

95



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"MODELAMIENTO DE CINETICA Y EVOLUCION DE PESOS MOLECULARES EN PRODUCCION DE POLIURETANOS NO-LINEALES".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A ;
GABRIEL JARAMILLO SOTO

206917

ASESOR DEL TEMA: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA



MEXICO, D. F.

2001

EXAMENES PROFESIONALES
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:

Dr. Enrique Saldívar Guerra

Vocal:

Dr. Rafael Herrera Nájera.

Secretario:

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

1er Suplente:

M. C. Marco Antonio Uresti Maldonado

2do Suplente:

M. C. Minerva Estela Téllez Ortiz

Desarrollado en:

**Edificio de Ingeniería Química, 1er Piso, L-213.
Conjunto E. Facultad de Química, Ciudad Universitaria.**

Asesor



Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Sustentante



Gabriel Jaramillo Soto

INDICE

	Página
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	
1.1 Objetivos	1
1.2 Preámbulo	1
1.3 Tipos de Polímeros y Polimerizaciones	3
1.4 Polímeros por Condensación	4
1.5 Polímeros por Adición	4
1.6 Polimerización por Crecimiento de Cadena	5
1.7 Polimerización por Pasos	6
1.8 Polímeros Lineales, Ramificados y Entrecruzados	7
1.9 Peso Molecular	8
1.10 Estado Físico	14
1.11 Transiciones Térmicas	14
1.12 Propiedades Mecánicas	16
CAPÍTULO 2 POLIURETANOS	
2.1 Introducción	17
2.2 Estructura Básica de un Elastómero de Poliuretano	19
2.3 Isocianatos	22
2.4 Poliols	24
2.5 Poliésteres	25
2.6 Relación entre Estructura y Propiedades	26
2.7 Bloques Flexibles y Rígidos	26
2.8 Extendedores de Cadena	27
2.9 Efecto de la Temperatura	27
2.10 Punto de Gelación	28

CAPÍTULO 3 MÉTODO CINÉTICO PROBABILÍSTICO DE MACOSKO-MILLER

3.1 Fundamentos	30
3.2 Especies Químicas	30
3.3 Modelo Matemático	30
3.4 Datos Experimentales	40
3.5 Cálculos	43

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Implementación del Modelo	47
4.2 Análisis de Resultados	48
4.3 Estimación de Parámetros y Comparación con Datos Experimentales	59
4.4 Introducción de Especies Químicas en el Sistema Original	65
4.5 Variación del Coeficiente de Desbalance Estequiométrico	71

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

76

BIBLIOGRAFÍA

78

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS

Los objetivos que se plantearon alcanzar en el desarrollo de esta tesis eran los siguientes:

1. Aplicar un modelo cinético para la producción de poliuretanos que incluya la formación de ramificaciones y puntos de entrecruzamiento debido a la formación de grupos alofanato y biurea.
2. Realizar estudios de sensibilidad y estimar los parámetros del modelo cinético utilizado.
3. Validar experimentalmente el modelo con datos experimentales de literatura y probar su poder predictivo.
4. Estudiar el efecto de la variación del coeficiente de desbalance estequiométrico, utilizando el modelo.

1.2 PREÁMBULO ⁽¹⁾⁽³⁾

Los Polímeros son macromoléculas formadas debido al múltiple enlace de una enorme cantidad de moléculas más pequeñas. Estas moléculas, llamadas monómeros, se combinan unas con otras para formar moléculas de polímeros. Las reacciones por medio de las cuales se combinan los monómeros, se llaman polimerizaciones. Al hablar de polímeros nos estamos refiriendo a materiales cuyo peso molecular alcanza valores en el orden de millones.

Actualmente la producción mundial de polímeros alcanza la cifra de más de cien millones de toneladas por año y continúa en ascenso debido a las múltiples aplicaciones de estos materiales. El principal problema con los polímeros son los desechos, principalmente desde el punto de vista ecológico. Ello ha ocasionado un gran auge de la "cultura del reciclaje".

En los primeros años de desarrollo de esta industria, los polímeros eran materiales producidos por lotes en reactores de tanque agitado, utilizando equipos que básicamente eran una ampliación de los utilizados en el laboratorio. Sin embargo, en las últimas cuatro décadas se ha dado un gran impulso a la industria de los polímeros, mediante la implementación de principios de ingeniería química, de cinética de polimerización, de química polimérica y de técnicas de caracterización.

El desarrollo de la ingeniería en polimerización, al enfocarse en propiedades específicas de éstos, ha crecido rápidamente. Al respecto se ha encontrado que modificando ciertas condiciones en el proceso para la obtención de un polímero se puede obtener un polímero con características específicas lo cual resulta ser más económico que el comenzar la producción a partir de un monómero nuevo.

Desde 1980 el modelamiento de reacciones de polimerización se ha vuelto más sistemático; el interés se ha enfocado en la predicción de propiedades poliméricas tales como la composición química y la distribución de la masa molecular, la densidad de entrecruzamiento, los enlaces entre cadenas largas, la distribución del tamaño de partícula y la morfología de las partículas en el caso de procesos o materiales heterogéneos.

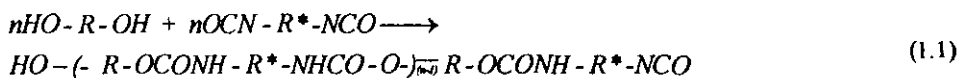
De unos años a la fecha se ha hecho importante el desarrollo de la simulación de procesos en el ámbito de la industria de los polímeros. Esta técnica tiene varias ventajas: nos permite tener una aproximación de las propiedades de los productos generados en una polimerización dada, sin necesidad de realizar programas de prueba extensos en planta piloto; además, nos puede brindar información sobre las características específicas que se buscan en un polímero en especial. Es decir que se puede hacer un estudio de simulación sobre alguna propiedad en particular, ya sea peso molecular, viscosidad, tiempo de reacción, en fin, factores que representan mucho en el aprovechamiento de tiempo y recursos para las industrias del ramo. Los estudios de simulación en el ramo de polimerización constan principalmente de resolver los modelos matemáticos que representan la cinética de reacción, así como todos los factores que influyen en ella, o en el reactor bajo estudio.

1.3 TIPOS DE POLÍMEROS Y POLIMERIZACIONES ⁽¹⁾

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros han podido distinguirse dos tipos de clasificación; una divide a los polímeros en condensación y adición, mientras que la otra los divide en pasos y por crecimiento de cadena. Se llegan a presentar confusiones debido al uso simultáneo de una y otra sin tener el cuidado debido. Los términos de polimerización por condensación y por pasos son utilizados frecuentemente como sinónimo, del mismo modo que los términos adición y crecimiento de cadena. Sin embargo, no en todos los casos resulta ser cierto esto. La clasificación por condensación – adición es aplicada tomando en cuenta la composición y la estructura del polímero, mientras que la clasificación por pasos – por crecimiento de cadena se refiere al mecanismo de las reacciones de polimerización.

La clasificación que toma en cuenta la composición y estructura de los polímeros, condensación – adición, fue introducida por Carothers en 1929, basándose en las diferencias presentes entre los polímeros y los monómeros de los cuales fueron sintetizados.

Cabe mencionar que hay polímeros por pasos que no son de condensación; es decir, que no se forma un “condensado” o molécula pequeña. Un ejemplo es precisamente el poliuretano, el cual se forma por medio de la reacción entre dioles y diisocianatos, sin la eliminación de ninguna molécula pequeña, como lo indica la ecuación (1.1).

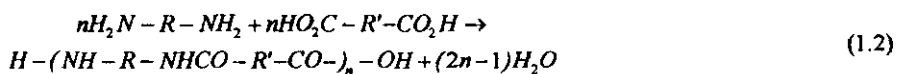


Utilizando la clasificación original de Carothers, podríamos clasificar a los poliuretanos como polímeros de adición, ya que el polímero tiene la misma composición del monómero. Sin embargo, los poliuretanos son estructuralmente mucho más parecidos a los polímeros de condensación que a los polímeros de adición.

Para evitar la clasificación incorrecta de los poliuretanos, éstos han sido clasificados considerando la estructura química de los grupos presentes en las cadenas poliméricas. Acorde con esta clasificación, los poliuretanos han sido clasificados como polímeros por condensación.

