la copolimerización del n-butilmetacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato <sup>14</sup>. El propósito de este estudio consistió en analizar la influencia de los parámetros de extrusión (velocidad de rotación de los husillos, velocidad de paso o de flujo volumétrico, así como temperatura y presión) en el producto obtenido. En ambas reacciones se obtuvieron conversiones por arriba del 95%. En el caso de la copolimerización tanto la velocidad de paso como la velocidad de rotación pueden aumentarse sin arriesgar la estabilidad del proceso. Este no fue el caso de la homopolimerización determinándose que la estabilidad del proceso depende de la rapidez de reacción y viscosidad del material. Por otro lado se estableció que el peso molecular se puede ver influenciado por ajustes en los parámetros de extrusión

A continuación se muestra una tabla la cual contiene datos sobre condiciones de operación para la extrusión de acrílico, tanto para grano como para lámina

CONDICIONES DE OPERACIÓN	LAMINA	CILINDROS
<i>Temp. de fusión (°C)</i>		
• Acrílico de uso general.	180 - 200	170 - 190
• Acrílico resistente al calor	190 - 215	175 - 200
<i>Presión de salida (Kg/cm<sup>2</sup>)</i>		
	30 - 120	10 - 30
<i>Temp. del Barril (°C)</i>		
• <i>Uso General</i>		
- Alimentación	170 - 200	170 - 200
- Compresión	170 - 200	170 - 200
- Dosificación	150 - 180	150 - 170
• <i>Resistente al Calor.</i>		
- Alimentación	180 - 230	180 - 200
- Compresión	180 - 200	180 - 200
- Dosificación	160 - 190	160 - 180
<i>Temp. del Dado (°C)</i>		

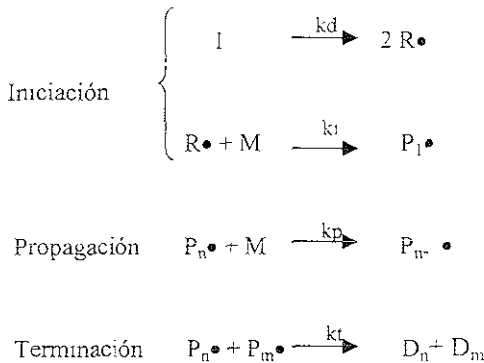


• <i>Uso General</i>	180 - 200	170 - 200
• <i>Resistente al Calor</i>	190 - 215	180 - 200
<i>Temp de la Garganta</i>	50 - 80	50 - 80

Tabla 2.1. Condiciones de operación para el proceso de extrusión de acrílico.

### 2.3) Cinética de polimerización del MMA.

El sistema de polimerización utilizado para extrusión reactiva debe cumplir con dos requerimientos. El primero establece que la cinética debe de ser lo suficientemente rápida para que el monómero pueda alcanzar el total de la conversión en un tiempo de residencia limitado en el extrusor. El segundo establece que debido al limitado torque del husillo, la temperatura debe de ser lo suficientemente alta para mantener la viscosidad relativamente baja hasta alcanzar el total de la conversión y de éste modo prevenir además un atascamiento de los husillos. Sin embargo, si la temperatura es excesivamente alta, las cadenas poliméricas pueden empezar a acortarse debido a las propiedades del material utilizado. El sistema estudiado aquí corresponde a una polimerización en masa vía radicales libres, este sistema fue escogido ya que la cinética batch ha sido estudiada extensivamente. El esquema cinético para el crecimiento de las cadenas por radicales libres en presencia de un iniciador, es el siguiente



En el paso de iniciación, el iniciador I, se disocia en dos fragmentos de radicales libres,  $R^\bullet$ . Estos radicales libres reaccionan con monómero para formar una cadena de radical polimérico,  $P_n^\bullet$ . En la etapa de propagación, la cadena formada sigue creciendo mientras reaccione con monómero adicional. En la etapa de terminación, dos cadenas de radical polimérico formadas reaccionan para formar a su vez una o dos cadena de polímero muerto o inactivo,  $D_{n+m}$  o  $D_n + D_m$ .

Las ecuaciones de balance de las especies asociadas envuelven la suposición de igual reactividad, y son las siguientes:

$$\frac{dI}{dt} = -kd \cdot I$$

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_d \cdot I - k_t RM$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_t RM - k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$\frac{dP}{dt} = k_t RM - k_p MP_1 - kt P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$\frac{dP_n}{dt} = k_p M (P_{n-1} - P_n) - kt P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$\frac{dD_n}{dt} = kt P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Las ecuaciones anteriores para especies poliméricas pueden transformarse en ecuaciones de momentos de las distribuciones de la longitud de la cadena polimérica. De esta manera se definen los momentos de la distribución de vida del radical polimérico,  $\lambda_i$ ; y la distribución del polímero muerto,  $\mu_i$ .

$$\lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_n$$

$$\mu_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i D_n$$

Las ecuaciones siguientes muestran las expresiones de la velocidad cinética para el iniciador, monómero y los primeros tres momentos de la distribución del polímero vivo y muerto, escritas en términos de los momentos de la distribución de vida del radical polimérico,  $\lambda_i$ , y la distribución del polímero muerto,  $\mu_i$ . Estas ecuaciones fueron escritas tomando en cuenta la suposición de “cero consumo de monómero en la iniciación”, y una aproximación de estado casi estacionario para el balance del fragmento iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_p m \lambda_0$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d I - kt\lambda_0\lambda_0$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_d I + k_p M_0 m \lambda_0 - kt\lambda_0\lambda_1$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_d I + k_p M_0 m (2\lambda_1 + \lambda_0) - kt\lambda_0\lambda_2$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = kt\lambda_0\lambda_1$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = kt\lambda_0\lambda_1$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = kt\lambda_0\lambda_2$$

Cabe señalar que para usar estas ecuaciones, es necesario conocer las constantes cinéticas de disociación, propagación y terminación ( $k_d$ ,  $k_p$  y  $k_t$  respectivamente).

#### 2.4) Reología.

La Reología es la ciencia que se ocupa de la deformación y flujo de la materia; etimológicamente, la palabra “reología” proviene del griego “rheos” que significa “el estudio del flujo”



Por un lado, la morfología de los polímeros estudia la estructura de los mismos al ser sometidos a tratamientos térmicos. Por su parte, la reología analiza el comportamiento de dichos materiales al ser deformados. Debido a lo anterior, dos conceptos básicos para el estudio reológico de un material son los de deformación y flujo. Se dice que un cuerpo se deforma cuando al ser sometido a un sistema apropiado de fuerzas, altera su tamaño y forma. De manera similar se dice que un cuerpo fluye cuando el grado de deformación cambia continuamente con el tiempo.

El medir propiedades reológicas es importante ya que se encuentran íntimamente relacionadas con las condiciones de proceso, las cuales afectan las propiedades físicas del producto final, de esta manera controlando adecuadamente las condiciones de proceso se llega a obtener una calidad uniforme. Además, el conocimiento de los sistemas reológicos ayuda a la selección correcta del equipo de procesamiento.

Para nuestro caso en particular, la reología permite conjuntar todas las variables del proceso de extrusión (relación L/D, tipos de husillos, velocidad de giro de los husillos, etc.) para traducirlas en la viscosidad del compuesto.

Los plásticos no exhiben el comportamiento simple de un fluido Newtoniano. La viscosidad de dichos fluidos es una constante independiente del tiempo y de los esfuerzos de corte involucrados, teniendo simple dependencia de la temperatura. En el caso de los fluidos no-Newtonianos, pueden agruparse de manera general como sigue:

- a) Fluidos independientes del tiempo: Plásticos, Pseudoplásticos, Dilatantes y de Bingham
- b) Fluidos dependientes del tiempo: Tixotrópicos y Reopéticos
- c) Materiales viscoelásticos

Para nuestro caso en particular (PMMA), nos referiremos a los fluidos independientes del tiempo, de tipo Pseudoplástico. Son quizá el tipo de fluido no-Newtoniano más común; esta

clase de fluidos depende de la rapidez de corte y de la temperatura. Su característica principal es que la viscosidad disminuye conforme aumenta la rapidez de corte.

Existe un gran número de modelos matemáticos que buscan describir el comportamiento de fluidos no-Newtonianos, es decir, pronosticar la relación entre “esfuerzo de corte y rapidez de corte”. De éstos modelos el más utilizado es el modelo de “Ostwald de Waele ó Ecuación de la Ley de Potencia”.

$$\tau = K' \dot{\gamma}^n \quad \dots \dots \dots \quad (2.1)$$

donde:

$\tau$  = esfuerzo de corte.

$\dot{\gamma}$  = rapidez de corte.

$K'$  = constante de la ley de potencia

$n$  = coeficiente de la ley de potencia

Por definición para fluidos no-Newtonianos la relación ( $\tau / \dot{\gamma}$ ) se denomina viscosidad aparente ( $\eta_a$ ). De esta forma al sustituir esta relación en la ecuación 2.1, resulta una expresión para calcular la viscosidad aparente:

$$\eta_a = K' \dot{\gamma}^{n-1} \quad \dots \dots \dots \quad (2.2)$$

- Cuando  $n = 1$ , la ley de potencia se transforma en ley de Newton de la viscosidad. Así se obtendrá un fluido “Newtoniano” donde la viscosidad se mantendrá constante con respecto a la rapidez de corte
- Cuando  $n < 1$ , se tendrá un fluido no-Newtoniano del tipo “Pseudoplástico”, en el cual la viscosidad disminuye conforme aumenta la rapidez de corte.
- Cuando  $n > 1$ , se tendrá un fluido no-Newtoniano del tipo “Dilatante”, en el cual la viscosidad aumenta al incrementarse la rapidez de corte

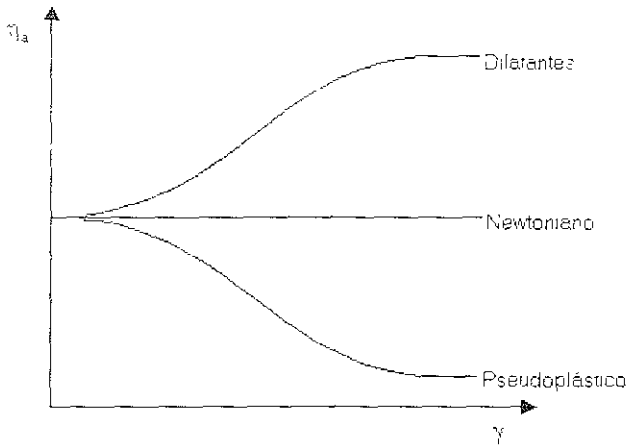


Figura 2.1. Variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de corte.

N. P. Stuber,<sup>1</sup> menciona que las propiedades viscoelásticas de los polímeros en solución a concentraciones moderadas, están definidas en el siguiente intervalo:  $1 < c[\eta] < 10$ , el cual no ha sido bien entendido en términos de la teoría fundamental. El parámetro  $c[\eta]$  es establecido como una aproximación de un parámetro reducido para una viscosidad de corte cero ( $\eta_0$ ). Para entender lo anterior, podemos decir que, la aproximación de la viscosidad para un valor constante a una baja rapidez de corte será:  $\eta_0$ .

Debido a que la rapidez de corte se incrementa, la viscosidad comienza de  $\eta_0$  en la mayoría de los casos, como una función de la disminución de la rapidez de corte. De esta manera una aproximación de la dependencia con la ley de potencia es:  $\eta = m|\dot{\gamma}|^{n-1}$ . En sistemas concentrados, el cambio en el comportamiento de  $\eta_0$  dentro de la ley de potencias toma lugar sobre amplios rangos de la rapidez de corte.

La rapidez de corte en un extrusor doble-husillo cubre un amplio rango, de tal forma que la ecuación de la viscosidad que se usará en el proceso de extrusión reactiva, debe combinar la



viscosidad de corte cero ( $\eta_0$ ) y la alta rapidez de corte, como dependientes de la ley de potencia

Así el modelo de Ellis combina ambos rangos de dependencia de la rapidez de corte como sigue.

$$\eta = \left[ \frac{\eta_0}{1 + m \cdot \left( \dot{\gamma} \right)^{n-1}} \right] \dots \dots \dots 2.3)$$

La constante de la ley de potencias ( $n$ ) y la constante del modelo de Ellis ( $m$ ), también dependen de la concentración de polímero, del peso molecular y de la temperatura. Cabe señalar que el modelo de Ellis puede usarse para modelar la dependencia que tiene la rapidez de corte de la viscosidad de la solución de PMMA/MMA.

Las propiedades reológicas del metacrilato de metilo (MMA) cambian dramáticamente de acuerdo a cómo este se polimeriza para formar el polimetacrilato de metilo (PMMA). Por ejemplo, a 150°C la viscosidad de corte cero del PMMA con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de 100,000 g/mol es diez órdenes de magnitud más grande que la correspondiente viscosidad del monómero (MMA). Aunque la conversión es un factor que afecta ampliamente la reología de la solución PMMA/MMA, el peso molecular promedio, la temperatura de la muestra, y la rapidez de corte son también variables importantes.

Entender las propiedades reológicas de las soluciones de PMMA/MMA es esencial para poder llevar a cabo polimerizaciones en masa de MMA o bien, para separar los residuos de MMA del PMMA.



## 2.5) Aplicaciones del PMMA.

Laminado	Extrusión y moldeo	Tubos, fibras, y varillas
Reemplazos de vidrio	Mangos y perillas	Instrumentos médicos
Mostradores, estantes	Tubos para luz	Tubos de luz
Señalamientos (carreteras, calles)	Láminas	Muebles de plástico
Cercas de plástico	Cubiertas de linternas	Lentes industriales
Vidrios de seguridad	Tableros de instrumentos	Partes eléctricas
Protecciones solares (vidrios)	Accesorios de iluminación	Mostradores
Tragaluces	Estantes	Accesorios de laboratorio
Cúpulas de aeropuertos	Distribuidores para telas	Lentes de aumento
Tablas para graficar planos	Indicadores de nivel	
Cubiertas para medidores	Cajones de refrigerador	
Espejos	Lámparas de alumbrado casero	
Muebles de plástico	Dispositivos médicos	
Artículos sanitarios	Dispositivos dentales	
Ventanas de aviones		
Deflectores contra insectos		

Tabla 2.2. Principales aplicaciones del Polimetacrilato de Metilo (PMMA)

---

## CAPITULO 3

### MODELO MATEMATICO Y SIMULACION

#### CONTENIDO:

- 3.1) Flujo en los elementos del husillo.
- 3.2) Modelo Reológico.
- 3.3) Modelo Cinético.
- 3.4) Modelo de Auto-aceleración.
- 3.5) Algoritmo de Cálculo.

En este capítulo, el propósito principal es presentar un modelo general, capaz de describir el flujo de un material polimérico a lo largo de un perfil real del husillo

Se presentan tres diferentes análisis matemáticos los cuales se explican de la siguiente forma. el primero consiste de una descripción local de las ecuaciones de flujo y ecuaciones geométricas de que consta un extrusor doble-husillo co-rotante, en el segundo se establecen las principales ecuaciones reológicas para dicho proceso, y por último se realiza la adaptación del modelo cinético para el MMA dentro del modelo del extrusor co-rotante

### 3.1) Flujo en los elementos del husillo.<sup>12</sup>

El flujo en los elementos del husillo ya sean derechos o izquierdos, son tratados de manera clásica en una o dos dimensiones (1D o 2D), usando el "modelo groove", en el cual los canales del husillo son llevados a un plano, con un barril deslizando por encima. En nuestro caso, usamos coordenadas cilíndricas en las cuales consideramos que la sección del canal es perpendicular a las filetas del husillo

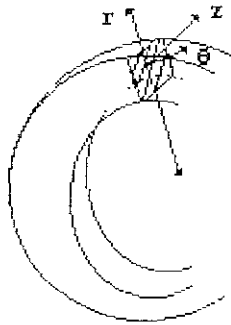


Figura 3.1. Configuración de un elemento del husillo (cámara en forma de "C") y sistema de coordenadas cilíndricas.

Nuestro punto de atención se fija en el flujo principal a lo largo del canal del husillo, esto es, en la dirección periférica  $\theta$ . La ruta que sigue el flujo a lo largo de los canales de los husillos, dibuja una cámara en forma de "ocho", y está compuesta por flujos sucesivos a lo

largo de la cámara en forma de “C” y el flujo de paso en el área de intersección entre los husillos. De esta manera, es necesario desarrollar relaciones de presión-velocidad de flujo, para estos dos tipos de flujo. En una aproximación simplificada 1D, la sección del canal es considerada como rectangular, con un ancho ( $W$ ) constante. Hasta este punto podemos asumir que tenemos un flujo Newtoniano e isotérmico, lo cual significa que al usar estas condiciones debemos desarrollar ecuaciones para un flujo Newtoniano, pero con una viscosidad específica ( $\eta$ ) la cual puede ser definida para cada cámara en forma de “C” ó para cada área de intersección, como una función de los valores locales de la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ), y del valor de la temperatura. Usando esta suposición, la velocidad de flujo volumétrico longitudinal ( $Q_c$ ) a lo largo de cada cámara en “C”, puede ser escrita de la siguiente manera

$$Q_c = A_1 \Omega - \frac{A_2}{\eta'} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta \theta_c} \dots \dots \dots 3.1)$$

$A_1$  y  $A_2$  se calculan como:

$$A_1 = FdW \operatorname{Re} \left[ 1 - \frac{Ri^2}{Re^2 - Ri^2} \ln \left( \frac{Re}{Ri} \right)^2 \right] \frac{Re}{2} \cos \phi \dots \dots \dots 3.2)$$

$$A_2 = \frac{FpW}{8} (Re^2 - Ri^2) \left[ 1 - \left( \frac{2Ri \operatorname{Re}}{Re^2 - Ri^2} \ln \frac{Re}{Ri} \right)^2 \right] \dots \dots \dots 3.3)$$

donde:

$Ri$  y  $Re$  . radios interno y externo respectivamente, del canal del husillo.

$\phi$  : ángulo de avance (pitch) del husillo.

$\Omega$  : velocidad de rotación de los husillos.

$W$  . ancho del canal del husillo.

$\eta'$  : viscosidad (por etapa).

$\Delta P_c$  . cambio de presión a lo largo de cada cámara en “C”



Por otro lado, tenemos que la longitud de cada cámara en "C" está definida por un ángulo  $\Delta\theta_c$ , el cual se calcula como:

$$\Delta\theta_c = 2\pi - 2\psi \dots \dots \dots 3.4)$$

Cabe señalar que la ecuación (3.1) puede ser extendida a fluidos no-Newtonianos, asumiendo que la viscosidad ( $\eta$ ) es una función de la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) en la cámara en forma de "C"

En lo referente al área de intersección entre los husillos, tanto la geometría como la cinemática son muy complejas, por lo que haciendo una aproximación simplificada consideramos a esta zona con una restricción local en la cual solamente se supone un flujo por presión. Por lo tanto, la ecuación que describe la velocidad de flujo volumétrico para esta zona, es la siguiente:

$$Q_c = \frac{A_3}{\eta'} \frac{\Delta P}{\Delta \theta^*} \dots \dots \dots 3.5)$$

$A_3$  queda expresada como,

$$A_3 = \frac{FpW^*}{8} (Re^2 - Ri^2) \left[ 1 - \left( \frac{2RlRe}{Re^2 - Ri^2} \ln \frac{Re}{Rl} \right)^2 \right] \dots \dots \dots 3.6)$$

El área de intersección de la cámara en forma de "C", queda definida por un ángulo  $\Delta\theta^*$ , mediante la expresión:

$$\Delta\theta^* = 2\psi \dots \dots \dots 3.7)$$

El ancho de esta área ( $W^*$ ) es entonces definido por la expresión:



$$W^* = W - \alpha \text{Re} \sin \phi. \dots \dots \dots 3.8)$$

donde  $\alpha$  es el ángulo de la fileta, calculado como:

$$\alpha = \frac{\pi}{m} - 2\psi. \dots \dots \dots 3.9)$$

m es el número de filetas del husillo y  $\psi$  es el ángulo de intersección, definido por Booy,<sup>13</sup> como.

$$\cos \psi = \frac{C_i}{2\text{Re}} \dots \dots \dots 3.10)$$

Las expresiones para el cálculo de la velocidad de flujo volumétrico, tanto para cada cámara en "C", como para la zona de intersección, consideran al término de los factores de corrección de forma Fd y Fp los cuales son usados para explicar la geometría real del canal del husillo James L. White,<sup>8</sup> establece las expresiones generales para dichos factores de forma de la siguiente manera:

$$Fd = \frac{16W}{\pi^3 H} \sum_{n=1.3.5}^{\infty} \frac{1}{n^5} \tanh \frac{n\pi H}{2W} \dots \dots \dots 3.11)$$

$$Fp = 1 - \frac{192}{\pi^5 W} \sum_{n=1.3.5}^{\infty} \frac{1}{n^5} \tanh \frac{n\pi H}{2W} \dots \dots \dots 3.12)$$



$F_d$  y  $F_p$  son graficados en la figura 3.2 como una función de  $H/W$ . Si la relación  $H/W$  es más pequeña que 0.6, podemos tener una buena aproximación para ambos factores de forma, mediante las siguientes expresiones:

$$F_d = 1 - 0.571 \frac{H}{W} \dots \dots \dots 3.13)$$

$$F_p = 1 - 0.625 \frac{H}{W} \dots \dots \dots 3.14)$$

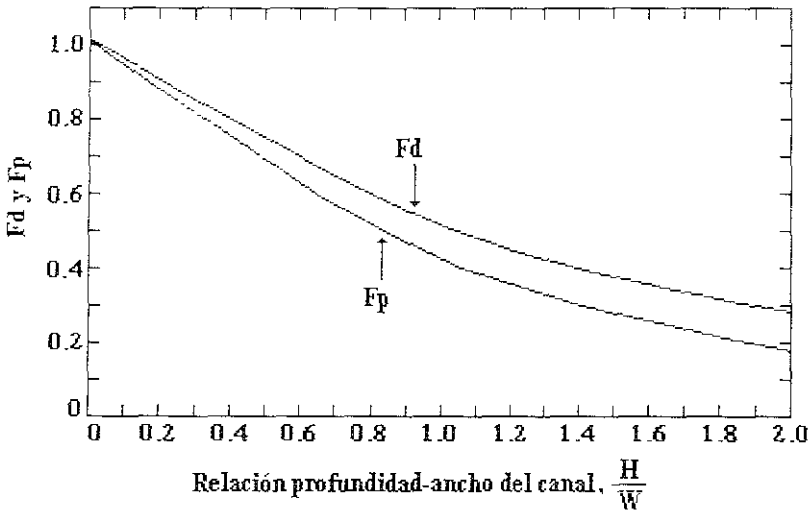


Figura 3.2. Factores de forma  $F_d$  y  $F_p$  de las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.6)

Para muchos husillos  $H/W$  está entre 0.03 y 0.01. Esto hace que  $F_d$  y  $F_p$  se encuentren dentro de un intervalo de 0.94 a 0.98.





### 3.2) Modelo Reológico.

En el capítulo anterior, se explicó la importancia del estudio reológico ya que ayuda a la selección correcta del equipo de procesamiento. En este caso en particular, la reología permite conjuntar todas las variables del proceso de extrusión y traducirlas en la viscosidad del compuesto.

Para tal efecto, la ecuación que utilizamos para el cálculo de la viscosidad por etapa, es la siguiente:

$$\eta^i = \frac{\eta_0}{1 + m\dot{\gamma}^{1-n}} \quad \dots \dots \dots \quad (3.15)$$

donde:

$\eta^i$  = viscosidad en la etapa (i).

$\eta_0$  = viscosidad de corte cero.

m = constante del modelo de Ellis

n = constante de la ley de potencia

$\dot{\gamma}$  = rapidez de corte.

Dicha ecuación es conocida como ecuación del modelo Ellis (Ley de Potencias), en la cual se involucra la dependencia que tiene la rapidez de corte, de la viscosidad.

B Vergnes, G. Della Valle y L. Delamare, proponen un modelo para el cálculo de la rapidez de corte para un extrusor co-rotante <sup>12</sup>. La expresión matemática que involucra dicho modelo nos dice que la rapidez de corte es evaluada tomando en cuenta flujos tanto en la dirección longitudinal ( $\theta$ ), como en la dirección transversal (z). Si suponemos que el componente de la velocidad radial u (de la ecuación de velocidad) no contribuye y que los componentes v y w (en las direcciones  $\theta$  y z respectivamente) son función de la posición radial r, la rapidez de corte queda expresada como:



$$\gamma = \frac{2}{Re^2 - Ri^2} \int_{Ri}^{Re} \left[ \left( \frac{dv}{dr} - \frac{v}{r} \right)^2 + \left( \frac{dw}{dr} \right)^2 \right]^{1/2} dr \dots \dots \dots 3.16)$$

J. Tayeb, B Vergnes y G Della Valle, analizan las expresiones que permiten evaluar las diferenciales (dv/dr y dw/dr), de la ecuación (3.16) para la rapidez de corte.<sup>13</sup> Las expresiones propuestas son las siguientes

Para el componente en la dirección longitudinal (v)

$$v(r) = \frac{1}{2\eta'} \frac{\Delta P}{\Delta \theta} \left[ r^2 \left( \frac{Re^2 \ln\left(\frac{r}{Re}\right) - Ri^2 \ln\left(\frac{r}{Ri}\right)}{Re^2 - Ri^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{Re^2 Ri^2}{Re^2 - Ri^2} \ln\left(\frac{Re}{Ri}\right) \right] + Ve \frac{Re}{r} \frac{r^2 - Ri^2}{Re^2 - Ri^2} \dots \dots \dots 3.17)$$

$$v(Re) = Ve = \Omega Re \cos \phi \dots \dots \dots 3.18)$$

Para el componente en la dirección transversal (w)

$$w(r) = \frac{1}{4\eta'} \frac{\Delta P}{\Delta z} \left[ r^2 \left( \frac{Re^2 \ln\left(\frac{r}{Ri}\right) - Ri^2 \ln\left(\frac{r}{Re}\right)}{\ln\left(\frac{Re}{Ri}\right)} \right) \right] + We \frac{\ln\left(\frac{r}{Ri}\right)}{\ln\left(\frac{Re}{Ri}\right)} \dots \dots \dots 3.19)$$

$$w(Re) = We = \Omega Re \sin \phi \dots \dots \dots 3.20)$$



donde:

$V_e$ : componente de velocidad del barril, en la dirección longitudinal

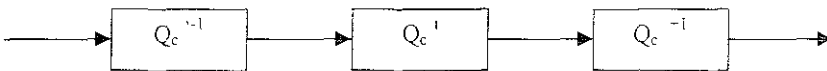
$W_e$ : componente de velocidad del barril, en la dirección transversal.

$\Delta P/\Delta\theta$ ,  $\Delta P/\Delta z$ : gradientes de presión en las direcciones axial y tangencial, respectivamente.

$R_i$  y  $R_e$ : radios interno y externo respectivamente, del canal del husillo.

### 3.3) Modelo cinético.

De la misma forma que en el modelo reológico, en el capítulo anterior se hace un análisis de la cinética del MMA. la cual envuelve una serie de ecuaciones quedando expresadas en términos de los momentos de las cadenas poliméricas vivas y muertas. A partir de dicho análisis, se desarrolla un balance de materia que permite llegar al planteamiento final de las ecuaciones cinéticas. Un esquema general del balance de materia es el siguiente:



A partir del esquema anterior tenemos.

$$\frac{dV^i X^i}{dt} = Qc^{i-1} X^{i-1} - Qc^i X^i + V^i (Rate)^i \dots \dots \dots 3.21)$$

Igualando a cero la expresión (3.21) por tratarse de un proceso continuo y despejando  $Qc^i$  y  $X^i$  (para la etapa  $i$ ), tenemos:

$$Qc^i X^i = Qc^{i-1} X^{i-1} + V^i (Rate)^i \dots \dots \dots 3.22)$$



Si la ecuación (3.22) la dividimos entre el flujo ( $Qc$ ), tenemos

$$X^i = X^{i-1} + \frac{V^i}{Qc^i} (Rate)^i \dots \dots \dots 3.23)$$

donde.

$X^i$  = cualquier componente.

Sabiendo que la relación ( $V/Q$ ) es igual al tiempo de residencia ( $ts$ ), entonces la ecuacion (3.23) puede expresarse como:

$$X^i = X^{i-1} + ts (Rate)^i \dots \dots \dots 3.24)$$

La ecuación (3.24) representa la expresión final a partir de la cual se plantearon las ecuaciones cinéticas, como sigue:

1) Iniciador

$$I^i = \frac{I^{i-1}}{1 + ts \cdot kd} \dots \dots \dots 3.25)$$

2) Monómero.

$$m^i = \frac{m^{i-1}}{1 + ts \cdot kp \cdot \lambda_0} \dots \dots \dots 3.26)$$

3) Momento cero de polímero vivo.

$$\lambda_0 = \lambda_0^{i-1} + 2fkcd \cdot I^i \cdot ts - (\lambda_0)^2 kt \cdot ts \dots \dots \dots 3.27)$$



4) Momento uno de polímero vivo

$$\lambda_1' = \frac{\lambda_1^0 + ts(2fk_d \cdot I' + kpMo \cdot m' \lambda_0^0)}{1 + ts \cdot kt \lambda_1} \dots \dots \dots 3.28)$$

5) Momento dos de polímero vivo

$$\lambda_2' = \frac{\lambda_2^0 + ts(2fk_d \cdot I' + 2kpMo \cdot m' \lambda_1 + kpMo \cdot m' \lambda_0^0)}{1 - ts \cdot kt \lambda_0} \dots \dots \dots 3.29)$$

6) Momento cero de polímero inactivo o muerto

$$\mu_0' = \mu_0^{i-1} + ts \cdot kt(\lambda_0^0) \dots \dots \dots 3.30)$$

7) Momento uno de polímero inactivo o muerto

$$\mu_1' = \mu_1^{i-1} + ts \cdot kt \cdot \lambda_0^0 \lambda_1 \dots \dots \dots 3.31)$$

8) Momento dos de polímero inactivo o muerto.

$$\mu_2' = \mu_2^{i-1} + ts \cdot kt \lambda_0^0 \lambda_2 \dots \dots \dots 3.32)$$



Una vez que se han calculado los momentos de las cadenas de polímero vivo y muerto, se procede al cálculo de los tamaños de cadena ( $P_n$  y  $P_w$ ), así como de la polidispersidad ( $Z$ ), mediante las ecuaciones siguientes:

$$P_n = \frac{(\lambda_2 - \mu'_1)}{(\lambda_2 + \mu'_0)} \dots \dots \dots 3.33)$$

$$P_w = \frac{(\lambda_2 + \mu'_2)}{(\lambda_2 - \mu'_1)} \dots \dots \dots 3.34)$$

$$Z = \frac{P_w}{P_n} \dots \dots \dots 3.35)$$

**3.4) Modelo de Auto-Aceleración.**

Vivaldo-Lima y colaboradores, propusieron un modelo de auto-aceleración el cual es capaz de generar predicciones más precisas y realistas para el peso molecular promedio a altas conversiones <sup>12</sup>. Este modelo se aplica principalmente al cálculo de la constante cinética de terminación ( $k_t$ ), para lo cual toma en cuenta el efecto de la conversión, la relación de tamaños de cadena ( $P_n$  y  $P_w$ ), el volumen libre en el equilibrio, así como también los volúmenes de monómero y polímero a lo largo de la reacción, sobre la reacción de terminación

Las ecuaciones que se proponen son las siguientes:

$$V_f = 0.025 + \alpha_m (T - T_{gm})^* (V_m/V_T) + \alpha_p (T - T_{gp})^* (V_p/V^-) \dots \dots 3.36)$$

$$K_{tn} = K_{t0} \times \exp(-A^*(1/V_f - 1/V_{f0})) \dots \dots \dots 3.37)$$

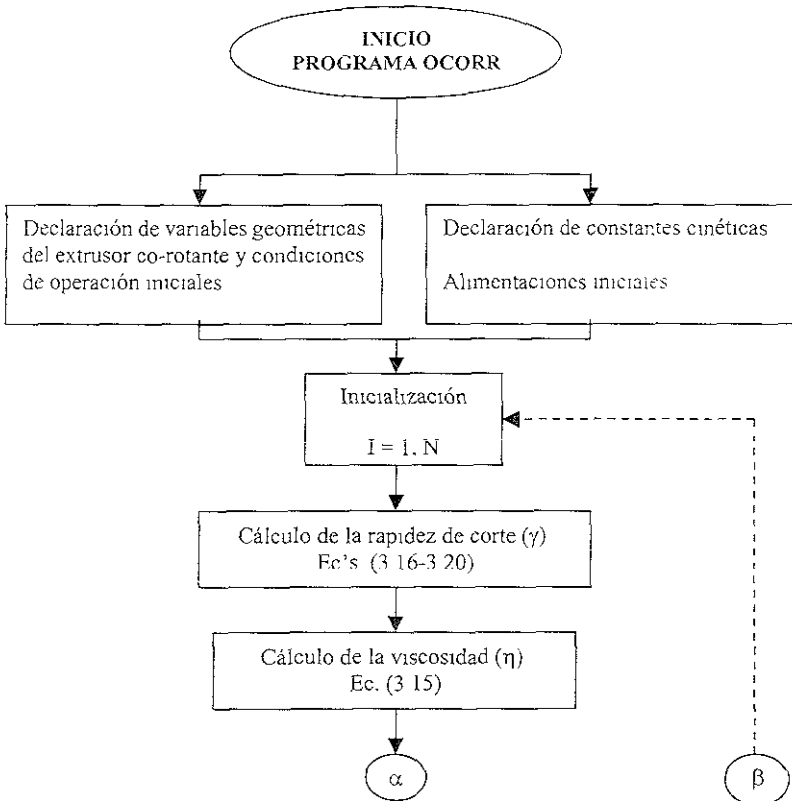




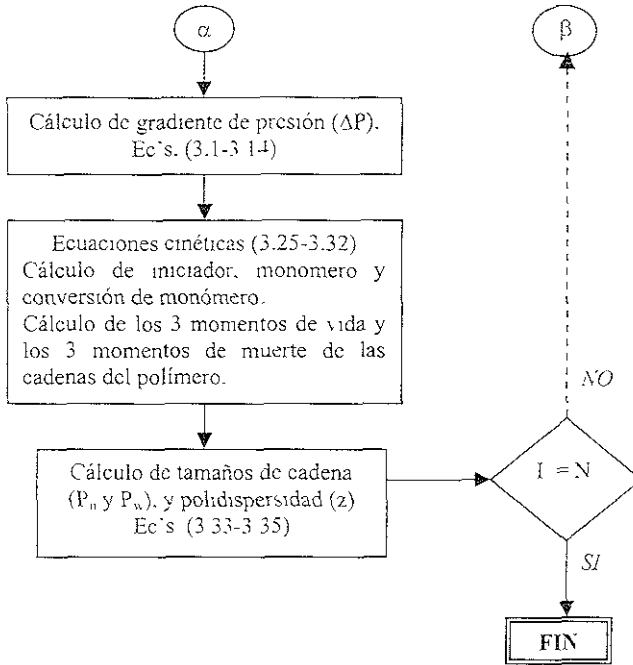
### 3.5) Algoritmo de Cálculo.