1.4 POLÍMEROS POR CONDENSACIÓN ⁽¹⁾

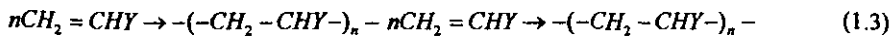
Los polímeros por condensación son aquellos que son formados a partir de monómeros polifuncionales mediante varias reacciones de condensación con la eliminación de algunas moléculas pequeñas, tales como agua. Como ejemplo de lo anterior podemos tomar las poliamidas, formadas a partir de diaminas y diácidos, con la eliminación de agua:



en donde R y R' son grupos alifáticos o aromáticos. La unidad entre paréntesis en la fórmula de la poliamida se repite varias veces en la cadena polimérica. La composición de esta unidad repetida difiere de los dos monómeros por las moléculas de agua eliminadas.

1.5 POLÍMEROS POR ADICIÓN ⁽¹⁾

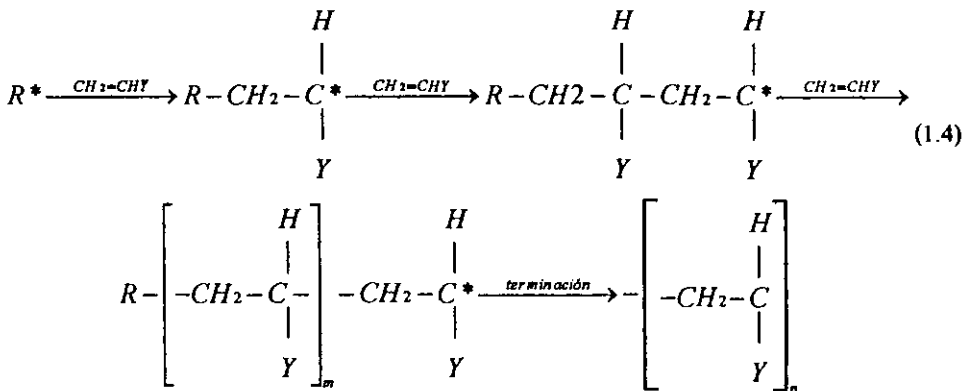
Los polímeros de adición fueron clasificados por Carothers como aquellos obtenidos a partir de monómeros que no pierden moléculas pequeñas. A diferencia de los polímeros por condensación, la unidad repetida en este tipo de polímeros tiene la misma composición que el monómero. La mayoría de este tipo de polímeros son aquellos formados por la polimerización de monómeros que contienen el doble enlace carbono-carbono. Este tipo de monómeros son llamados monómeros vinílicos o etilenos sustituidos, los cuales pueden hacerse reaccionar entre ellos para formar polímeros mediante la saturación de sus dobles enlaces, como se muestra a continuación:



En donde *Y* puede ser cualquier grupo funcional: hidrógeno, alquil, aril, nitrilo, éster, ácido, cetona, éter, halógeno, etc.

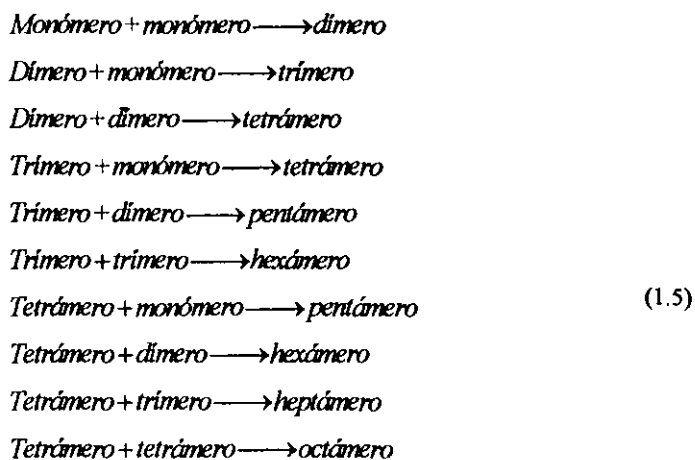
1.6 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA ⁽¹⁾

En la otra clasificación de las polimerizaciones, por pasos-por crecimiento de cadena, los de crecimiento de cadena tiene la característica de presentar centros de crecimiento en la masa reaccionante, a la cual se unen las moléculas de monómero en forma sucesiva. Por lo general, en este tipo de polimerización se obtiene un alto peso molecular en el producto desde el principio de la reacción, con lo cual la cantidad de monómero sin reaccionar disminuye lentamente. Dependiendo de la naturaleza del centro de crecimiento, las polimerizaciones por cadena pueden clasificarse como radicales libres, catiónicas, aniónicas ó estéreo-regulares.



1.7 POLIMERIZACIÓN POR PASOS ⁽¹⁾

En la polimerización por pasos el crecimiento de las moléculas se produce mediante la reacción entre grupos funcionales localizados en las moléculas. La formación de polímero puede ocurrir por este mecanismo únicamente cuando los monómeros cuentan con al menos dos grupos funcionales. Cuando los monómeros cuentan con más de dos grupos funcionales el resultado es un polímero que presenta ramificación o entrecruzamiento en su estructura, mientras que los monómeros bifuncionales tienen como resultado polímeros lineales. En contraste con la polimerización por crecimiento de cadena, el crecimiento de la molécula de polímero se lleva a cabo por medio de la reacción entre dos moléculas cualesquiera, ya sean poliméricas o monoméricas, que estén presentes dentro de la masa reaccionante. Esto produce un aumento lento en el valor del peso molecular del polímero. Debido a que el proceso de crecimiento se presenta en forma aleatoria, la masa reaccionante consiste generalmente de oligómeros, los cuales presentan diferentes longitudes de cadena en cualquier instante de la reacción. Los pesos moleculares de los polímeros formados no son tan altos como los alcanzados en las polimerizaciones por crecimiento de cadena y se presenta una cantidad relativamente pequeña de monómero sin reaccionar después del comienzo de la reacción.



1.8 POLÍMEROS LINEALES, RAMIFICADOS Y ENTRECruzADOS ⁽¹⁾

Los polímeros pueden ser clasificados de acuerdo con su estructura en lineales, ramificados o entrecruzados. Los polímeros lineales son aquellos que presentan en su estructura la unión de los monómeros uno tras otro en la misma "línea"; los polímeros ramificados presentan uniones con cadenas laterales lineales de monómero de un lado o ambos de la cadena principal.

Los polímeros entrecruzados son obtenidos en polimerizaciones por pasos y por crecimiento de cadena, habiendo diferencias de acuerdo con el mecanismo de formación. Las diferentes formas de polímeros entrecruzados se muestran a continuación. Los puntos de entrecruzamiento se representan por puntos. En la Fig. 1.1 se muestran polímeros con ramificaciones largas y cortas en (A) y (B). En el caso Entrecruzado sin Ciclos se presenta un polímero con ramificaciones tan largas que presentan entrecruzamiento por sí mismas.

El entrecruzamiento puede inducirse mediante una selección adecuada de monómeros durante el proceso de polimerización. También puede presentarse al final de las reacciones de polimerización mediante reacciones químicas de modificación o funcionalización. Los entrecruzamientos entre cadenas poliméricas serán muy distintos dependiendo del método utilizado, la longitud de las cadenas utilizadas, y de las condiciones imperantes. Además, se puede variar el número de puntos de entrecruzamiento a fin de obtener un producto con las propiedades deseadas. La unión de muchas cadenas para formar una sola o unas pocas moléculas, a partir de unos cuantos, o de muchos puntos de entrecruzamiento, promueve la formación de moléculas gigantes con estructura tridimensional. El entrecruzamiento moderado permite incrementar las propiedades de elasticidad del polímero; por ejemplo, en la producción de gomas. Los altos grados de entrecruzamiento son utilizados para dar rigidez y estabilidad dimensional, bajo condiciones de calor y esfuerzo, a ciertos materiales.