El modelo de simulación propuesto para el proceso de extrusión reactiva tiene como finalidad principal, el proporcionar las mejores condiciones de operación para el procesamiento del MMA. Dicho modelo cuenta con una opción por medio de la cual se pueden proporcionar datos de la geometría del extrusor doble-husillo co-rotante, condiciones de operación (velocidad de flujo volumétrico, presión inicial, temperatura, y velocidad de rotación de los husillos), así como también de los diferentes parámetros cinéticos y reológicos (rapidez de corte inicial, viscosidad inicial, y constantes cinéticas)

El algoritmo general que describe la secuencia de cálculo para dicho modelo, es el siguiente







---

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

#### CONTENIDO:

- 4.1) Efecto de la temperatura en las propiedades del material.
- 4.2) Efecto de la temperatura en las variables de proceso.
- 4.3) Efecto de la velocidad de rotación de los husillos (rpm) en las variables de proceso
- 4.4) Importancia del Modelo de Auto-aceleración para una predicción más adecuada de las propiedades del material.

En este capítulo, se muestran los resultados de la simulación, enfatizando el efecto de las variables de proceso sobre las propiedades del material. Cabe señalar que el extrusor modelado cuenta con una longitud del husillo de 0.871m, razón por la cual se cuenta con aproximadamente 62 etapas. Esto se obtiene a partir de la relación entre la longitud (L) y el pitch (B) de la siguiente manera:

Por cada avance (pitch) hay una cámara y una zona de intersección, por lo tanto

$$\left. \begin{array}{l} L=0.871\text{m} \\ B=0.028\text{m} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0.871/0.028 = 31.1 \text{ cámaras} \\ \text{y } 31.1 \text{ zonas de intersección, (62 etapas)} \end{array}$$

#### 4.1) Efecto de la temperatura en las propiedades del material.

Es importante señalar que se cuenta con un programa válido para el caso isotérmico y con una configuración fija de los husillos. Con esas condiciones se obtienen altos pesos moleculares, y altas presiones y viscosidades.

La temperatura es uno de los principales parámetros de operación en el proceso de extrusión. Debido a ello un cambio en la temperatura de trabajo puede provocar que la rapidez de reacción cambie, ya sea acelerándose o retardándose, dependiendo del signo del cambio de temperatura. Por lo tanto, la conversión se verá afectada, y con ello las principales variables que determinan el comportamiento del material (peso molecular y su distribución).

El programa cuenta además con una opción para poder escoger 3 iniciadores distintos, los cuales son:

- 1) Lupersol 130 (2,5-dimetil-2,5-di-peróxido de terbutil-hexano)
- 2) DTBP (peróxido de di-terbutilo)
- 3) Lupersol 101 (2,5-dimetil-2,5-di-peróxido de terbutil-hexano)



Dichos iniciadores son los mismos que consideró N. P. Stuber en su modelamiento de un extrusor contra-rotatorio para metacrilato de metilo<sup>1</sup> En dicho trabajo se usó una temperatura de 150°C De acuerdo a esto se decidió realizar una comparación a distintas temperaturas (100, 120 y 150°C) entre los 3 iniciadores antes mencionados, con la finalidad de establecer cuál iniciador se comporta mejor y arroja buenos resultados en cuanto a presión, viscosidad y peso molecular principalmente, además de poder determinar la temperatura de trabajo más adecuada para el proceso.

A continuación se muestran las gráficas comparativas para los 3 iniciadores (figuras 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente), a las temperaturas de trabajo establecidas e indicadas en cada gráfica

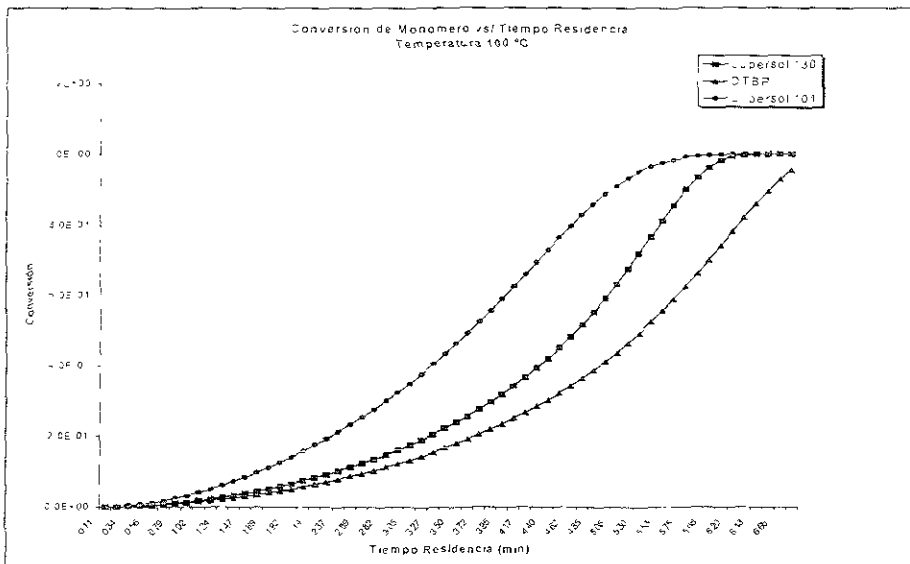


Figura 4.1 Variación de la conversión con respecto al tiempo de residencia a una temperatura de 100°C, para tres iniciadores distintos.



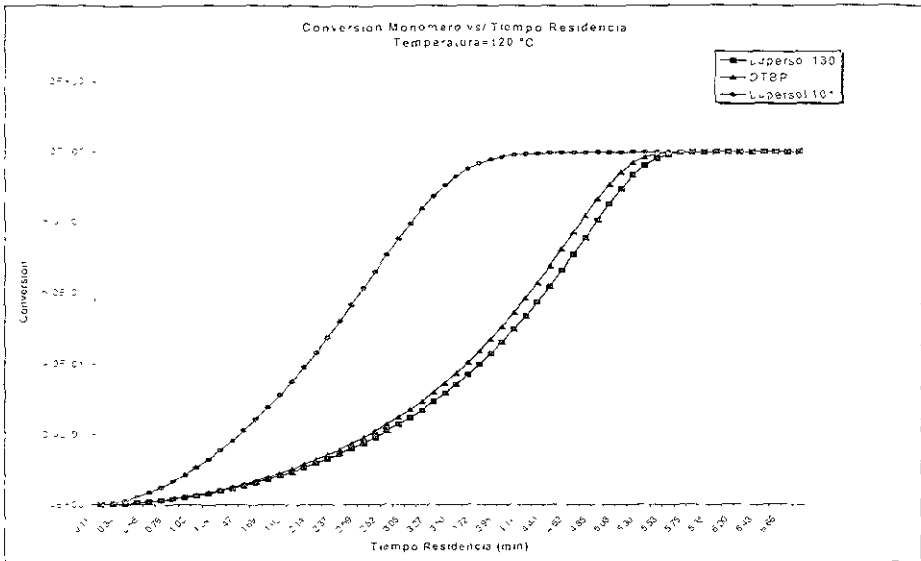


Figura 4.2 Variación de la conversión con respecto al tiempo de residencia a una temperatura de 120°C. para tres iniciadores distintos.

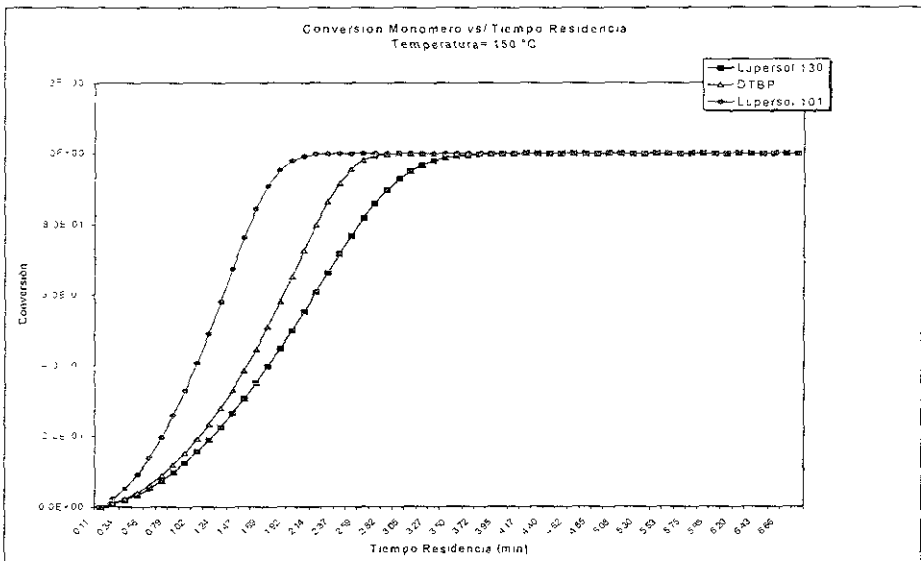


Figura 4.3 Variación de la conversión con respecto al tiempo de residencia a una temperatura de 150°C. para tres iniciadores distintos.



En las figuras anteriores (4.1, 4.2 y 4.3) podemos observar el comportamiento de la conversión con respecto a la temperatura y al tipo de iniciador. Conforme la temperatura aumenta se llega casi al final de la conversión (alrededor del 98%) de manera más rápida, debido a que se tiene una mayor rapidez de reacción. Es decir, la polimerización del material se acelera a mayores temperaturas. Al llegar más rápido al final de la conversión, las propiedades del material cambian de forma significativa.

Las gráficas posteriores ejemplifican lo antes mencionado en forma más clara, pudiéndose observar una disminución en el tamaño alcanzado por las cadenas de polímero y, por lo tanto, en el peso molecular. El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), se ve afectado significativamente por efecto de la temperatura. El efecto de auto-acceleración incrementa el peso molecular cuando la rapidez de terminación es lenta y, por lo tanto, las cadenas de polímero continúan creciendo hasta antes de llegar al término de la polimerización. Esta es una de las razones por las cuales a bajas temperaturas se tienen pesos moleculares finales demasiado altos. La otra razón está relacionada con las energías de activación de las reacciones de propagación (crecimiento) y terminación, y sobretodo la relación de esta última con la energía de activación del iniciador.

Temperatura (°C)	Lupersol 130 (g/mol)	DTBP (g/mol)	Lupersol 101 (g/mol)
100	2,049,893	693,402	163,927
120	245,064	123,449	267,698
150	220,773	122,955	317,560

Tabla 4.1 Dependencia del peso molecular promedio  $M_w$  (g/mol) con respecto a la temperatura, a una conversión del 98% aproximadamente.

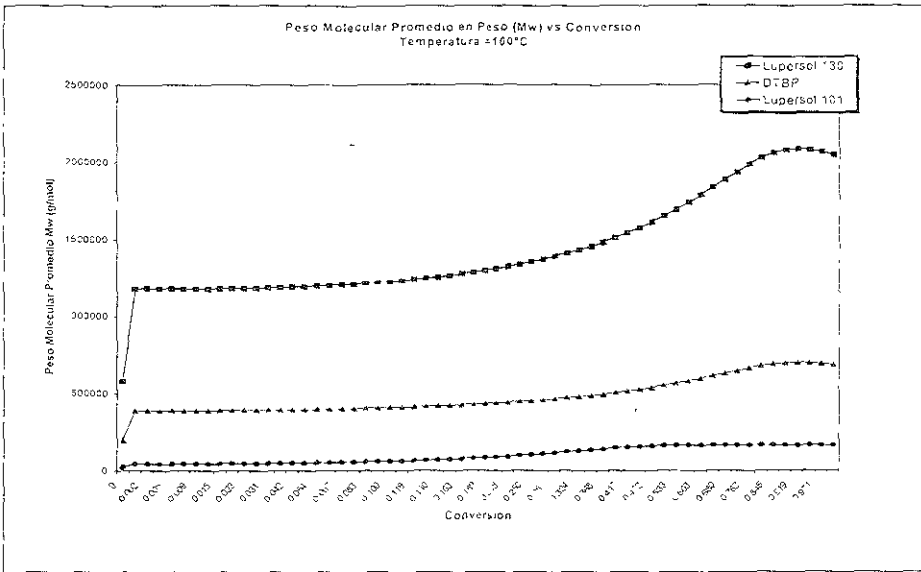


Figura 4.4 Variación del peso molecular promedio Mw a una temperatura de 100°C. para tres iniciadores distintos.

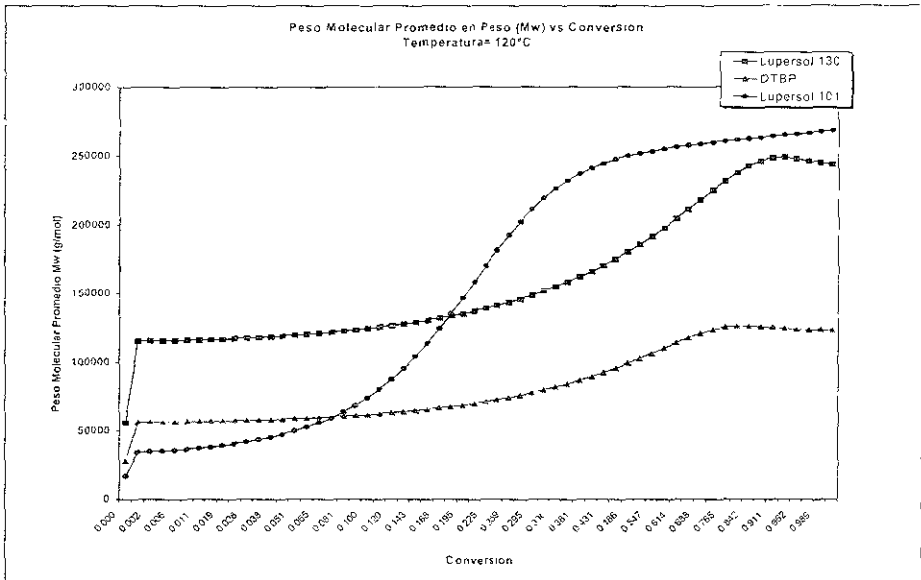


Figura 4.5 Variación del peso molecular promedio Mw a una temperatura de 120°C. para tres iniciadores distintos.