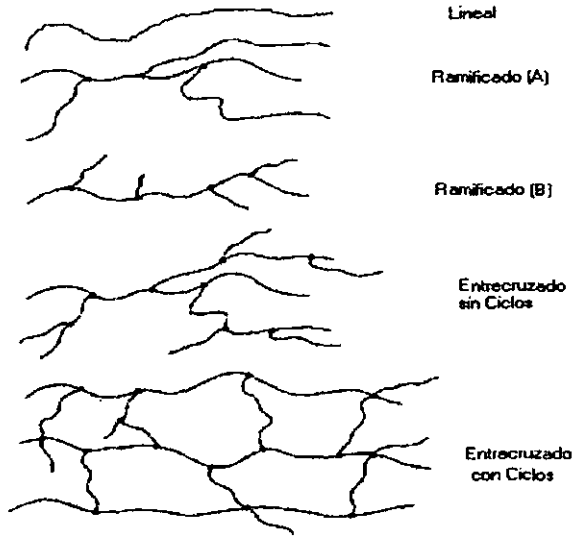


Fig. 1.1 Estructura de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.

1.9 PESO MOLECULAR ^{(1) (2)}

El peso molecular de un polímero es de gran importancia en la síntesis y aplicación del mismo. Las propiedades mecánicas asociadas específicamente con cada material son consecuencia de su peso molecular, lo cual se puede apreciar en la figura 1.2, al hablar de resistencia mecánica.

Existe un valor mínimo de peso molecular (A), por lo general alrededor de mil, para producir una resistencia significativa. Arriba de (A) la resistencia mecánica aumenta rápidamente con el peso molecular hasta un punto crítico (B). La resistencia mecánica aumenta lentamente después del punto (B) y eventualmente se alcanza el punto del valor límite (C). El punto crítico (B) generalmente corresponde al peso molecular mínimo que un polímero debe exhibir para tener una resistencia mecánica suficiente en uso.

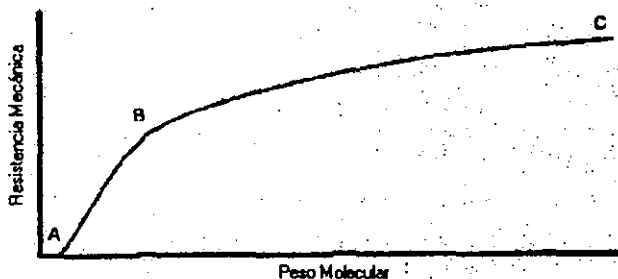


Fig. 1.2 Dependencia entre la Resistencia Mecánica y el Peso Molecular

La mayoría de las aplicaciones prácticas requieren que el polímero tenga peso molecular alto, para obtener resistencias altas. El peso molecular mínimo útil (B), usualmente en un rango de 5,000 a 10,000, es diferente dependiendo del polímero. Los pesos moleculares en A y C también varían. La gráfica anterior generalmente se mueve hacia la derecha según decrece la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Las cadenas poliméricas con fuerzas intermoleculares altas, por ejemplo, poliamidas y poliésteres, desarrollan fuerzas suficientes para ser útiles a pesos moleculares menores que los polímeros que presentan fuerzas intermoleculares débiles, por ejemplo el polietileno.

La mayoría de las propiedades de los polímeros presentan diferentes dependencias cuantitativas respecto al peso molecular. Cada una alcanza su valor óptimo regularmente a diferente peso molecular. Ciertas propiedades se incrementan con el peso molecular hasta un valor máximo y después decrecen, a pesar del incremento en el peso molecular. Un ejemplo de esto es la habilidad de ciertos polímeros para ser procesados y convertidos en artículos útiles, por ejemplo, fibras, tuberías, láminas, etc.

La facilidad de procesamiento empieza a disminuir cuando algunas propiedades, como la viscosidad, se incrementan a tal grado que se hace difícil el flujo del polímero. Por lo tanto, en el aspecto práctico, la polimerización debe tener como objetivo obtener el peso molecular en el cuál el polímero presente la resistencia necesaria para cierta aplicación sin sacrificar otras propiedades. Por lo tanto, el obtener el mayor peso molecular posible, no es necesariamente el objetivo de una

polimerización típica. El control del peso molecular durante el proceso de polimerización es esencial para la aplicación práctica de los materiales poliméricos.

Cuando hablamos de peso molecular de un polímero nos referimos a algo totalmente diferente a lo que aplicamos a compuestos con moléculas pequeñas. Los polímeros difieren de éstas en la polidispersidad o heterogeneidad en el peso molecular. A pesar de que un polímero sea sintetizado libre de contaminantes e impurezas, no es una sustancia pura en el sentido usualmente aceptado.

Los polímeros, en su forma pura, son mezclas de moléculas de diferentes tamaños. La razón de la polidispersidad de los polímeros se debe a la variación estadística presente en el proceso de polimerización. Al hablar de peso molecular de un polímero nos referimos a su peso molecular promedio. Ambos, el peso molecular promedio y la distribución completa de pesos moleculares del polímero, son requeridos para poder caracterizarlo. El control del peso molecular y su distribución (MWD) es frecuentemente utilizado para obtener o mejorar ciertas propiedades físicas deseadas en el producto polimérico. Existen varios métodos experimentales disponibles para la medición del peso molecular promedio de un polímero. Estos incluyen métodos basados en propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultracentrifugación y sedimentación. Los distintos métodos no cubren el mismo rango de peso molecular promedio, debido a que la propiedad sobre la cuál se está midiendo es diferente, dependiendo del tamaño de la molécula del polímero. Los pesos moleculares promedio más importantes y frecuentemente determinados son los siguientes:

1.- El peso molecular promedio en número o numeral, \overline{Mn} , que puede medirse a partir de propiedades coligativas, tales como la depresión del punto de congelamiento (crioscopia), elevación del punto de ebullición (ebullimetría), presión osmótica, disminución de la presión de vapor y por cromatografía de permeación de gel (GPC), la cual permite estimar la distribución completa (MWD). \overline{Mn} es definido como la masa total, w , de todas las moléculas en una mezcla polimérica, dividida entre el número total de moles de polímero presentes. Por lo tanto, el peso molecular promedio en número es definido por:

$$\overline{Mn} = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1.6)$$

donde las sumas se refieren a todas las moléculas poliméricas presentes de distintos tamaños, desde $x=1$ a $x=\infty$, y N_x es el número de moles cuya masa molar es M_x . La ecuación (1.6) también puede ser escrita como:

$$\overline{Mn} = \sum n_x M_x \quad (1.7)$$

En donde n_x es la fracción mol de moléculas de tamaño o masa molecular M_x .

2.- El peso molecular promedio en masa o ponderal, \overline{Mw} , es obtenido mediante mediciones de dispersión de luz y se define como:

$$\overline{Mw} = \sum w_x M_x \quad (1.8)$$

Donde w_x es la fracción masa de las moléculas cuya masa es M_x .

\overline{Mw} también puede ser definido como:

$$\overline{Mw} = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (1.9)$$

Donde c_x es la concentración en masa de las moléculas de tamaño x ; c es la concentración total en masa de todas las moléculas del polímero. Se presentan las siguientes relaciones:

$$w_x = \frac{C_x}{C} \quad (1.10)$$

$$C_x = N_x M_x \quad (1.11)$$

$$C = \sum C_x = \sum N_x M_x \quad (1.12)$$

3.- El peso molecular promedio viscosimétrico, \overline{Mv} , el cual es obtenido mediante la medición de viscosidad y es definido por:

$$\overline{Mv} = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (1.13)$$

Donde a es una constante. \overline{Mv} Y \overline{Mw} son iguales cuando $a=1$. Sin embargo, \overline{Mv} es casi siempre menor que \overline{Mw} , ya que a oscila generalmente entre 0.5 y 0.9.

Para caracterizar razonablemente una mezcla polimérica se necesita más de un peso molecular promedio, lo cual no es necesario para un producto monodisperso, el cual, como se mencionó, está compuesto por moléculas cuyo peso molecular es siempre el mismo. En ese caso, los tres promedios de peso molecular son iguales.