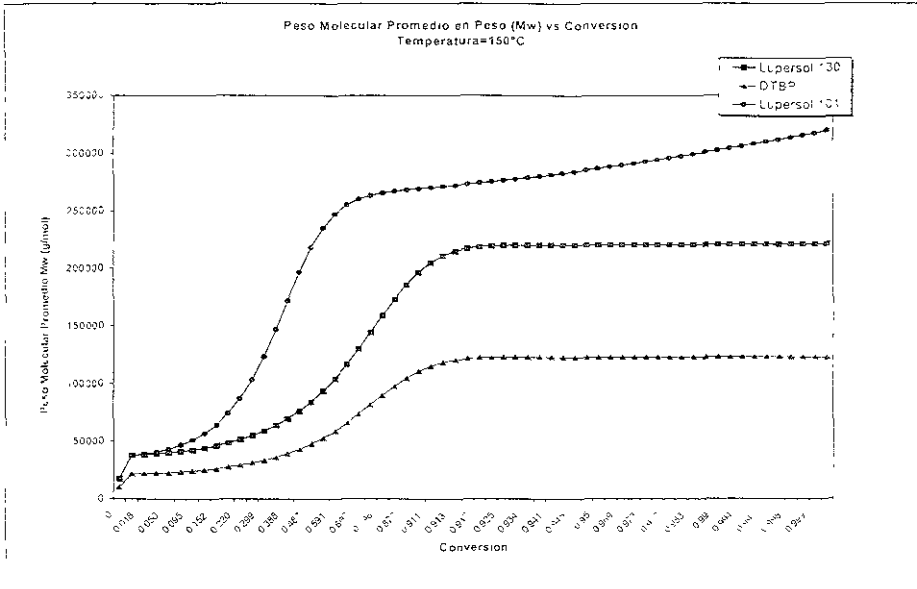


Figura 4.6 Variación del peso molecular promedio Mw a una temperatura de 150°C. para tres iniciadores distintos.

En lo que respecta al peso molecular número promedio ( $M_n$ ), este nos representa el número de unidades promedio incorporadas dentro del polímero y se relaciona directamente con la conversión en cualquier cámara del husillo en el extrusor. Su dependencia con la temperatura puede considerarse de manera muy similar a la del peso molecular promedio Mw, ya que al incrementarse ésta, la reacción es más rápida y, por lo tanto, el tamaño de cadena es menor. Por otro lado, con respecto a la polidispersidad del polímero, los datos obtenidos muestran, como se esperaba, un incremento en la dispersión de las cadenas poliméricas a medida que la temperatura aumenta. Para el Lupersol 130 la polidispersidad va de 2.18 a 3.62, en el caso del DTBP tenemos un intervalo de 2.18 a 2.89 y, para el Lupersol 101 una polidispersidad que va de 2.95 a 3.47. Cabe mencionar que estos datos fueron obtenidos en un intervalo de temperatura de 100 a 150°C.



Temperatura (°C)	Lupersol 130 (g/mol)	DTBP (g/mol)	Lupersol 101 (g/mol)
100	940,067	319,941	55,615
120	107,534	50,957	56,054
150	58,098	32,893	58,925

Tabla 4.2 Dependencia del peso molecular promedio  $M_n$  (g/mol) con respecto a la temperatura, a una conversión del 98% aproximadamente.

A continuación se muestran las gráficas comparativas para el peso molecular número promedio ( $M_n$ ).

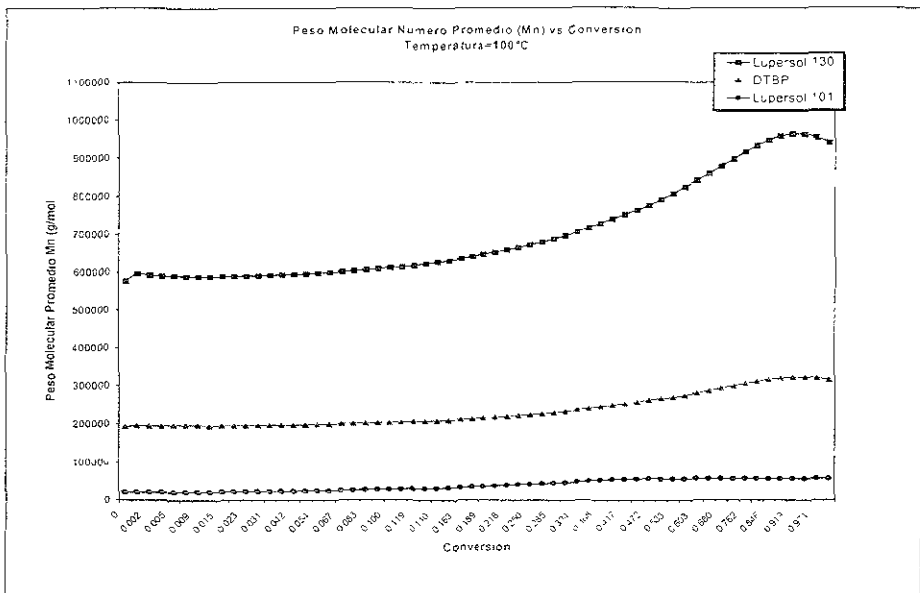


Figura 4.7 Variación del peso molecular promedio  $M_n$  a una temperatura de 100°C, para tres iniciadores distintos.



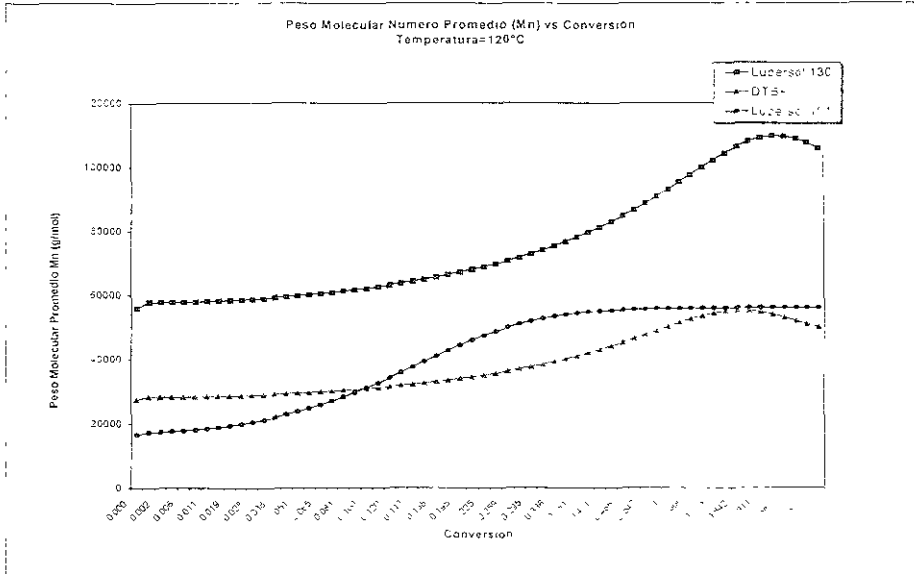


Figura 4.8 Variación del peso molecular promedio Mn a una temperatura de 120°C, para tres iniciadores distintos.

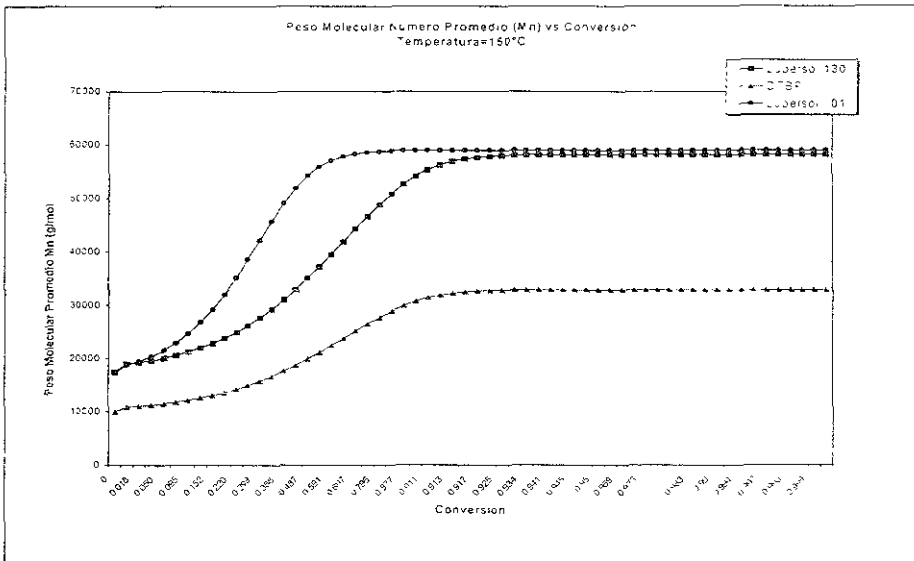


Figura 4.9 Variación del peso molecular promedio Mn a una temperatura de 150°C, para tres iniciadores distintos.



#### 4.2) Efecto de la temperatura en las variables de proceso.

En este caso nos referimos al comportamiento que tienen tanto la viscosidad como la presión durante el proceso, y el efecto que causa en estos el aumento de la temperatura

Como sabemos, el proceso de extrusión se divide en 3 zonas fundamentales, las cuales son zona de alimentación, zona de plastificación o fundido, y por último la zona de bombeo. En este caso, durante la etapa dos (zona de plastificación), a medida que la polimerización aumenta también aumentan tanto la viscosidad de la mezcla como la generación de alta presión. De esta forma se hace necesario, por ejemplo, un aumento en la temperatura de trabajo con el propósito de permitir la fluidez del material y evitar un atascamiento de los husillos.

En la tabla 4.3 se presentan datos de viscosidad y presión generados con el simulador para los tres iniciadores, a una conversión final de alrededor del 98%, y a las condiciones de temperatura propuestas, posteriormente se presentan las gráficas correspondientes.

Iniciador	Temperatura=100°C		Temperatura=120°C		Temperatura=150°C	
	Viscosidad (Pa.seg)	Presión (atm)	Viscosidad (Pa.seg)	Presión (atm)	Viscosidad (Pa.seg)	Presión (atm)
Lupersol 130	1,810,631.0	13052.2	105,932.6	763.6	4816.7	34.7
DTBP	788,047.6	5680.7	111,386.9	802.9	4036.0	29.1
Lupersol 101	1,321,233.0	9524.3	103,069.0	742.9	4981.3	32.9

Tabla 4.3 Variación de la viscosidad y la presión en función de la temperatura, a una conversión del 98%.



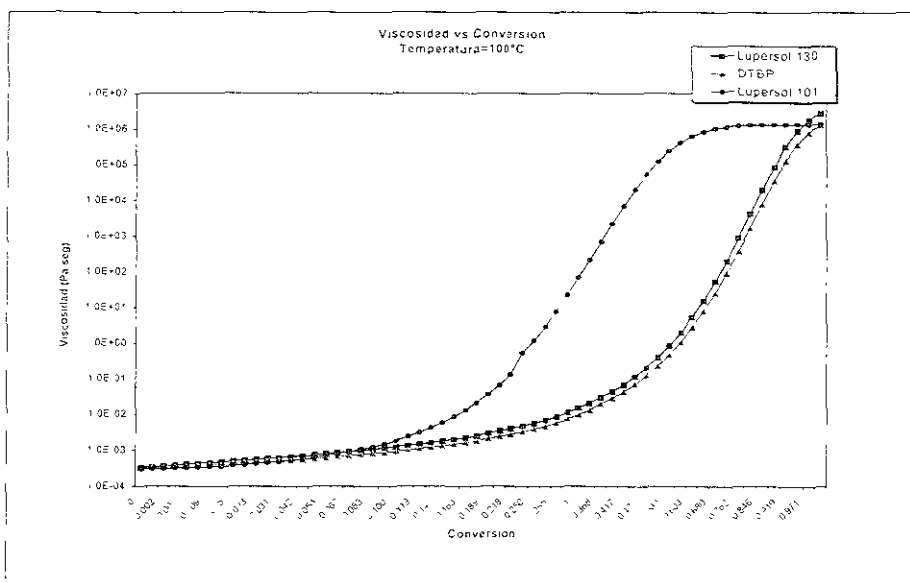


Figura 4.10 Variación de la viscosidad a una temperatura de 100°C, para tres diferentes iniciadores.

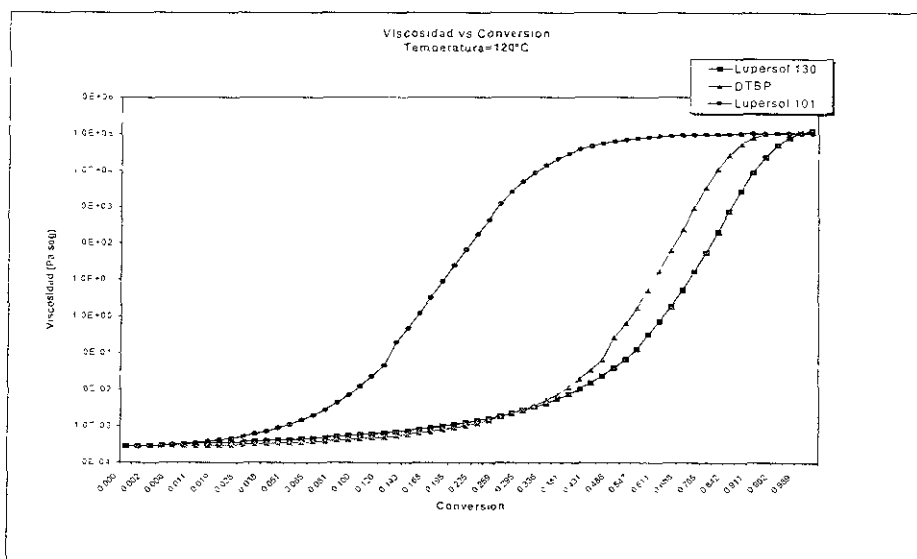


Figura 4.11 Variación de la viscosidad a una temperatura de 120°C, para tres diferentes iniciadores.



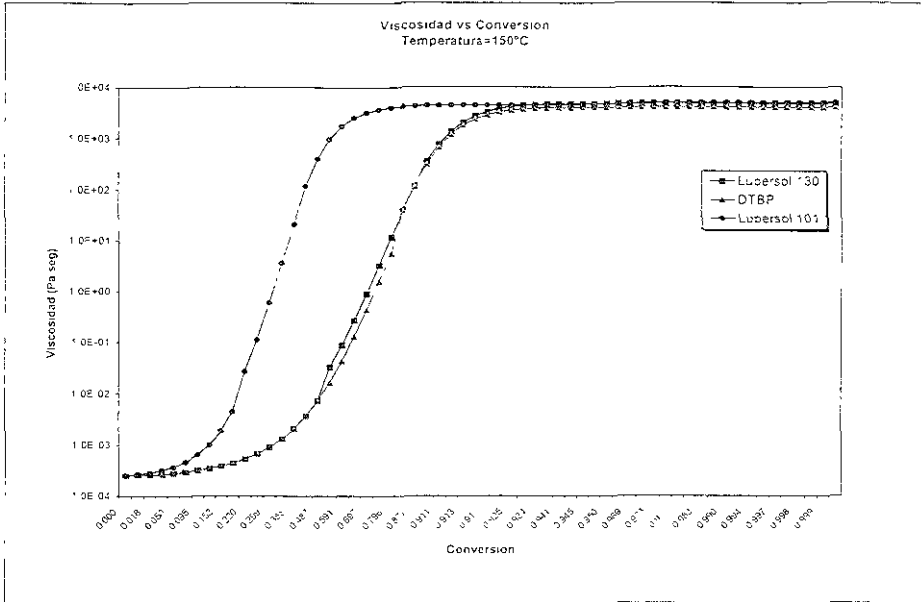


Figura 4.12 Variación de la viscosidad a una temperatura de 150°C, para tres diferentes iniciadores.

Refiriéndonos ahora a la presión, en el extrusor esta aumenta conforme nos acercamos a la zona de bombeo, ya que se tiene la restricción del dado. El material debe de estar lo menos viscoso posible para evitar que se acumule en las zonas cercanas al dado y tener, por lo tanto, altas presiones.

De esta manera, cuando se disminuye la viscosidad del material al aumentar la temperatura, disminuimos también la presión. Otra forma de hacerlo es disminuyendo la velocidad de rotación de los husillos lo cual se discutirá más adelante.

Las gráficas comparativas para el estudio de la presión, son presentadas a continuación:

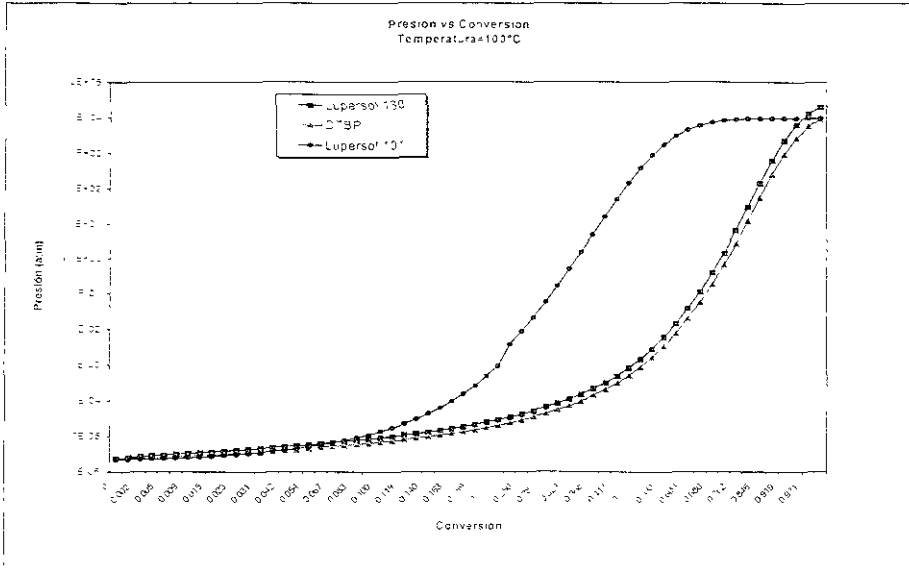


Figura 4.13 Variación de la presión a una temperatura de 100°C, para tres diferentes iniciadores.