Para un polímero polidisperso se presenta la siguiente relación: $\overline{Mw} > \overline{Mv} > \overline{Mn}$, teniendo en cuenta que las diferencias entre los pesos moleculares promedio se incrementan si la distribución de pesos moleculares se amplía. A continuación se muestra una distribución típica de pesos moleculares:

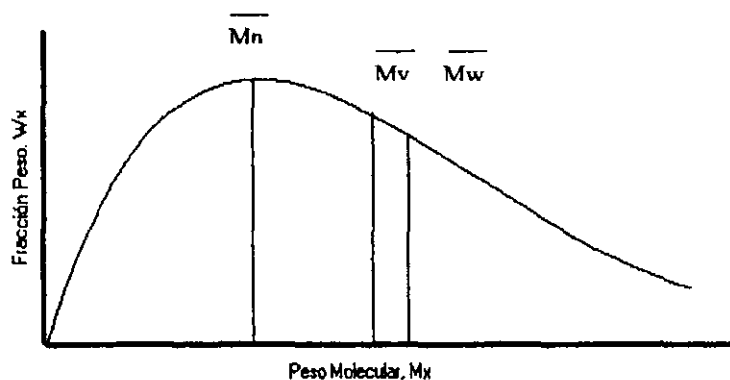


Fig. 1.3 Distribución de Pesos Moleculares en una muestra típica de polímero

Para fines prácticos se caracteriza usualmente el peso molecular de una muestra polimérica midiendo \overline{Mn} e indistintamente \overline{Mw} o \overline{Mv} . \overline{Mv} Es comúnmente utilizado como una aproximación a \overline{Mw} , ya que ambos valores son generalmente muy cercanos, con variaciones entre 10 y 20%. Por lo anterior, generalmente los esfuerzos son concentrados en \overline{Mn} y \overline{Mw} . La relación entre los dos pesos moleculares, $\overline{Mw}/\overline{Mn}$, depende de la extensión de la curva de distribución y es generalmente útil para medir la polidispersidad del polímero. El valor de $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ debe ser igual a 1 para un polímero perfectamente monodisperso. La relación es mayor a uno para todos los polímeros reales.

Además de los diferentes promedios de peso molecular de una muestra polimérica, es frecuentemente deseable y necesario conocer con exactitud la distribución de pesos moleculares, debido a que usualmente existe un rango de peso molecular en el cual cualquier propiedad del polímero será óptima para una aplicación en particular. La muestra de polímero que contenga el mayor porcentaje de moléculas poliméricas de ese tamaño, será la que tenga el valor óptimo de la propiedad deseada

1.10 ESTADO FISICO ⁽¹⁾

Los polímeros sólidos difieren de los compuestos ordinarios de bajo peso molecular en la naturaleza de su estado físico o morfología. La mayoría de los polímeros muestran simultáneamente las características de los sólidos cristalinos y los líquidos altamente viscosos. Los términos cristalino y amorfo son usualmente usados para indicar el orden, o falta de orden, presente en regiones del polímero, respectivamente. Diferentes polímeros muestran diferentes grados de comportamiento cristalino. Algunos polímeros son completamente amorfos, algunos altamente cristalinos y algunos presentan ambos comportamientos, dependiendo de las condiciones de cristalización. El término semicristalino es utilizado para polímeros que muestran comportamiento cristalino, ya que ningún polímero es completamente cristalino. El grado de cristalinidad de un polímero es experimentalmente determinado por métodos como rayos X, espectrometría de resonancia magnética nuclear, resonancia de infrarrojo y calor de fusión.

Algunos polímeros son altamente cristalinos porque su estructura es tendiente al empaquetamiento, mientras que otros son cristalinos debido a la magnitud de las fuerzas secundarias.

La flexibilidad de las cadenas del polímero también afecta la habilidad de éste para cristalizar. Una excesiva flexibilidad en las cadenas poliméricas provoca en éste la imposibilidad del empaquetamiento de sus cadenas: las conformaciones de cadena requeridas para el empaquetamiento no pueden ser mantenidas, debido a la alta flexibilidad de las cadenas. La flexibilidad en casos como el del hule natural es debido al grupo *cis*-olefina, debido al cual el polímero permanece casi completamente amorfo, gracias a lo cual presenta la importante propiedad del comportamiento elástico.

1.11 TRANSICIONES TERMICAS ⁽¹⁾

Los materiales poliméricos se caracterizan por dos tipos de temperaturas de transición, la temperatura de fusión cristalina, T_m , y la temperatura de transición vítrea, T_g . T_m es la temperatura de fusión de la parte cristalina de una muestra de polímero. T_g es la temperatura a la

cual la parte amorfa de un polímero toma las propiedades características del estado vítreo: el brillo, la rigidez y la dureza. La diferencia entre las dos transiciones térmicas puede ser entendida claramente considerando los cambios que ocurren en un polímero líquido al ser enfriado. Las energías de traslación, rotación y vibración de las moléculas de polímero disminuyen al ser enfriado. Cuando la energía total de las moléculas ha disminuido al punto en el cuál las energías de traslación y rotación son cercanas a cero, es posible la cristalización. Si se cumplen ciertos requerimientos de simetría, las moléculas son aptas para el empaquetamiento y ocurre la cristalización. La temperatura a la cuál ocurre esto es T_m . El hecho de que un polímero presente sólo una, o ambas transiciones térmicas, depende de su morfología. Los polímeros completamente amorfos presentan sólo T_g . Un polímero completamente cristalino, en caso de existir, presentaría sólo T_m .

Los polímeros semicristalinos presentan ambas temperaturas de transición la cuáles son medidas a partir de cambios en propiedades tales como volumen específico o capacidad térmica.

En la figura (1.4) se muestran los cambios en el volumen específico con la variación en temperatura para distintos tipos de polímeros.

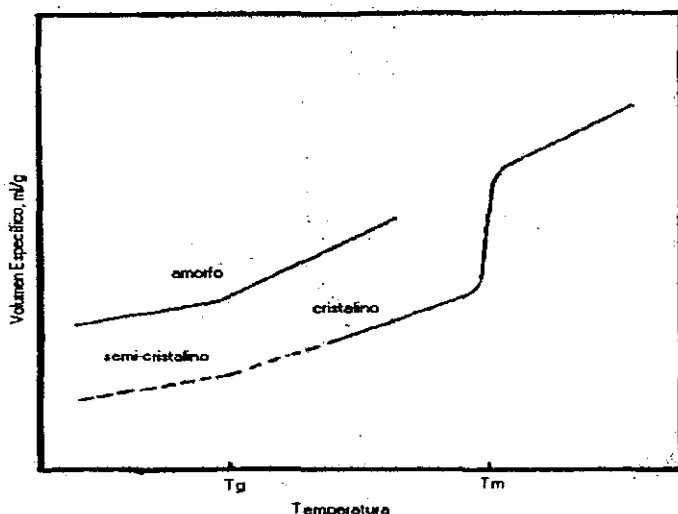


Fig. 1.4 Determinación de las temperaturas de transición vítrea y de fusión cristalina por medio de variaciones en el volumen específico.

1.12 PROPIEDADES MECANICAS ⁽¹⁾

Muchas propiedades de los polímeros, tales como permeabilidad a los gases, resistencia química y resistencia eléctrica, son significativas al determinar el uso de un polímero específico para una aplicación determinada. La principal propiedad al determinar el uso de un polímero es su comportamiento mecánico, éste es, su deformación y característica de flujo bajo esfuerzo. El comportamiento mecánico de un polímero puede ser caracterizado por sus propiedades de esfuerzo-deformación, las cuáles incluyen el comportamiento del polímero al serle aplicado un esfuerzo de tensión y provocarle una elongación hasta el punto de provocar ruptura.

El comportamiento mecánico de los polímeros varía dependiendo su grado de cristalinidad, grado de entrecruzamiento y sus valores de T_g y T_m . En polímeros con altos grados de cristalinidad o entrecruzamiento, o con temperatura de transición vítrea alta, se obtienen alta dureza y baja capacidad de extensión. La alta capacidad de extensión y la alta dureza son sinónimo de bajos grados de cristalinidad y entrecruzamiento, y bajos valores de T_g . La temperatura límite de utilidad de un polímero esta regida por su T_g y T_m . La dureza disminuye a bajos valores de T_g para polímeros amorfos, y a bajos valores de T_m para polímeros semicristalinos.

Un factor determinante en la producción de un polímero es el tener clara la propiedad deseada, para producir la combinación adecuada de cristalinidad, entrecruzamiento, T_g y T_m , dependiendo del uso específico, como fibra, plástico rígido, flexible o elastómero.

CAPITULO 2 POLIURETANOS

2.1 INTRODUCCIÓN ⁽³⁾⁽⁴⁾

El descubrimiento de este tipo de polímeros ha sido documentado en varios trabajos. El descubrimiento original a nivel mundial del uso y estudio de toda clase de uretanos fue hecho por Otto Bayer y sus colaboradores, del I.G. Farberindutie en Leverkusen, Alemania, en 1937, como una respuesta al trabajo realizado por Carothers, de Du Pont, Estados Unidos, sobre poliamidas. En los años siguientes, el desarrollo de sistemas poliméricos de uretano recibió gran atención resultando en una síntesis de productos especializados, en particular plásticos y hules, en forma sólida y celular, recubrimientos de superficies, adhesivos y fibras. El extenso rango de productos derivados de los poliuretanos se muestra en la siguiente gráfica:

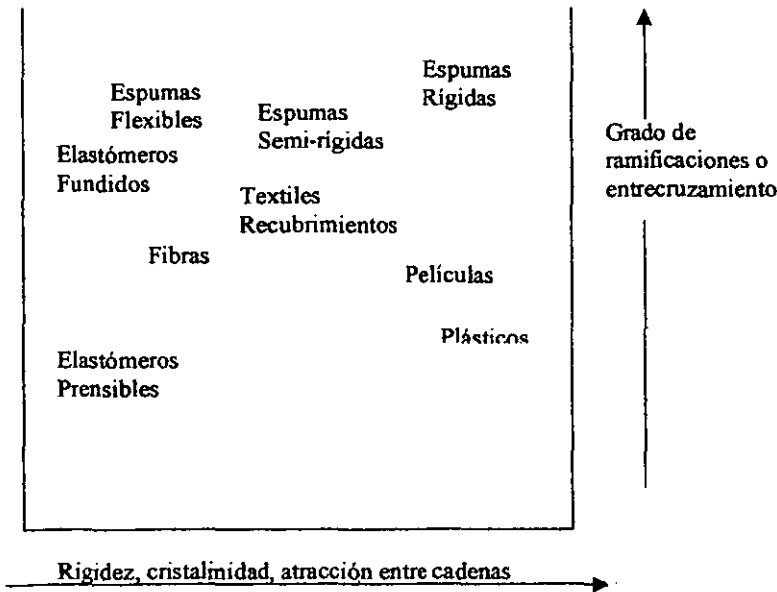


Fig. 2.1 Relación entre propiedad y estructura en los Polímeros

Los poliuretanos no incluyen tan solo el enlace uretano, sino que pueden incluir otros grupos como unidades integrales en las cadenas poliméricas, lo cuál explica la versatilidad de este grupo funcional. Los grupos alofanato pueden ser introducidos, en forma controlada, a estructuras químicas específicas para brindar las propiedades físicas o químicas deseadas

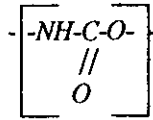
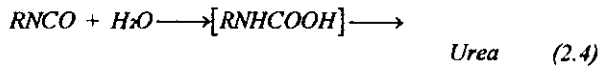
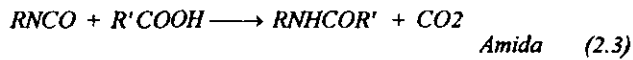
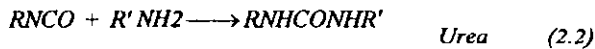
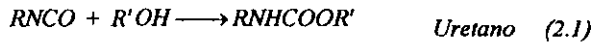


Fig. 2.2 El enlace uretano

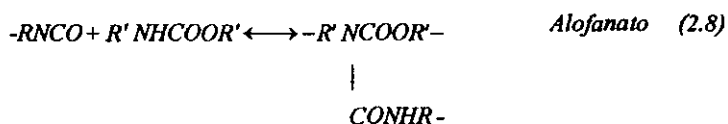
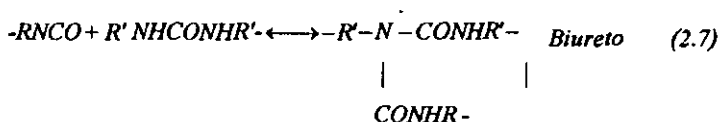
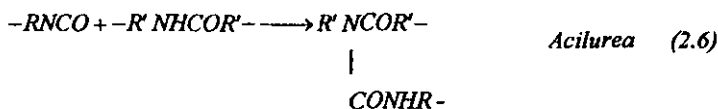
El grupo -NCO puede reaccionar con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, de acuerdo con lo siguiente:



Por lo tanto, si los reactivos son dí o polifuncionales, puede tener lugar la formación de un polímero. Como estas reacciones normalmente ocurren a diferente rapidez (la ecuación 2.5 es la más rápida), pueden ser influidas y controladas con el uso de catalizadores.

Si los reactivos son bifuncionales se obtienen productos lineales, pero con altas funcionalidades se obtienen ramas o materiales entrecruzados. Se pueden promover reacciones adicionales del grupo isocianato con la urea, con los grupos uretano y amida, durante la formación del polímero inicial.

La formación de grupos acilurea, diuretos y alofanatos, como ramificaciones de las cadenas lineales obtenidas por reacciones secundarias del grupo isocianato, promueven la formación de ramas y entrecruzamiento, aunque la funcionalidad de los monómeros sea de dos.



Los estudios iniciales sobre la síntesis de poliuretanos estaban basados en diisocianatos simples y dioles, pero actualmente las aplicaciones de importancia involucran el uso de intermediarios, los cuáles son por sí mismos polímeros, como poliésteres o poliéteres. Estos polímeros intermediarios aportan grupos terminales, usualmente -OH o -NCO, capaces de producir reacciones adicionales y, por lo tanto, incrementar el tamaño de la molécula mediante la extensión de cadenas, enlaces o entrecruzamientos. Algunas de las reacciones son reversibles con calor, lo cual introduce la posibilidad del reordenamiento molecular durante el proceso.

2.2 ESTRUCTURA BÁSICA DE UN ELASTÓMERO DE POLIURETANO ^{(4) (9)}

Un elastómero de uretano puede pensarse como un bloque lineal de copolímero como el mostrado en la figura 2.3.

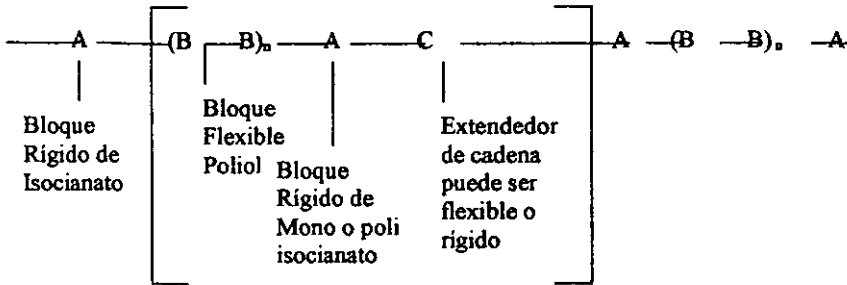


Fig.2.3 Unidad básica de un bloque de poliuretano

Este segmento de la estructura del polímero puede ver modificadas sus propiedades de dureza y rigidez mediante la variación de los tres bloques básicos de su estructura: el polioli, el isocianato y el extendedor de cadena. Esencialmente, la dureza puede variar desde una estructura muy blanda, como gelatina, hasta un plástico rígido. Esta propiedad se encuentra ligada a la flexibilidad del segmento, al entrecruzamiento y a las fuerzas de unión entre las cadenas. Mediante rayos X se pueden observar dentro de la estructura de este polímero dos tipos de segmentos, unos flexibles de longitud entre 1000 a 2000 nm, y unos rígidos, de aproximadamente 150 nm, dentro de los cuales se encuentran los puentes de hidrógeno.