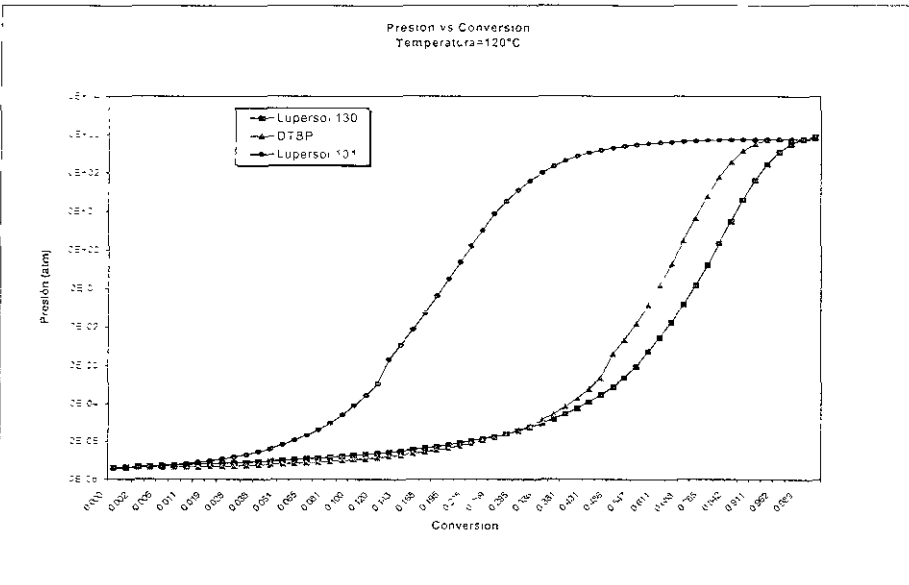


Figura 4.14 Variación de la presión a una temperatura de 120°C, para tres diferentes iniciadores.



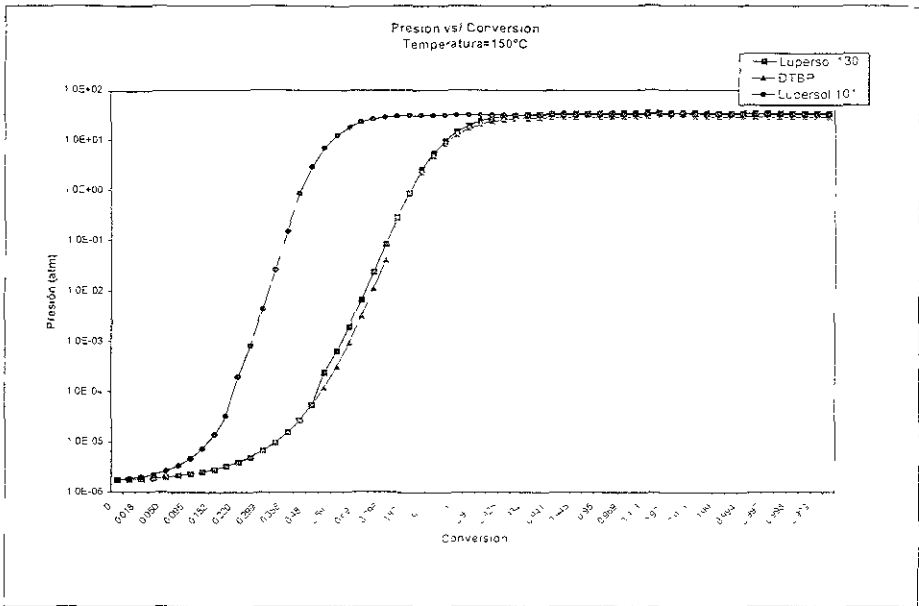


Figura 4.15 Variación de la presión a una temperatura de 150°C, para tres diferentes iniciadores.

Hasta aquí, lo que podemos establecer en base a la comparación hecha de los tres iniciadores utilizados es lo siguiente.

- En lo que respecta al peso molecular, el Lupersol 130 es el iniciador que trabaja mejor a altas temperaturas ya que se obtienen valores aceptables ( $M_w$  menor a 300,000 g/mol). Es seguramente por ello que Stuber<sup>1</sup> lo usa como primera opción cuando trabaja a una temperatura de 150°C. Sin embargo, como lo pudimos observar en las gráficas presentadas, este iniciador no es muy recomendable a temperaturas menores de 120°C. En lo que respecta al DTBP podemos decir que arroja buenos resultados a temperaturas mayores de 120°C, manteniendo siempre un rango de peso molecular por debajo de los 150,000 g/mol. Por último, para el Lupersol 101 se observa un buen comportamiento a bajas temperaturas (menores de 120°C) arrojando mejores resultados en comparación con los otros dos iniciadores ( $M_w$  menor a 170,000 g/mol) en ese rango de temperatura.



Lo anterior puede explicarse si nos referimos a la rapidez de disociación de los iniciadores. En contraste con el Lupersol 101, los otros dos iniciadores tienen un valor de la constante de disociación ( $k_d$ ) más bajo, por lo que a bajas temperaturas estos se disocian más lentamente. La variación de la constante de disociación con respecto a la temperatura se muestra en la figura 4.16 (figura tomada de Stuber :

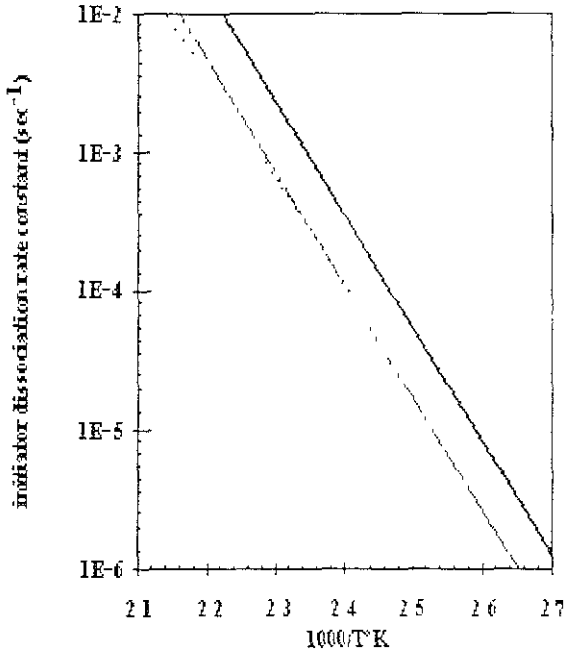


Figura 4.16 Dependencia de la constante de rapidez de disociación del iniciador con respecto a la temperatura. Lupersol 101 (—), DTBP (— · —) y Lupersol 130 (····).

Las ecuaciones de Arrhenius que utiliza Stuber<sup>1</sup> para el cálculo de la constante de rapidez de disociación ( $k_d$ ) para cada iniciador, son las siguientes

$$\text{Lupersol 101: } k_d(\text{s}^{-1}) = 3.97 \times 10^5 \exp[-15.93(\text{kcal/mol}) / R T(\text{K})]$$

$$\text{DTBP: } k_d(\text{s}^{-1}) = 1.74 \times 10^{14} \exp[-33.52(\text{kcal/mol}) / R T(\text{K})]$$

$$\text{Lupersol 130: } k_d(\text{s}^{-1}) = 9.76 \times 10^5 \exp[-36.89(\text{kcal/mol}) / R T(\text{K})]$$

La tabla 4.4 muestra algunos valores para la constante de rapidez de disociación ( $k_d$ ) para cada iniciador:





Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Lupersol 101 kd (s <sup>-1</sup> )	DTBP kd (s <sup>-1</sup> )	Lupersol 130 kd (s <sup>-1</sup> )
90	363.15	1.026E-4	1.164E-6	6.117E-7
95	368.15	1.384E-4	2.187E-6	1.224E-6
100	373.15	1.854E-4	4.042E-6	2.407E-6
105	378.15	2.462E-4	7.349E-6	4.648E-6
110	383.15	3.247E-4	1.315E-5	8.821E-6
115	388.15	4.252E-4	2.319E-5	1.646E-5
120	393.15	5.529E-4	4.031E-5	3.025E-5
125	398.15	7.143E-4	6.909E-5	5.474E-5
130	403.15	9.169E-4	1.168E-4	9.761E-5
135	408.15	1.170E-3	1.951E-4	1.716E-4
140	413.15	1.484E-3	3.217E-4	2.975E-4
145	418.15	1.871E-3	5.242E-4	5.092E-4
150	423.15	2.347E-3	8.445E-4	8.606E-4

Tabla 4.4 Variación de la constante de rapidez de disociación (kd) para tres iniciadores distintos.

A continuación se muestra la gráfica correspondiente

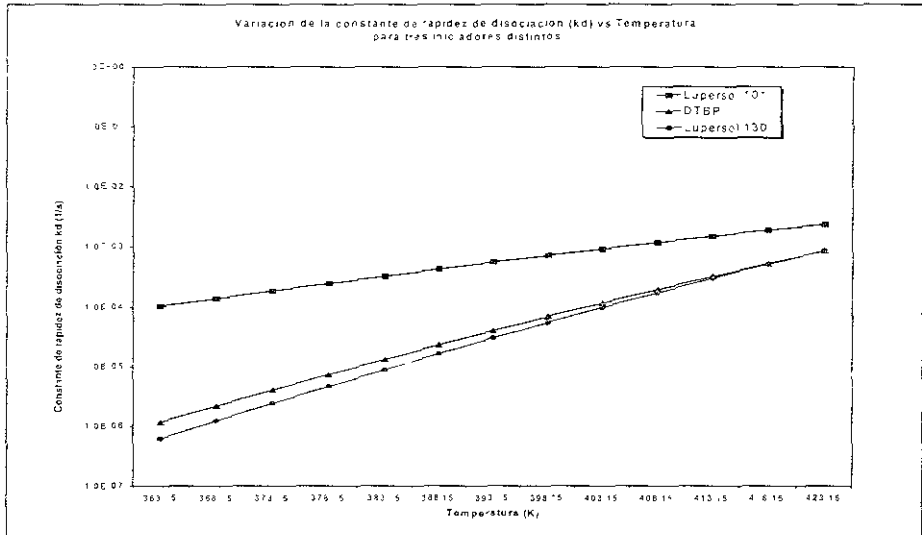


Figura 4.17 Variación de la constante de rapidez de disociación (kd) para tres iniciadores distintos.



Para ejemplificar mejor lo anterior, se presentan a continuación 3 gráficas de consumo de iniciador contra conversión (figuras 4.18, 4.19 y 4.20) en las que se aprecia el efecto de la temperatura.

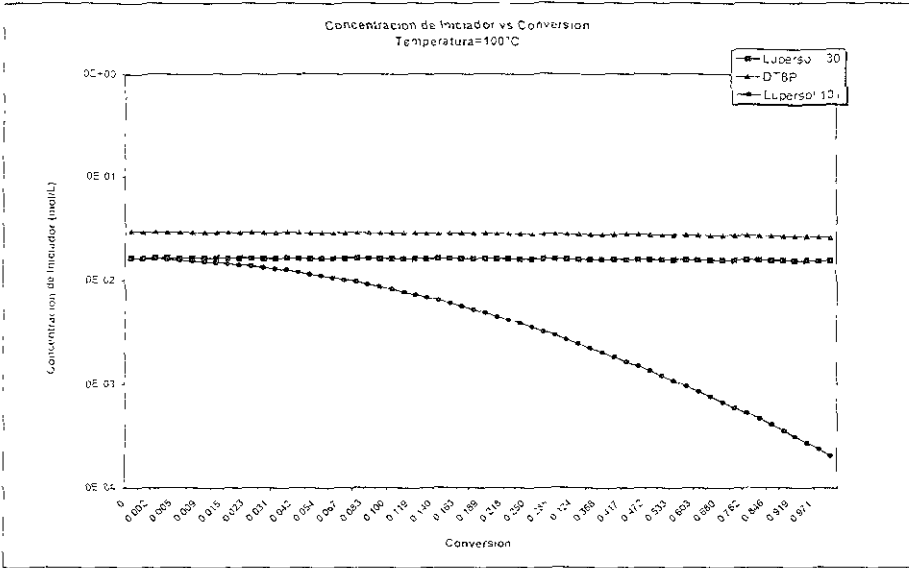


Figura 4.18 Rapidez de consumo de iniciador a una temperatura de 100°C.

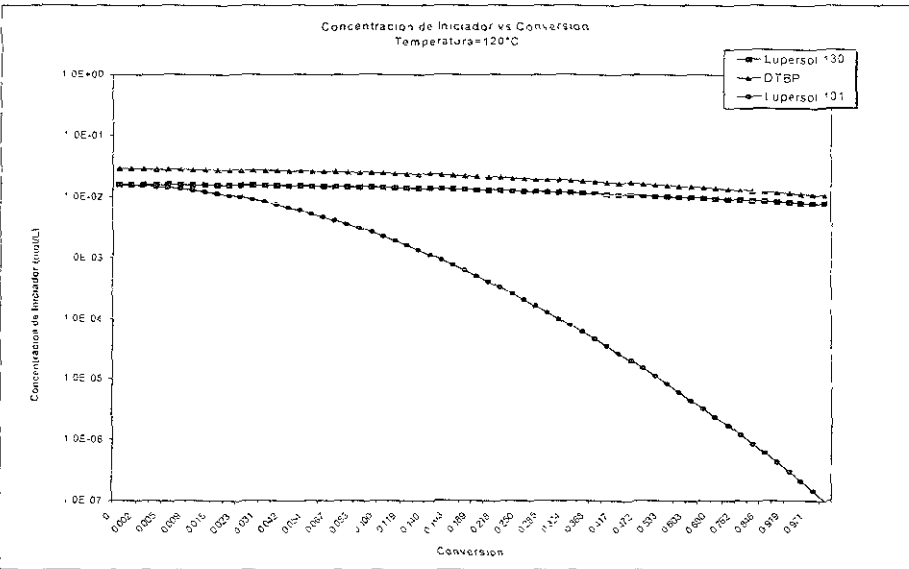


Figura 4.19 Rapidez de consumo de iniciador a una temperatura de 120°C.



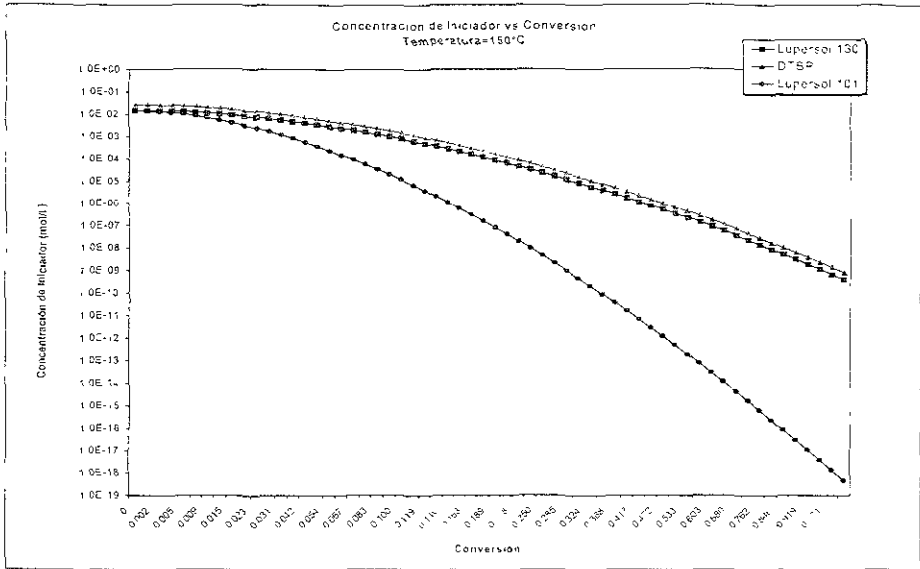


Figura 4.20 Rapidez de consumo de iniciador a una temperatura de 150°C.

Como podemos observar, el Lupersol 101 se consume más rápido conforme la temperatura aumenta, lo cual confirma que este iniciador posee un valor de  $k_d$  mayor, en comparación con el Lupersol 130 y el DTBP, los cuáles por su bajo valor de rapidez de disociación presentan una rapidez de consumo aceptable a altas temperaturas (120 a 150°C).