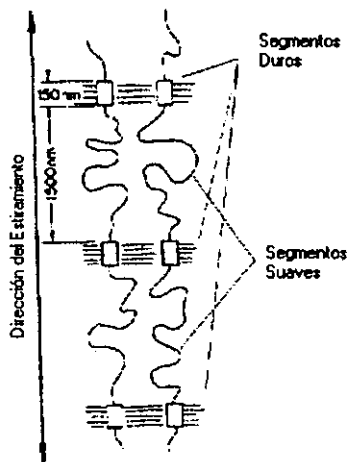


Fig. 2.3 Segmentos rígidos y flexibles en un poliuretano elastómero

La ruta usual de formación química de los uretanos se muestra en la Figura 2.4, la cual se refiere al método del prepolímero, en la cual el polímero final se forma en dos pasos. En el paso inicial el diisocianato y el polioli reaccionan para formar un polímero intermedio con peso molecular entre 15 000 y 20 000, el cual es llamado prepolímero, el cual generalmente es un líquido viscoso, o bien un sólido con punto de fusión bajo. Este prepolímero se convierte en el polímero final de alto peso molecular, tras una reacción con un diol o una diamina que funciona como extendedor de cadena; esta etapa se conoce como la etapa de extensión de cadena.

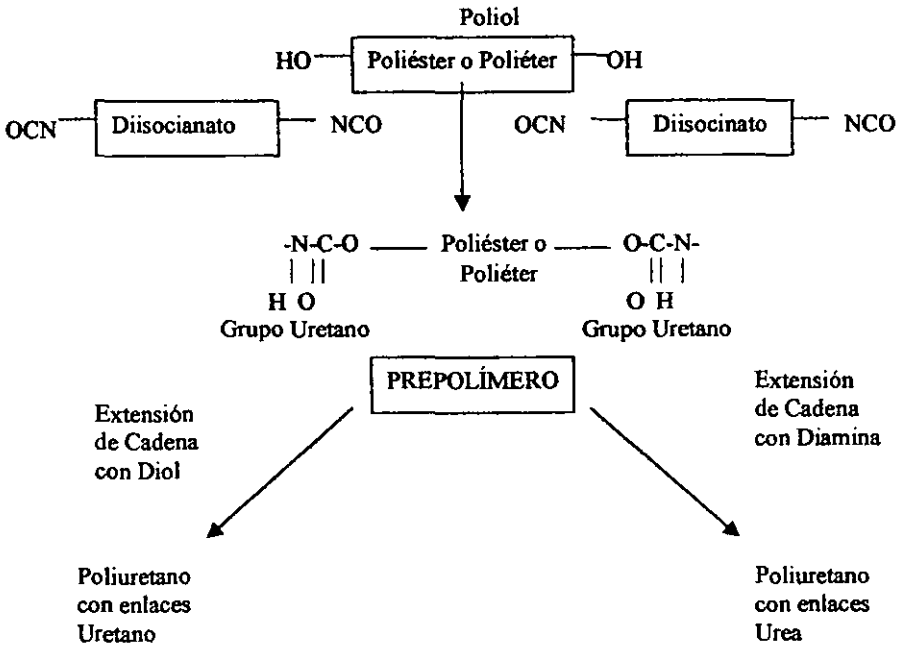


Fig. 2.4 Ruta del Prepolímero para la formación de poliuretano elastómero

De un modo alternativo, se puede obtener el polímero mediante la mezcla simultánea del polioli, el diisocianato y el extendedor de cadena en presencia de catalizadores, tal y como se presenta en la Figura 2.5.

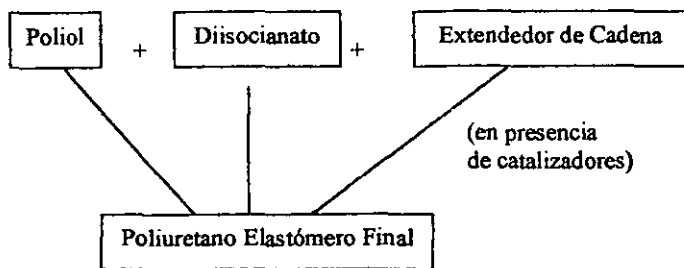
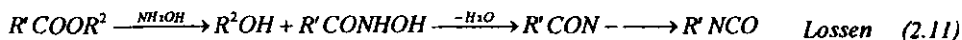
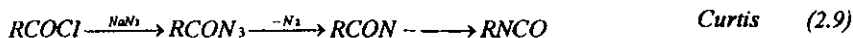


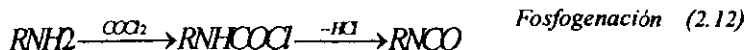
Fig. 2.5 Preparación de Poliuretano Elastómero en un paso

2.3 ISOCIANATOS ^{(2) (4)}

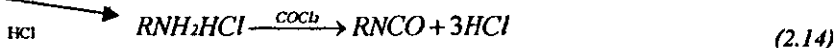
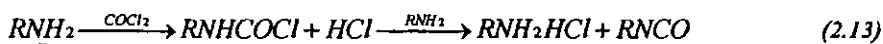
De los diisocianatos de interés particular para la preparación de poliuretanos, pocos son empleados comercialmente. Los isocianatos pueden obtenerse de varias formas. Las rutas de laboratorio conocidas usualmente usan nitreno como intermediario, lo cual no es satisfactorio para producciones a gran escala. Las ecuaciones (2.9) a (2.11) ilustran estas rutas.



El uso de azidas en la reacción de Curtis es peligroso y la utilidad de las reacciones de Hoffman y Lossen es limitada en la preparación de isocianatos alifáticos, en los cuales se utiliza medio acuoso, lo cual permite que los isocianatos aromáticos reaccionen con agua de las ureas sustituidas. En la práctica, la fosfogenación de una amina primaria resulta ser la ruta más importante:



Como los isocianatos toman parte en muchas reacciones es difícil prepararlos a gran escala, con gran pureza y con seguimiento de las reacciones secundarias. Por ello, a nivel industrial se sigue el proceso de Twitchett, en el cual los isocianatos aromáticos son producidos mediante la fosfogénación de las aminas o hipocloruros de amina en un medio inerte, por ejemplo o-diclorobenceno. La reacción se lleva a cabo en dos etapas: la primera consiste en que a temperatura ambiente, o una un poco mayor, se crea al cloruro de carbamilo y HCl. Después, mediante un tratamiento con fosgeno a temperaturas entre 150 y 170 °C, se forma el isocianato, de acuerdo con las ecuaciones (2.13) y (2.14)



El metil-di-isocianato basado en diaminodifenilmetano, es seguro de usar y tiene baja volatilidad, pero tiene la desventaja de que es difícil de purificar; por lo tanto, suele utilizarse en su forma cruda, o sea sin destilar. Su preparación sigue el esquema mostrado en la figura 2.6

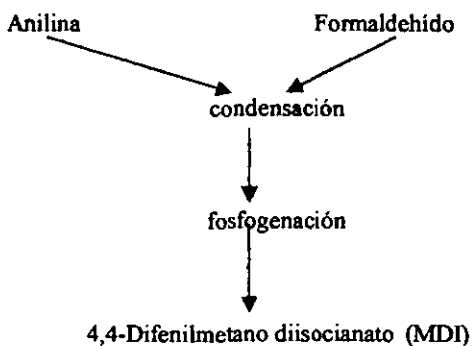


Fig. 2.6 Preparación de MDI

Cuando el producto deseado es un elastómero con un máximo de dureza, se recomienda el uso de la forma pura de MDI para obtener una mayor cantidad de segmentos sólidos. Desafortunadamente, el MDI no es estable por largos periodos de tiempo a temperatura ambiente.

Por lo tanto, es necesario transportarlo en condiciones de refrigeración (4 °C). Además, se presenta una gran cantidad de MDI dimerizado a partir del MDI puro, mermando ésto la producción del elastómero.

2.4 POLIOLES ⁽²⁾

A pesar de que los diisocianatos son los intermediarios responsables de la extensión de la cadena y de la formación de los enlaces uretano, o cualquier otro enlace producto de otras reacciones, gran parte de la responsabilidad de la estructura final del polímero recae en la naturaleza de los grupos presentes en los compuestos, con los cuales el isocianato reacciona inicialmente. Tales componentes pueden ser dioles simples como los utilizados durante la producción de poliuretanos lineales, dando polímeros unidos tan solo por -NHCOO-.

El reemplazo de dioles simples por análogos poliméricos ha tenido como resultado un gran desarrollo en la variedad comercial de productos, debido a que permite la obtención de propiedades físicas específicas.