- Por otro lado en lo que respecta a presión y viscosidad, los tres iniciadores generan valores muy altos para ambas variables a bajas temperaturas (menores de 150°C), ya que como se había mencionado con anterioridad, un cambio en la temperatura afecta directamente la rapidez de reacción, es decir, a bajas temperaturas se obtiene mayor peso molecular y, por lo tanto, se tiene una mayor viscosidad, lo cual a su vez genera altas presiones. De acuerdo a todo lo anterior, el trabajar a 150°C proporciona buenos resultados, en lo que se refiere a pesos moleculares promedio ( $M_w$  y  $M_n$ ), así como en viscosidad y presión.



#### 4.3) Efecto de la velocidad de rotación de los husillos (rpm) en las variables de proceso.

Nos enfocaremos ahora a analizar otra forma de poder disminuir el valor de las variables de proceso, para lo cual escogeremos al Lupersol 130, ya que tanto en el trabajo de Stuber<sup>1</sup> como en este trabajo, proporciona un comportamiento más adecuado

La velocidad de rotación de los husillos es un parámetro importante en el proceso de extrusión ya que al aumentar ésta, el material es arrastrado con mayor velocidad hacia la boquilla. Otro factor importante se refiere a la disminución del tiempo de residencia del proceso, lo cual se refleja en menor pérdida de material y menores costos de operación. El efecto que tiene la velocidad de rotación en la generación de presión mostrado en la figura 4.21, se explica por el bajo arrastre obtenido a bajas velocidades, lo cual hace que la presión sea menor. Por el contrario, al aumentar la velocidad de rotación (rpm) será mayor el arrastre de material hacia la boquilla y, como resultado se obtendrá una mayor presión. En la figura 4.21 se observan las tendencias de la presión a diferentes velocidades de rotación (20, 30, 50, 60 y 80) lo cual ejemplifica mejor lo antes mencionado

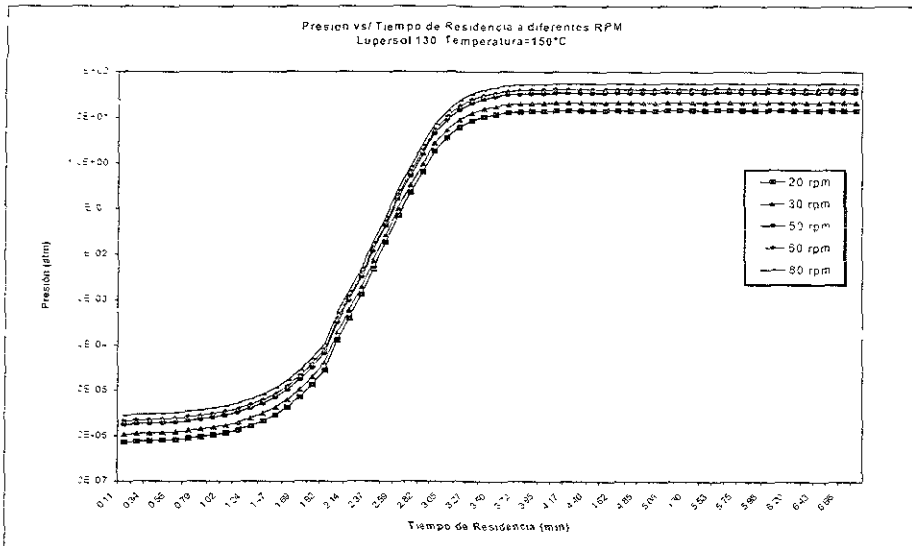


Figura 4.21 Efecto de la velocidad de rotación en la presión. Lupersol 130. Temperatura 150°C



En el caso de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de rotación, también aumenta la rapidez de corte, lo cual trae consigo que la viscosidad vaya disminuyendo. La rapidez de corte es proporcional al esfuerzo requerido para hacer que el material fluya, es decir, que pueda ser arrastrado hacia el dado en el caso del proceso de extrusión. La siguiente tabla muestra los valores de la rapidez de corte y viscosidad a diferentes velocidades de rotación, para una conversión del 98%.

Velocidad de Rotación (RPS)	Rapidez de corte (1/seg)	Viscosidad (Pa.seg)
120	1.66	4878.54
180	2.45	4866.59
300	4.04	4850.58
360	4.84	4844.61
480	6.43	4834.91

Tabla 4.5 Variación de la rapidez de corte y la viscosidad en función de la velocidad de rotación. Lupersol 130, Temperatura de 150°C.

#### 4.4) Importancia del Modelo de Auto-aceleración para una predicción más adecuada de las propiedades del material.

Como se vio en el capítulo 3, la cinética se basa en un mecanismo de reacción de polimerización por radicales libres, el cual se modela usando una aproximación cinética que involucra calcular los momentos de las cadenas de polímero vivo y muerto. En el modelo propuesto en este trabajo se toma en cuenta hacer más realista el modelo y, con ello, obtener predicciones más confiables sobre las propiedades del material (pesos moleculares promedio).

Por tal motivo se hizo una comparación de predicciones entre modelos con y sin efecto de auto-aceleración. Cabe señalar que las pruebas se realizaron para el iniciador Lupersol 130, a una temperatura de 150°C. En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran las simulaciones de los

pesos moleculares promedio (Mn y Mw), sin considerar y considerando, respectivamente, el efecto de auto-aceleración

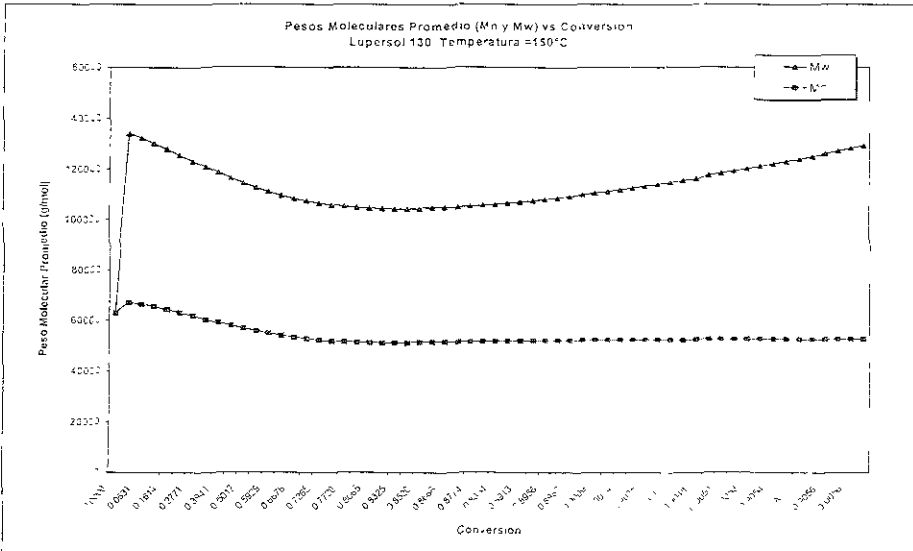


Figura 4.22 Variación de los pesos moleculares promedio Mw y Mn, sin considerar el efecto de auto-aceleración. Lupersol 130. Temperatura 150°C.

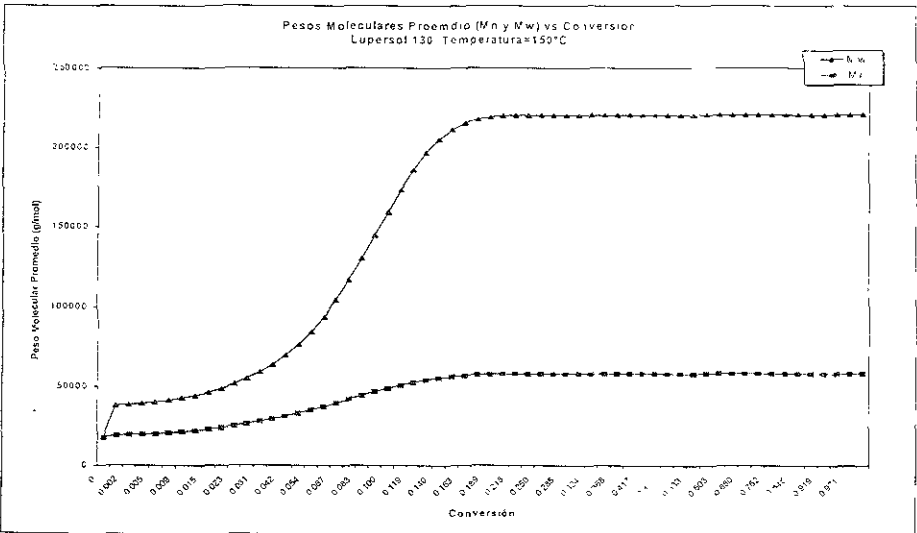


Figura 4.23 Variación de los pesos moleculares promedio Mw y Mn considerando el efecto de auto-aceleración. Lupersol 130, Temperatura 150°C.



Como lo podemos observar en la figura 4 23, al existir un efecto de auto-aceleración se puede apreciar un aumento en el peso molecular por el hecho de que los radicales pueden vivir más tiempo por disminución en la rapidez de terminación. Por el contrario, cuando no hay efecto de auto-aceleración, las cadenas disminuyen gradualmente de tamaño como resultado de la competencia entre rapidez de generación y de consumo al aumentar la rapidez de reacción.

En la tabla 4 6 se muestran valores de los pesos moleculares promedio ( $M_n$  y  $M_w$ ), para ambos casos (sin y con función de auto-aceleración, respectivamente).

<i>No. de Cámara</i>	<i>M<sub>w</sub> (g/mol) Sin Función de Auto-aceleración</i>	<i>M<sub>n</sub> (g/mol) Sin Función de Auto-aceleración</i>	<i>M<sub>w</sub> (g/mol) Con Función de Auto-aceleración</i>	<i>M<sub>n</sub> (g/mol) Con Función de Auto-aceleración</i>
1	63,121	62,913	17,657	17,449
5	127,997	64,002	39,981	20,019
10	116,404	57,801	48,586	23,823
15	108,365	53,275	69,385	31,000
20	104,819	51,328	116,589	41,852
25	104,328	51,137	185,854	52,609
30	105,625	51,608	217,652	57,293
35	108,020	52,082	220,427	58,019
40	111,176	52,370	220,498	58,084
45	114,935	52,506	220,551	58,095
50	119,217	52,559	220,621	58,098
55	123,982	52,577	220,702	58,098
60	129,213	52,582	220,792	58,098

Tabla 4.6 Variación del peso molecular promedio ( $M_n$  y  $M_w$ ) en función del efecto de autoaceleración. Iniciador Lupersol 130, Temperatura=150°C.

Se lograron cumplir los objetivos planteados para este trabajo al haber desarrollado un programa de cálculo para el proceso de extrusión reactiva de un extrusor doble-husillo co-rotante con auto-limpieza.

El procedimiento de cálculo del programa fue planteado en base a una aproximación local de una dimensión, es decir, se tiene un flujo en la dirección axial  $z$  (a lo largo del husillo) el cual se comporta de manera helicoidal a través de los canales del husillo. Se tienen además las siguientes restricciones:

1. Un proceso isotérmico (temperatura constante).
2. Una geometría del husillo constante.

De esta manera, al conocer las características del material, la cinética de polimerización y reología, la geometría del husillo, además de las condiciones iniciales de operación, dicho modelo puede ser evaluado rápidamente en una computadora para arrojar los resultados de las variables principales como son: presión, viscosidad, tiempo de residencia, rapidez de corte, así como también de las propiedades del material como pesos moleculares promedio y polidispersidad.

Es importante mencionar que este programa tomó como base el trabajo realizado por Neil Phillip Stuber,<sup>1</sup> quien desarrolló un modelo para un extrusor contra-rotatorio para metacrilato de metilo (MMA), motivo por el cual fueron tomados muchos parámetros para el material, de la información experimental presentada en dicho trabajo.





Como se pudo observar en el capítulo de resultados, se realizó una comparación de tres iniciadores (Lupersol 130, DTBP y Lupersol 101) utilizados también por Stuber. con la finalidad de poder apreciar su comportamiento con respecto a un parámetro importante como es la temperatura, ya que una variación de esta provoca cambios significativos en las propiedades del material y, por lo tanto, en el desarrollo del proceso. De esta forma al trabajar con temperaturas altas (mayores de 100°C) se logran obtener buenos resultados para esta aplicación. El programa de simulación en esta primera etapa, predijo correctamente la variación de la conversión a lo largo del proceso, así como también de las propiedades del material como son los pesos moleculares promedio ( $M_n$  y  $M_w$ )

En una segunda etapa se decidió escoger al Lupersol 130 como primera opción para realizar otras pruebas con respecto a otro parámetro del proceso el cual fue la velocidad de rotación de los husillos (rpm), con el propósito de observar la variación en las variables de proceso (viscosidad y presión), obteniéndose buenos resultados

Si la velocidad de rotación disminuye, se tendrá un menor arrastre de material con lo cual se disminuye la acumulación de este en las zonas cercanas al dado, bajando así la presión. Sin embargo el tiempo de residencia del material en el extrusor será mayor y como consecuencia podemos tener un proceso ineficiente para esta aplicación. Además a medida que la velocidad de rotación aumenta también aumenta la velocidad de corte lográndose disminuir la viscosidad del material.



Es importante señalar que los resultados obtenidos, los cuáles son presentados en el capítulo anterior, se consideran buenos a bajas revoluciones por minuto (menores de 50 rpm), debido a que no se consideró en el modelo la disipación de calor viscoso

En lo que respecta al modelo de auto-aceleración utilizado dentro de la cinética del material, el modelo propuesto por E. Vivaldo-Lima y colaboradores,<sup>14</sup> arroja buenos resultados al predecir las tendencias correctas de las propiedades del material como son los pesos moleculares promedio, ya que este modelo considera varios efectos asociados a las limitaciones difusionales a medias y altas conversiones, volumen libre en el equilibrio, efecto del tamaño de cadena (promedios de constantes de terminación), así como la variación de concentración de monómero y polímero, respectivamente

Las recomendaciones que se proponen para trabajos posteriores son las siguientes

1. Desarrollar experimentalmente la polimerización en masa de MMA en este tipo de extrusor, con el objetivo de poder comparar los resultados experimentales con los obtenidos por el modelo (en forma teórica).
2. Contar con más y mejor información experimental acerca del proceso de extrusión reactiva para un extrusor doble-husillo co-rotante
3. Se debe de considerar un balance de energía para tener una variación de la temperatura de manera gradual a lo largo del extrusor (proceso no-isotérmico) y obtener así mejores resultados que los obtenidos con un modelo isotérmico

4. Debido a las temperaturas de trabajo que se manejaron (temperaturas altas), debe de considerarse un efecto de iniciación térmica. Al no considerarla, se está subestimando la rapidez neta de generación de radicales.
5. Se propone una variación en la geometría del husillo al considerar elementos derechos e izquierdos, así como discos de mezclado.

Por último es importante resaltar que el desarrollo de programas como el mostrado en este trabajo, es importante ya que ayudan a la optimización de los procesos de transformación de plásticos, siendo para nuestro caso el proceso de extrusión reactiva. Al simular dicho proceso, podemos tener un gran ahorro en el uso de materia prima (iniciadores, monómeros, etc.), así como también en la energía utilizada para llevar a cabo el proceso, es decir, logrando disminuir los costos de operación.