Los polioles originalmente utilizados en la síntesis de poliuretanos elastómeros eran estructuralmente simples, reconociendo tres clases: poliésteres, poliéteres y más tarde, las policaprolactonas. Para la obtención de elastómeros se manejan polioles del rango de 600 a 2000 g/gmol. Además, estos polioles lineales con estructura sencilla son, por lo general, basados en el polietilén glicol o el politetrametilén glicol.

2.5 POLIÉSTERES ⁽²⁾

Los poliésteres son preparados mediante la reacción de ácidos dibásicos, generalmente ácido adípico, con dioles como el etilenglicol y dietilenglicol, cuando se requiere la formación de segmentos lineales de polímero, o incluir unidades de mayor funcionalidad, tales como el glicerol. Los poliésteres son requeridos para tener terminación en grupo oxhidrilo en la cadena polimérica. Para esto es necesario utilizar un exceso de grupos oxhidrilo, respecto a la estequiometría del glicol con el ácido:



En general, se puede mencionar que los poliésteres presentan ciertas ventajas sobre los poliéteres, por ejemplo en mejores valores respecto a las propiedades relacionadas con la dureza y resistencia a los hidrocarburos.

Un sistema reactivo típico para producir poliuretanos cuenta con los siguiente elementos:

Clase A <i>Reactivos</i>	Case B <i>Reactivos</i>	Clase C <i>No - reactivos</i>
Isocianato	Poliholes	Catalizadores
1. Diisocianato	Extendedores de Cadena	Surfactantes
2. Isocianato Polimérico	Agentes de entrecruzamiento	Aditivos
	Agua	Aforador

Tabla 2.1

Para propósitos teóricos, la reacción química sólo puede ocurrir entre elementos de la clase A y de clase B. Cuando se encuentran presentes elementos de la clase C, deberán incluirse dentro de los cálculos químicos de la serie de elementos inertes. En la práctica, estos elementos inertes suelen

aportar impurezas que reaccionan con el diisocianato en pequeñas cantidades; es por ésto que usualmente se agrega un poco de diisocianato en exceso respecto a la cantidad estequiométrica.

2.6 RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ^{(3) (4)}

Como se ha mencionado, los poliuretanos pueden contener una gran cantidad de grupos polares, en particular grupos uretano que resultan de la reacción entre isocianato e hidróxido. Las interacciones entre estos grupos polares son muy importantes para determinar las propiedades del poliuretano, independientemente del tipo al que pertenece o se trate. La suma de las fuerzas de interacción entre los segmentos rígidos que contienen muchos grupos uretano y urea, los cuales contienen enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo, puede ser tan grande que se establezca una situación de pseudo-entrecruzamiento entre las cadenas lineales de poliuretano. Ello ocasiona que el polímero presente, a temperatura ambiente, las características físicas y el comportamiento mecánico de una estructura con entrecruzamiento químico con enlaces covalentes.

Los segmentos rígidos en los bloques de copolímeros de poliuretano afectan particularmente el módulo, la dureza y la resistencia al esfuerzo. Además, determinan la temperatura límite de uso, de acuerdo con su capacidad de permanecer sin descomponerse a altas temperaturas.

2.7 BLOQUES FLEXIBLES Y RÍGIDOS ⁽²⁾

Los poliéteres alifáticos y poliésteres alifáticos son generalmente los materiales utilizados para los segmentos flexibles dentro de los poliuretanos elastómeros comerciales. Estos productos presentan una temperatura de transición vítrea, T_g , mayor a la temperatura ambiente, y un punto de fusión bajo. Son amorfos y el peso molecular promedio que presentan oscila entre 600 y 3000. Así, la consecuencia de aumentar el peso molecular del polímero, (mediante el aumento del peso molecular de los bloques de polioliol, el isocianato y el extendedor de cadena), es una disminución del valor del módulo, y un incremento en la elongación a la ruptura del polímero.

Estos segmentos son generalmente poliuretanos de bajo peso molecular de poliureas cuyas propiedades determinan las interacciones entre las cadenas, por lo cual determinan el arreglo estructural en estos materiales.

2.8 EXTENDEDORES DE CADENA ⁽²⁾

El extendedor de cadena elegido tiene gran influencia sobre las propiedades del polímero. Por ejemplo, al utilizar una diamina como extendedor, se obtienen propiedades físicas mucho mejores que las obtenidas al utilizar un diol. Esto se debe presumiblemente a la introducción de enlaces urea que establecen interacciones muy fuertes con los enlaces de hidrógeno.

2.9 EFECTO DE LA TEMPERATURA ⁽²⁾

En general, al incrementar la temperatura de polimerización se incrementa la rapidez de formación de uretano elastómero y, por consiguiente, se puede usar para controlar la estructura. Se utilizan 3 rangos de temperatura en las reacciones en fase líquida:

1. Desde temperatura ambiente a 50°C para procesos en los cuales se vacían los reactivos en un paso.
2. De 50 a 100°C procesos en los cuales se tienen presentes prepolímeros.
3. Mayor a 120°C en los cuales se sintetizan poliuretanos lineales, termoplásticos.

El control de la temperatura en las reacciones de polimerización para poliuretano es muy importante en la consecución de los productos deseados. El incrementar la temperatura también tiene un efecto importante en las propiedades del polímero, ya que tanto los enlaces biuretos como los alofanatos se descomponen a altas temperaturas, con lo cual se obtienen polímeros lineales.

2.10 PUNTO DE GELACIÓN ^{(2) (3)}

En este punto el peso molecular del polímero alcanza valores muy grandes, del orden de 10^{12} , con lo cual se presentan cambios drásticos en las propiedades físicas del polímero. En primer instancia, este fenómeno trae consigo un incremento en el valor de la viscosidad hasta valor “infinito”. En este punto, debido al valor tan alto de la viscosidad, se hace imposible seguir tratando con el polímero, ya que es prácticamente un sólido. Es por eso que se debe evitar el llegar a este punto en el interior del reactor, cuando se opera en masa o solución, y es importante el seguir la evolución del peso molecular del polímero.

CAPÍTULO 3 MÉTODO CINÉTICO PROBABILÍSTICO DE MACOSKO-MILLER

3.1 FUNDAMENTOS ^{(5) (6)}

El método de Macosko-Miller permite el cálculo directo del peso molecular promedio en peso en polimerización por crecimiento en etapas. Este método presenta diferencias importantes respecto a otros. Por ejemplo, en el método de Flory-Stockmayer, se calcula primero la distribución completa de todas las especies, la cual se utiliza posteriormente para calcular las propiedades promedio. La diferencia del método de Macosko-Miller respecto al de Gordon es que no se necesitan funciones generadoras. Empleando conceptos de probabilidad elemental y utilizando la naturaleza de las redes de polímeros, se pueden obtener expresiones matemáticas simples para el cálculo de las propiedades del polímero.

En el método general presentado por Macosko-Miller se toman tres suposiciones, al igual que el método de Flory-Stockmayer:

- 1.- Los grupos funcionales del mismo tipo tienen la misma reactividad.
- 2.- Todos los grupos reaccionan independientemente de los demás.
- 3.- No se presentan reacciones intramoleculares en especies finitas.

Cabe mencionar que Miller ha modificado en los últimos dos años su método para permitir el ciclamiento y que en este trabajo se toman en cuenta los efectos de las cadenas unidas a cada una de las especies en la reactividad de esta últimas.

El método de Macosko-Miller utiliza la naturaleza intrínseca del proceso de entrecruzamiento y una ley elemental de esperanza condicional. Tomamos A como un evento y A^* como su complemento, a Y como una variable aleatoria y a $E(Y)$ como su esperanza (o valor promedio), y $E(Y/A)$ como la esperanza condicional de que el evento Y ocurra, dado que el evento A haya ocurrido. Así, la ley de probabilidades condicionales, aplicada al cálculo de esperanza, es:

$$E(Y) = E(Y/A)P(A) + E(Y/A^*)P(A^*) \quad (3.1)$$

Los polímeros de uretano se producen usualmente utilizando un diisocianato (A_1A_2), un diol (BB), un poliol de funcionalidad f (B_f), el agua como el agente volátil y los usuales agentes retardantes

de flama y surfactantes. En los diisocianatos, los dos grupos isocianato, A_1 y A_2 tienen generalmente reactividades diferentes; ésto es llamado asimetría estructural.