- 1 N. P. Stuber, "Estudios de Polimerizaciones Continuas de Metacrilato de Metilo en un Extrusor Doble-Husillo", Tesis Doctoral, Universidad de Minnesota, (1986).
- 2 Enciclopedia de la Industria del Plástico (IMPI), 1ª Edición. 1997.
- 3 O. I. Arreguín Chávez y Carlo Magno Mendoza Rosas. "Estudios para la obtención de Poliestirenos funcionalizados, vía Extrusión Reactiva". Tesis de Licenciatura 1998. Facultad de Química, UNAM
- 4 B. Stadat, M. Malone and S. Middleman. "Some Performance Aspects of the Extruder as a Reactor", Polymer Engineering and Science. August 1979, Vol. 19, No. 11
- 5 W. Michaeli, A. Grefenstein and U. Berghaus, "Twin-Screw Extruder for Reactive Extrusion". Polymer Engineering and Science, Mid-October 1995, Vol. 35, No. 19.
- 6 K. Eise, John Curry and James F. Nangeroni, "Compounding Extruders for Improved Polyblends", Polymer Engineering and Science, Mid-August 1983, Vol. 23, No. 11
- 7 R. de Valle, "Extrusión de Plásticos. Principios Básicos". 1ª edición, Ed. Limusa. México 1993.
- 8 J. L. White, "Twin-Screw Extrusion, Technology and Principles", Ed. Hanser Publishers, E.U.A. 1991
- 9 H. E. Meijer and P. H. Elemans. "The Modeling of Continuous Mixers. Part I: The Corotating Twin-Screw Extruder", Polymer Engineering and Science, Mid-March 1988, Vol. 28, No. 5
- 10 I. Rubin, "Handbook of Plastics Material and Technology". Ed. John Wiley & Sons. E.U.A. 1990
- 11 L. P. B. M. Janssen, H. A. Jongbloed, J. A. Kiewiet and J. H. Van Dijk, "The Self-Wiping Corotating Twin-Screw Extruder as a Polymerization Reactor for Methacrylates", Polymer Engineering and Science. Mid-October 1995, Vol. 35, No. 19.
- 12 B. Vergnes, G. Della Valle and L. DeLamare, "A Global Software for Polymer Flows in Corotating Twin-Screw Extruders", Polymer Engineering and Science, November 1998, Vol. 38, No. 11
- 13 J. Tayeb, B. Vergnes and G. C. Della Valle, "Theoretical Computation of the Isothermal Flow Through the Reverse Screw Element of a Twin Screw Extrusion Cooker", Journal of Food Science, Volume 53, No. 2, 1988
- 14 E. Vivaldo-Lima, A. E. Hamielec and P. E. Wood, "Auto-Acceleration Effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models", Polymer Reaction Engineering, 1994, Vol. 2. No. 1 y 2



15. M. L. Booy, "Isothermal Flow of Viscous Liquids in Corotating Twin-Screw Devices", *Polymer Engineering and Science*, December, 1980, Vol. 20, No. 18.
16. T. Tulig and Matthew Tirrel, "Toward a Molecular Theory of the Trommsdorff Effect". *Macromolecules*, September-October 1981. Vol. 14, No 5
17. M. L. Booy, "Geometry of Fully Wiped Twin Screw Equipment", *Polymer Engineering and Science*, September 1978, Vol. 18, No. 12
18. S. Bawiskar and J. L. White. "A Composite Model for Conveying, Melting, Pressure and Fill Factor Profiles in Modular Co-Rotating Twin Screw Extruders". *International Polymer Processing*, Vol. XII, No. 4, 1997
19. Z. Tadmor, E. Broyer and C. Gutfinger, "Flow Analysis Network (FAN)- A Method for Solving Flow Problems in Polymer Processing", *Polymer Engineering and Science*, September 1974, Vol. 14, No. 9
20. T. Tulig and Matthew Tirrel. "On the Onset of the Trommsdorff Effect", *Macromolecules*, March-April 1982, Vol. 15, No. 2
21. J. A. Villaseñor Ortíz, "Extrusión de Plásticos", Tesis de Licenciatura 1991, Facultad de Química, UNAM.
22. D. Wolf, N. Holm and D. H. White, "Residence Time Distribution in a Commercial Twin-Screw Extruder", *Polymer Engineering and Science*, Mid-May 1986, Vol. 26, No. 9.
23. A. Batista Mira. "Análisis del Proceso de Extrusión". Tesis de Licenciatura 1990, Facultad de Química, UNAM
24. R. V. Chiruvella, Y. Jalaria, M. V. Karwe and V. Sernas, "Transport in a Twin-Screw Extruder for the Processing of Polymers". *Polymer Engineering and Science*, Mid-June 1996, Vol. 36, No. 11.
25. J. L. White and Ziyun Chen, "Simulation of Non-Isothermal Flow in Modular Co-Rotating Twin Screw Extrusion", *Polymer Engineering and Science*, Mid-February 1994, Vol. 34, No. 3.
26. J. M. Bolaños Pescador, "Caracterización de las Variables de Operación de un Extrusor", Tesis de Licenciatura 1996, Facultad de Química, UNAM.
27. H. Lee and Kris Neville, "Handbook of Epoxy Resins", Ed. Mc Graw-Hill, U.S.A. 1976.
28. J. G. Peña Tapia, "Análisis y Simulación del Proceso de Extrusión Reactiva", Tesis de Licenciatura 1998, Facultad de Química, UNAM.

29. D. Goffart, D. J. Van Der Wal, E. M. Klomp, H. W. Hoogstraten, L. P. B. M. Janssen, L. Breyse and Y. Trolez. "Three-Dimensional Flow Modeling of a Self-Wiping Corotating Twin-Screw Extruder Part I The Transporting Section". *Polymer Engineering and Science*, Mid-April 1996, Vol 36, No. 7
30. F. G. Martelli, "Twin Screw Extruders: A Basic Understanding", Ed. Van Nostrand Reinhold Company, U.S.A. 1983.
31. D. G. Baird and Dimitris I. Collias, "Polymer Processing: Principles and Design", Ed. John Wiley & Sons, U.S.A. 1998
32. Peerles Engineering Service. "Fortran Scientific Subroutine Library Version 2.0". Ed. John Wiley & Sons, U.S.A. 1989



## PROGRAM OCORR

C  
 C EN ESTE PROGRAMA SE PROPORCIONAN CONSTANTES DE FLUJO, CONSTANTES  
 C CINÉTICAS Y VARIABLES DE OPERACION PARA UN EXTRUSOR DOBLE-HUSILLO  
 C CO-ROTANTE, CON EL OBJETIVO DE OBTENER LAS PROPIEDADES PRINCIPALES  
 C DEL POLIMERO ADEMÁS DE LAS CONDICIONES DE OPERACION MÁS ADECUADAS  
 C PARA ESTE PROCESO.

C  
 C     PARAMETER (ID=80'  
 C     REAL KDF, KP, KPMO, KTO  
 C     REAL INIT  
 C     REAL VF, VMO, VPO, CONT, VP, VM  
 C     REAL KTN, KTW  
 C     REAL APIT, W, B, WINT, ALFA, RE, RI, CL, FI, F1, H, A1, A2, A3, PD, PP, TETAC  
 C     REAL TETA, PALIM, QC  
 C     REAL SUMFUNGAMMA, DVDR, VELTE, DWDR, FUNGAMMA  
 C     INTEGER NHUS, J  
 C     DIMENSION GAMMA (ID), DVDR (ID), VELTE (ID), DWDR (ID), SUMFUNGAMMA (ID)  
 C     DIMENSION FUNGAMMA (ID)  
 C     DIMENSION PRESC (ID), PRESI (ID), PALIM (1), DELTAP (ID)  
 C     DIMENSION VP (ID), VMO (ID), VPO (ID)  
 C     DIMENSION KTN (ID), KTW (ID), TR (ID)  
 C     DIMENSION RHO (ID), MW (ID), AMW (ID), AMN (ID), ZP (ID)  
 C     DIMENSION A (3), ROOT1 (2), ROOT2 (2)  
 C     DIMENSION X (ID), TEMP1 (ID), TEMP2 (ID), ETAO (ID), ETAN (ID), ETAM (ID),  
 C     @ , VISC (ID)  
 C     COMMON/PDAT/FEED (8), AIN (ID), AMO (ID), PLO (ID), PL1 (ID), PL2 (ID),  
 C     @ PD0 (ID), PD1 (ID), PD2 (ID), CM (ID), N  
 C     COMMON/RDAT/KD, KDF, KP, KPMO, KTO

C-----  
 C VALORES DE LOS PARAMETROS GEOMETRICOS PARA EL EXTRUSOR  
 C

B=.028  
 H=0.009  
 ANG=16.55  
 NHUS=2  
 RE=0.015425  
 RI=0.0105  
 TOL=.001  
 INPUT=5

C-----  
 C FACTORES DE AJUSTE DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS (KD, KP, KTO)  
 C -9

FKD=1.  
 FKP=1.  
 FKT=1.

C  
 C NUMERO DE CAMARAS PARA EL EXTRUSOR CO-ROTANTE  
 C-8

N=62

C  
 C VELOCIDAD DE ROTACION DE LOS HUSILLOS  
 C

RPM=50

C  
 C PRESION DE ALIMENTACION (Pa)  
 C

PALIM(1)=101325



```

C FLUJO DE ALIMENTACIÓN (m**3/min)
  QC=9.423E-7
C
C TEMPERATURAS UTILIZADAS
  TC=150
  TX=TC-273.15
  TRINV=-1/465.15
  TKINV=1/(TC+273.15)
C
C ALIMENTACION DE MONOMERO
  FEED(2)=8.46
  CONT=0
C
C PARAMETROS DE ALIMENTACION PARA EL INICIADOR
  INIT=0.5
  ININUM=3
-----
C CON ESTA OPCION SE CREA UN ARCHIVO LLAMADO "DATOS"
C
  1  OPEN(2, FILE= DATOS.TXT)
     CALL OPER(TC, INIT, ININUM, FKD, FKP, FKT)
     WRITE(2, *) 'DESPUES DE CALL'
-----
C AL CONTAR EL PROGRAMA CON ESTA OPCION, SE ESTARAN MOSTRANDO EN
C PANTALLA LOS PRINCIPALES PARAMETROS UTILIZADOS, ADEMAS DE ALMACENAR
C LA INFORMACION EN EL ARCHIVO "DATOS"
C
  DO 4 IO=2,6,4
C
  WRITE (IO, *) 'FEED=                ', FEED(1), I=1,8)
  WRITE (IO, *) '-7; FKD, FKP, FKT=    ', FKD, FKP, FKT
  WRITE (IO, *) '-6, N=                ', N
  WRITE (IO, *) '-5, TC=                ', TC
  WRITE (IO, *) '-4; INIT, ININUM=      ', INIT, ININUM
  WRITE (IO, *) '-3, PALIM=            ', PALIM
  WRITE (IO, *) '-2, RPM=                ', RPM
  WRITE (IO, *) ' 1; QC=                ', QC
  4  CONTINUE
C
  GOTO 70
-----
C -7 ESTABLECER LOS FACTORES DE AJUSTE DE LAS CONSTANTES CINETICAS
C (FKD, FKP, FKT)
C
  5  PRINT*, 'DAR FKD, FKP, FKT (DEFAULT= ', FKD, FKP, FKT, ') '
     READ(INPUT, *) FKD, FKP, FKT
     IF (INPUT EQ 1) WRITE(6, *) FKD, FKP, FKT
     WRITE(2, *) FKD, FKP, FKT
     GOTO 26
C
-----
C -6
  7  PRINT*, 'DAR EL NUMERO DE CAMARAS (DEFAULT= ', N, ') '
     READ(INPUT, *) N
     IF (INPUT EQ 1) WRITE(6, *) N
     IF (N.GT.ID) THEN

```





```

WRITE(*,*)'N ES MUY GRANDE --LO PERMITIDO=',ID
IF(INPUT EQ.1) GOTO 99
GOTO 5
ENDIF
WRITE(2,*)N
NSTEP=(N-1)/9
DO 6 I=1,N
PD0(I)=0.
PD1(I)=0.
6 PD2(I)=0.
GOTO 70
-----
C -5 ESTABLECER LA TEMPERATURA CRITICA (TC)
C
C 10 PRINT*, 'DAR TC (DEFAULT=',TC,')'
READ (INPUT,*)TC
IF (INPUT EQ 1)WRITE(6,*)TC
WRITE(2,*)TC
TKINV=1/(TC-273 15)
GOTO 26
-----
C -4 DAR INIT, ININUM
C
C 20 PRINT*, 'DAR INIT, ININUM (DEFAULT=', INIT, ININUM, '
READ INPUT,*) INIT, ININUM
IF (INPUT EQ 1)WRITE(6,*) INIT, ININUM
WRITE(2,*) INIT, ININUM
-----
C LA SUBROUTINA OPER PROPORCIONA LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD CINETICA
C BASADAS EN LAS CONDICIONES DE OPERACION
C
C 26 CALL OPER(TC, INIT, ININUM,FKD,FKP,FKT)
FEEDMW=.1*FEED(5)/FEED(4)
DO 28 IO=2,6,4
WRITE(IO,*)'FEED', (FEED(I), I=1,8)
28 WRITE(IO,*) FEEDMW=' ,FEEDMW
DO 29 I=1,N
29 AIN(I)=FEED(1)
GOTO 70
-----
C -3 PROPORCIONAR LA PRESION DE ALIMENTACION (PALIM)
C
C 25 PRINT*, 'DAR PALIM (DEFAULT=',PALIM,')'
READ(INPUT,*)PALIM
IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)PALIM
WRITE(2,*)PALIM
GOTO 70
-----
C -2 ESTABLECER LA VELOCIDAD DE ROTACION DE LOS HUSILLOS (RPM)
C
C 30 PRINT*, 'DAR LAS RPM (DEFAULT=',RPM,')'
READ(INPUT,*)RPM
IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)RPM
WRITE(2,*)RPM
GOTO 70
-----

```



```

C -1 PROPORCIONAR EL FLUJO POR CAMARA (QC)
C
35 PRINT*, 'DAR QC (DEFAULT=', QC, ', '
   READ (INPUT, *) QC
   IF (INPUT.EQ.1) WRITE (6, *) QC
   WRITE (2, *) QC
   GOTO 70
C-----
C AQUI SE PUEDEN PROPORCIONAR NUEVOS VALORES A LOS PARAMETROS UTILIZADOS
C DEPENDIENDO DE LA OPCION QUE SE ELIJA.
C
C ITERMX>0 : PROCEDER MAS ITERACIONES
C ITERMX=0 : PARAR EL PROGRAMA Y ARROJAR RESULTADOS (ARCHIVO DATOS)
C ITERMX<0 : NUEVOS PARAMETROS DE OPERACION DEL PROCESO DE EXTRUSION
70 PRINT*, 'DAR OPCION, <0-NUEVOS PARAM.,=0 PARAR, >0=MAS ITERAC '
   READ (INPUT, *) ITERMX
   IF (INPUT.EQ.1) WRITE (6, *) ITERMX
   IF (ITERMX.LE 0) THEN
   WRITE (2, *) ITERMX
   IF (ITERMX.EQ 0) GOTO 99
   L= (-1)*ITERMX
   GOTO (35,30,25,20,10,7,5), L
   STOP 888
   ENDIF
   WRITE (2, *) ITERMX
C-----
C COMIENZAN LOS CALCULOS PARA EL PROCESO DE EXTRUSION (CINETICA,
C REOLOGIA Y GEOMETRIA LOS HUSILLOS)
C-----
C INICIALIZACION DE VARIABLES PARA CALCULOS DE LA CINETICA
C
AIN(1)=FEED(1)
AMO(1)=FEED(2)
PLO(1)=FEED(3)
PL1(1)=FEED(4)
PL2(1)=FEED(5)
PDO(1)=0 0
PD1(1)=0.0
PD2(1)=0.0
WRITE(2, *) 'AIN', AIN(1)
WRITE(2, *) 'AMO', AMO(1)
WRITE(2, *) 'PLO', PLO(1)
WRITE(2, *) 'PL1', PL1(1)
WRITE(2, *) 'PL2', PL2(1)
DO I=2, N
  PLO(I)=PLO(1)
  PL1(I)=PL1(1)
  PL2(I)=PL2(1)
  PDO(I)=PDO(1)
  PD1(I)=PD1(1)
  PD2(I)=PD2(1)
END DO
CM(1)=0
AMN(1)={(PL1(1)+PD1(1))/(PLO(1)+PDO(1))}*104
AMW(1)={(PL2(1)+PD2(1))/(PL1(1)+PD1(1))}*104
ZP(1)=AMW(1)/AMN(1)
C-----

```



```

C CALCULO DE LA FUNCION DE AUTO-ACELERACION (KTN,KTW), APLICADA A
C LA CONSTANTE DE TERMINACIÓN (KTC)
C
  VMO(1)=(AMO(1)*104)/(880*(1-CM(1)*(880-1200)/1200))
  VMO0=VMO(1)
  VPO(1)=VMO0*(1+((880-1200)/1200)*CM(1))-VMO(1)
  VF(1)=.025+1E-3*(TK-173.15)*VMO(1)+5E-4*(TK-381.15)*VPO(1)
  KTN(1)=KTO*EXP(-1.4*(1/VF(1)-1/VF(1)))
  KTW(1)=KTN(1)*(AMN(1)/AMW(1)).**CM(1)/2)
C
  DO I=2,N
    VMO(I)=VMO(1)
    VPO(I)=VPO(1)
    VF(I)=VF(1)
    KTN(I)=KTN(1)
    KTW(I)=KTN(1)
    AMN(I)=AMW(1)
    AMW(I)=AMW(1)
  END DO
C CONTADOR
  15  CONT=CONT+1
C
C -----
C CALCULO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (MIN)
  DO I=1,N
    TR(I)=(6.59E-6*I)/(9.423E-7*N)
  END DO
C -----
C CALCULO DEL INICIADOR (MOL/L)
  DO I=2,N
    AIN(I)=AIN(I-1)/(1-TR(I)*KDF)
  END DO
C -----
C CALCULO DEL MOMENTO CERO DE LAS CADENAS DE POLIMERO VIVO (PL0)
  DO I=2,N
    A(1)=KTN(I-1)*TR(I)
    A(2)=1
    A(3)=PL0(I-1)-KDF*AIN(I)*TR(I)
    CALL QUADRT(A,ROOT1,ROOT2,TOL,NOROOT)
    PL0(I)=ROOT1(1)
  END DO
C -----
C CALCULO DE LA CONCENTRACION DE MONOMERO (AMO EN MOL/L), Y CONVERSION
C DE MONOMERO (CM).
  DO I=2,N
    AMO(I)=AMO(I-1)/(1+TR(I)*KP*PL0(I))
    CM(I)=(FEED(2)-AMO(I))/FEED(2)
  END DO
C -----
C CALCULO DEL MOMENTO UNO DE LAS CADENAS DE POLIMERO VIVO (PL1).
  DO I=2,N
    PL1(I)=(PL1(I-1)+TR(I)*(KDF*AIN(I)+KP*AMO(I)*PL0(I)))/(1+TR(I)
    @ *KTN(I-1)*PL0(I))
C -----
C CALCULO DEL MOMENTO DOS DE LAS CADENAS DE POLIMERO VIVO (PL2).
  PL2(I)=(PL2(I-1)+TR(I)*(KDF*AIN(I)+2*KP*AMO(I)*PL1(I)+KP*AMO(I)*
  @ PL0(I)))/(1+TR(I)*KTN(I-1)*PL0(I))

```

```

C-----
C CALCULO DEL MOMENTO CERO DE LAS CADENAS DE POLIMERO MUERTO (PD0)
  PD0(I)=PD0(I-1)+TR(I)*(KTN(I-1)*PL0(I)**2)
C-----
C CALCULO DEL MOMENTO UNO DE LAS CADENAS DE POLIMERO MUERTO (PD1)
  PD1(I)=PD1(I-1)+TR(I)*(KTN(I-1)*PL0(I)*PL1(I))
C-----
C CALCULO DEL MOMENTO DOS DE LAS CADENAS DE POLIMERO MUERTO (PD2)
  PD2(I)=PD2(I-1)+TR(I)*(KTN(I-1)*PL0(I)*PL2(I))
C-----
C OBTENCION DE LOS PESOS MOLECULARES (AMN Y AMW EN MILES) Y
C POLIDISPERSIDAD(ZP). EL 104 SE REFIERE AL PESO MOLECULAR DEL MONOMERO
  AMN(I)=104*((PL1(I)+PD1(I))/(PL0(I)+PD0(I)))
  AMW(I)=104*((PL2(I)+PD2(I))/(PL1(I)+PD1(I)))
  ZP(I)=AMW(I)/AMN(I)
  END DO
C
C CALCULO DE LA FUNCION DE AUTO ACELERACION (POR CAMARA).
  DO I=1,N
    VMO(I)=(AMO(I)*104)/{(880*(1+CM(I))*((880-1200)/1200))}
    VPO(I)=VMO0*(1-((880-1200)/1200)*CM(I))-VMO(I)
    VF(I)=.025+1E-3*(TK-173.15)*VMO(I)+5E-4*(TK-381.15)*
    VPO(I)
    KTN(I)=KTO*EXP(-1.4*(1/VF(I)-1/VF(1)))
    KTW(I)=KTN(I)*(AMN(I)/AMW(I))**.CM(I)/2
  END DO
  IF(CONT LT.3)GOTO 15
C-----
C CALCULO DE LA DENSIDAD
C VM, VP (PARAMETROS DE STUBER)
C
  VM=1.096
  VP=0.8327
  DO I=1,N
    RHO(I)=1./(VP+AMO(I)*(VM-VP))
  END DO
C-----
C CALCULO DE PARAMETROS DE LA VISCOSIDAD (ETA0, ETAN, ETAM, VISC)
C
  DO I=2,N
    MW(I)=(AMW(I)/1000)
    X(I)=100-(100*(1-CM(I)))
    TEMP1(I)=X(I)*MW(I)
    TEMP2(I)=X(I)**4*(MW(I))**.5
  END DO
C
C SE AÑADE 0.1 PARA CONVERTIR DE POISE A PA.S
C ETA0(I) ES LA VISCOSIDAD DE CORTE CERO EN LA PRIMER ETAPA
C
  ETA0(I)=0.1*(8.+SQRT(TEMP1(I))+3E-10*TEMP1(I)**3.4)*
  @ EXP(600*TKINV-9.50775-X(I)*((80.+X(I))*(TKINV-TRINV)+X(I)*X(I)*
  @ 1.2E-5))
C
C ETAN(I) ES LA CONSTANTE DE LA LEY DE POT EN EL ITH CSTR EN (PA.S)
C
  ETAN(I)=EXP(-13.8155E-8*TEMP2(I)/TC)
C

```



```

C ETAM(I) ES LA CONSTANTE DEL MODELO DE ELLIS EN EL ITH CSTR EN (PA.S)
C
  ETAM(I)=1.4061E-2**1./ETAN(I,-1)*TEMP2(1,'TC**3
  END DO
C
C PARAMETROS DE LA RAPIDEZ DE CORTE (GAMMA)
  RH=(RE-RI)/N
  SUMFUNGAMMA=0
  I=1
  VISC(1)=10
  VISC(I)=VISC(1)
C
132 I=I-1
  RP=RI+(I)*RH
  VE=RPM*RE*COS(ANG)
  WE=RPM*RE*SIN(ANG)
C
  DVDR(I)=1/(2*VISC(I-1))*(PRESC(I-1))*((RE**2*(1-LOG(RP/RE))'-RI**2*
@ (1+LOG(RP/RI)))/(RE**2-RI**2)-1/RP**2*(RE**2*RI**2/(RE**2-RI**2))
@ *LOG(RE/RI))+VE*RE/(RE**2-RI**2)*(1-RI**2/RP**2)
C
  VELTE(I)=1/(2*VISC(I-1))*(PRESC(I-1))*(RP*(RE**2*LOG(RP/RE))-
@ RI**2*LOG(RP/RI))/(RE**2-RI**2)+1/RP*RE**2*RI**2/(RE**2-RI
@ **2)*LOG(RE/RI))+VE*RE/RP*(RP**2-RI**2)/(RE**2-RI**2)
C
  DWDR(I)=1/(4*VISC(I-1))*(PRESI(I-1))*(2*RP-(RE**2-RI**2)/(RP*
@ LOG(RE/RI))-WE/(RP*LOG(RE/RI));
C
  FUNGAMMA(I)=RP*RH*((DVDR(I)+VELTE(I)/RP)**2+(DWDR(I))**2)**0.5
  NUM=I
  IF (NUM.EQ 1) THEN
  COEF=1
  ELSE
  DIV=NUM/2
  DIFE=DIV-ANINT(DIV)
  IF (DIFE NE 0) THEN
  COEF=4
  ELSE
  COEF=2
  ENDIF
  ENDIF
  SUMFUNGAMMA(I)=SUMFUNGAMMA(I-1)+COEF*FUNGAMMA(I)
  GAMMA(I)=(2/(RE**2-RI**2))*(RH/3)*SUMFUNGAMMA(I)
C
C CALCULO DE LA VISCOSIDAD
C
  VISC(I)=ETA0(I)/(1+ETAM(I)*(GAMMA(I)/60)**(1.-ETAN(I)))
C
C-----
C FLUJO EN LOS ELEMENTOS DE LOS HUSILLOS.
C CALCULO DE LAS VARIABLES GEOMETRICAS
C
  APIT=COS(ANG)
  W=B*(APIT)
  WINT=W-ALFA*RE*SIN(APIT)
  CL=RE+RI

```

```

FI=COS(F1)
F1=CL/2*RE
ALFA=(3.1416/NHUS) -2*FI

```

C

```

-----
C OBTENCION DE LOS FACTORES DE FORMA EN EL HUSILLO "FD Y FP".
C COMO FD Y FP SON UNA FUNCION DE H/W, SI ESTA RELACION ES MAS PEQUEÑA
C QUE 0.6, ENTONCES TENEMOS UNA BUENA APROXIMACION, (WHITE)

```

C

```

FD=1-0.571*(H/W)
FP=1-0.625*(H/W)

```

C

```

-----
C AQUI SE CALCULA EL CAMBIO DE PRESION "PRESS", POR CADA CAMARA EN C
A1=FD*W*RE/2*(1-((RI**2/RE**2)-RI**2)*LOG(RE/RI)**2)*0.5*RPM*RE*
@ COS(APIT)
A2=FP*W/8*(RE**2-RI**2)*(1-((2*RI*RE/RE**2-RI**2)*LOG(RE/RI)**2))
TETAC=2*3.1416-2*FI
PRESC(I)=TETAC*((A1-QC)/A2)*VISC(I-1)

```

C

```

-----
C AQUI SE CALCULA EL CAMBIO DE PRESION "PRESS", EN LA ZONA
C DE INTERSECCION.

```

```

A3=(8/(FP*WINT*(RE**2-RI**2)))/(1-((2*RI*RE/RE**2-RI**2)*
@ LOG(RE/RI)**2))
TETA=2*APIT
PRESI(I)=VISC(I-1)*((QC*TETA)/A3)
DELTAP(1)=PALIM(1)/101325
DELTAP(I)=ABS((PRESC(I)+PRESI(I))/101325)
IF (I.LT.N) GOTO 132

```

133 CONTINUE

C

```

-----
WRITE(2,*) 'AIN(I),AMO(I),CM(I),TR(I) '
DO I=1,N
WRITE(2,*) I,AIN(I),AMO(I),CM(I),TR(I)
END DO

```

C

```

WRITE(2,*) 'VF(I),VMO(I),VPO(I),KTN(I),KTW(I) '
DO I=1,N
WRITE(2,*) VF(I),VMO(I),VPO(I),KTN(I),KTW(I)
END DO

```

C

```

WRITE(2,*) 'AMN(I),AMW(I),ZP(I),RHO(I) '
DO I=1,N
WRITE(2,*) I,AMN(I),AMW(I),ZP(I),RHO(I)
END DO

```

C

```

WRITE(2,*) 'PL0(I),PL1(I),PL2(I) '
DO I=1,N
WRITE(2,*) I,PL0(I),PL1(I),PL2(I)
END DO

```

C

```

WRITE(2,*) 'PDO(I),PD1(I),PD2(I) '
DO I=1,N
WRITE(2,*) I,PDO(I),PD1(I),PD2(I)
END DO

```

C

```

WRITE(2,*) 'DELTAP(I),GAMMA(I) '
DO I=1,N

```

ESTA RESERVA NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



```
WRITE(2,*) I, DELTAP(I), GAMMA(I)
END DO
```

```
WRITE(2,*) 'ETAN(I), ETAO(I), ETAM(I), VISC(I)'
DO I=1,N
WRITE(2,*) I, ETAN(I), ETAO(I), ETAM(I), VISC(I)
END DO
```

```
98 CONTINUE
```

```
GOTO 70
```

```
99 IF(INPUT.EQ 9) STOP
```

```
PRINT*, 'PAUSING UNTIL RETURN KEY'
```

```
PAUSE
```

```
STOP
```

```
END
```

```
C*****
SUBROUTINE QUADRT(A, ROOT1, ROOT2, TOL, NOROOT)
```

```
C ESTA SUBRUTINA UTILIZA LA FUNCION CUADRATICA PARA CALCULAR EL MOMENTO
C DE CERO DE LAS CADENAS POLIMERICAS VIVAS (PLO).
```

```
DIMENSION A(3), ROOT1(2), ROOT2(2)
```

```
ZERO=TOL/10
```

```
IF(ABS(A(1))-ZERO) 2,2,1
```

```
2 IF(ABS(A(2))-ZERO) 3,3,4
```

```
3 NOROOT=0
```

```
RETURN
```

```
1 NOROOT=2
```

```
X=A(2)*A(2)-4*A(1)*A(3)
```

```
Y=A(1)+A(1)
```

```
Z=SQRT(ABS(X))/Y
```

```
W=-A(2)/Y
```

```
IF(X LT.0.0)GOTO 7
```

```
ROOT1(1)=W+Z
```

```
ROOT1(2)=0.0
```

```
ROOT2(1)=W-Z
```

```
ROOT2(2)=0.0
```

```
RETURN
```

```
7 ROOT1(1)=W
```

```
ROOT1(2)=Z
```

```
ROOT2(1)=W
```

```
ROOT2(2)=-Z
```

```
RETURN
```

```
4 NOROOT=1
```

```
ROOT1(1)=-A(3)/A(2)
```

```
ROOT1(2)=0.
```

```
RETURN
```

```
END
```

```
C*****
SUBROUTINE OPER(TC, INIT, ININUM, PKD, FKP, FKT)
```

```
C SUBRUTINA OPER:
```

```
C CALCULA LAS CONCENTRACIONES DE INICIADOR Y MONOMERO (MOL/L)
```

```
C CALCULA LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE DISOCIACION(KD) EN (1/MIN)
```

```
C CALCULA LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE PROPAGACION(KP) EN (MOL/L*MIN)
```

```
C CALCULA LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE TERMINACION(KTO) EN (MOL/L*MIN)
```

DE ESTA MANERA, SE OBTIENEN LAS SIGUIENTES CONCENTRACIONES DE:



```

C INICIADOR EN LA ALIMENTACION(FEED(1)) EN (MOL/L)
C MOMENTO CERO DE VIDA (P0) EN LA ALIMENTACION(FEED(3))
C MOMENTO UNO DE VIDA (P1) EN LA ALIMENTACION(FEED(4))
C MOMENTO DOS DE VIDA (P2) EN LA ALIMENTACION(FEED(5))
C BASADO EN UNA APROXIMACION DE UN ESTADO CASI ESTACIONARIO
C
  PARAMETER(ID=80)
  REAL KD, KDF, KP, KPMO, KTO
  REAL INIT, I0, M0, KD1, KD2, MWINIT
  PARAMETER(F=1 0)
  COMMON/PROF/RHOFED, RHO(ID, ,ETAO(ID), ETAN(ID), ETAM(ID),
  @ VISC(ID)
  COMMON/PDAT/FEED(8), AIN(ID), AYO(ID), PLO(ID), PL1(ID), PL2(ID),
  @ PDO(ID), PD1(ID), PD2(ID), CM(ID), X
  COMMON/RDAT/KD, KDF, KP, KPMO, KTO
C
  IPRINT=2
  GOTO(1,2,3,4), ININUM
  1  WRITE(IPRINT,*) ' INICIADOR=LJPERSOL 101'
  C FROM LUCIDOL KD1=8 845E16 KD2=-19539 55
    KD1=396957 893
    KD2=(-1)*8017 944
    MWINIT=262
    GOTO 9
  2  WRITE(IPRINT,*) ' INICIADOR=DTEF DEL LUCIDOL'
    KD1=4.*4 3538E13
    KD2=(-1)*16869 06
    MWINIT=146
    GOTO 9
  3  WRITE(IPRINT,*) ' INICIADOR=LJPERSOL 130 DEL LUCIDOL'
    KD1=4.*2.43727E15
    KD2=(-1)*18568 21
    MWINIT=258.
    GOTO 9
  4  WRITE(IPRINT,*) ' INICIADOR=AIN DE TULIG'
    KD1=8.46E14
    KD2=(-1)*15319.
    MWINIT=167.
  C M0=CONCENTRACION INICIAL DE MONOMERO(MOL/L) DECRECE LINEALMENTE
  C CON LA TEMPERATURA
  9  M0=9.6842-0.01225*TC
  C I0=CONCENTRACION INICIAL DEL INICIADOR(MOL/L) CON INIT EN %PESO
    I0=(INIT*M0)/MWINIT
    TK=TC+273.15
  C KD EN (1/MIN) CON UN FACTOR DE 60 DE TULIG
    KD=60.*KD1*EXP(KD2/TK)*FKD
    KDF=2.*F*KD
  C
  C KP EN (MOL/L*MIN) CON UN FACTOR DE 60 DE TULIG
    KP=60.*4.92E5*EXP(-2190.7/TK)*FKP
    KPMO=KP*M0
  C KTO EN (MOL/L*MIN) CON UN FACTOR DE 60 DE TULIG
    KTO=60.*3.8653E8*EXP(-866 06/TK)*FKT
    FEED(3)=SQRT(KDF*I0/KTO)
    FEED(4)=KPMO/KTO
    FEED(5)=KPMO*(2.*FEED(3)+FEED(4))/(KTO*FEED(3))

```





```
FEED(1)=I0
FEED(6)=0 0
FEED(7)=0 0
FEED(8)=0.0
WRITE(2,*) 'I0 =', I0
WRITE(2,*) 'KD =', KD
WRITE(2,*) 'KP =', KP
WRITE(2,*) 'KTO =', XTC
WRITE(2,*) 'KPMO =', KPYO
WRITE(2,*) 'AQUI TERMINANDO CALCULO DE Ks'
RETURN
END
```