En los diisocianatos aromáticos, como el toluen-diisocianato (TDI), un grupo isocianato puede modificar la actividad del otro y la reactividad de ambos puede modificarse dependiendo de los grupos sustituyentes en el anillo aromático.

3.2 ESPECIES QUÍMICAS ⁽⁷⁾

A continuación se listan las distintas especies y grupos funcionales que intervienen en la reacción. Se incluye su estructura química, su nombre, y entre paréntesis se indica cómo se representa en el modelo matemático que describe el sistema de reacción.

$OCN-R-NCO$	Diisocianato (A_1A_2)
$HO-(\text{---})-OH$	Poliéster (BB)
$HO-(Bu)-OH$	Diol de Bajo Peso Molecular ($B'B'$)
$R(OH)_f$	Agente Multifuncional (B_f)
$(NH_2)_fR(NH_2)$	Diamina (DD)
$-NHCOO-$	Grupo Uretano (E)
$-NHCONH-$	Grupo Urea (F)
$-NCOO-$ y $-NCONH-$	Grupos Alofanato (M) y Urea (G)
OCNH OCNH	

3.3 MODELO MATEMÁTICO ^{(7) (8) (10)}

A continuación se presenta el mecanismo de reacción, donde A_1A_2 es diisocianato, en moles por litro. Los subíndices 1 y 2 sirven para identificar cada uno de los grupos isocianato. El exponente * en un grupo funcional, indica que el grupo funcional se encuentra unido a una cadena polimérica.

Al encontrar dicho exponente en una constante cinética se indica la reactividad del grupo funcional unido a la cadena polimérica, la cual es distinta a la constante cinética de un grupo funcional perteneciente a la molécula de monómero. R_3 es una constante que indica que el grado de reacción del alofanato es proporcional al grado de reacción de uretano, ésto es, que la reactividad del grupo

funcional diisocianato con el grupo uretano es proporcional a la reactividad del isocianato con el grupo funcional oxhidrilo.

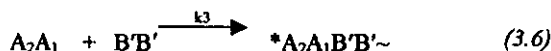
Mecanismo de reacción ⁽⁷⁾

Se considera que la obtención de poliuretano no lineal a partir de especies bifuncionales en un reactor por lotes, isotérmico, en masa o solución, procede mediante el siguiente mecanismo de reacción.

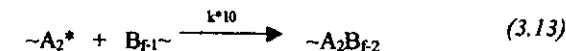
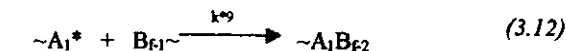
a) Reacciones con el diol de alto peso molecular (poliéster).



b) Reacciones con el diol de bajo peso molecular.



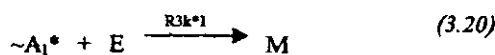
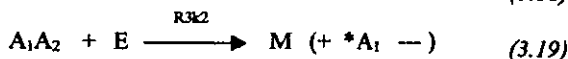
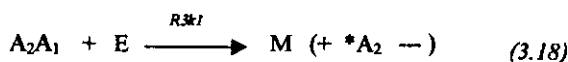
c) Reacciones con el poliol.



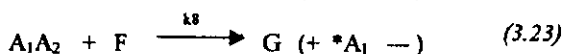
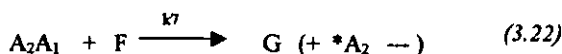
d) Reacciones con la diamina.



e) Reacciones con el grupo uretano.



f) Reacciones con el grupo urea.



A continuación, con base con el mecanismo de reacción representado por las ecuaciones (3.2) a (3.25), se obtiene el conjunto de ecuaciones diferenciales (3.26) a 3.35), las cuales representan el modelo cinético para este sistema de reacción.

Ecuaciones Cinéticas ⁽⁷⁾

$$\frac{d[A1]}{dt} = -k1[A1][B] + R3[B] - k3[A1][B'] - k9[A1][Bf] - k5[A1][D] - k7[A1][F] \quad (3.26)$$

$$\frac{d[A2]}{dt} = -k2[A2][B] + k4[B] - k4[A2][B'] - k10[A2][Bf] - k6[A2][D] - k8[A2][F] \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A*1]}{dt} = & -k2[A2][B] + k4[A2][B'] + k6[A2][D] + R3k2[A2][B] + k8[A2][F] + k10[A2][Bf] \\ & - k*1[A*1][B] - R3k*1[A*1][B] - k*3[A*1][B'] - k*5[A*1][D] - k*7[A*1][F] - k*9[A1][Bf] \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[A*2]}{dt} = & -k1[A1][B] + k3[A1][B'] + k5[A1][D] + R3k1[A1][B] + k7[A1][F] + k9[A1][Bf] \\ & - k*2[A*2][B] - R3k*2[A*2][B] - k*4[A*2][B'] - k*6[A*2][D] - k*8[A*2][F] - k*10[A2][Bf] \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -(k1[A1] + k2[A2])[B] - k*1[A*1][B] - k*2[A*2][B] \quad (3.30)$$

$$\frac{d[B']}{dt} = -(k3[A1] + k4[A2])[B'] - k*3[A*1][B'] - k*4[A*2][B'] \quad (3.31)$$

$$\frac{d[Bf]}{dt} = -(k9[A1] + k10[A2])[Bf] - k*9[A*1][Bf] - k*10[A*2][Bf] \quad (3.32)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -(k5[A1] + k6[A2])[D] - k*5[A*1][D] - k*6[A*2][D] \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} = & (k1[A1] + k2[A2])[B] + k*1[A*1][B] + k*2[A*2][B] + (k3[A1] + k4[A2])[B'] + k*3[A*1][B'] \\ & + k*4[A*2][B'] - R3[B](k1[A1] + k2[A2]) + k*1[A*1] + k*2[A*2] \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = (k5[A1] + k6[A2])[D] + k*5[A*1][D] + k*6[A*2][D] - [F](k7[A1] + k8[A2]) + k*7[A*1] + k*8[A*2] \quad (3.35)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = R3[B](k1[A1] + k2[A2]) + k*1[A*1] + k*2[A*2] \quad (3.36)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = [F](k7[A1] + k8[A2]) + k*7[A*1] + k*8[A*2] \quad (3.37)$$

Las concentraciones de las diferentes especies se pueden expresar en términos de conversión ó fracción de formación. A continuación se definen estas variables.

$$p_A = 1 - \frac{[A]}{2[A]_0} \quad (3.36)$$

$$p_{A_1} = 1 - \frac{[A_1]}{2[A]_0} \quad (3.37)$$

$$p_{A_2} = 1 - \frac{[A_2]}{2[A]_0} \quad (3.38)$$

$$p_{A_1^*} = 1 - \frac{[A_1^*]}{2[A]_0} \quad (3.39)$$

$$p_{A_2^*} = 1 - \frac{[A_2^*]}{2[A]_0} \quad (3.40)$$

$$p_{BT} = 1 - \frac{[B] + [Bf] + [BB]}{f[Bf]_0 + 2[BB]_0 + 2[B_2]_0} \quad (3.41)$$

$$p_{B_2} = 1 - \frac{[B]}{2[B_2]_0} \quad (3.42)$$

$$p_{BB_2} = 1 - \frac{[BB]}{2[BB_2]_0} \quad (3.43)$$

$$p_D = 1 - \frac{[D]}{2[D]_0} \quad (3.44)$$

$$p_E = \frac{[E]}{[B]_0} \quad (3.45)$$

$$p_F = \frac{[F]}{2[D]_0} \quad (3.46)$$

$$p_{Aloph} = \frac{[Aloph]}{2[D]_0} \quad (3.47)$$

$$p_G = \frac{[G]}{2[D]_0} \quad (3.48)$$

$$p_{U_T} = p_E + p_F + p_{Aloph} + p_G \quad (3.49)$$

La idea en este método es calcular Mw directamente utilizando la ecuación (3.50). Mn se calcula con la ecuación (3.52), en donde m_t es la masa total del sistema y N es el número de moles de moléculas, al tiempo t , los subíndices 0 y b describen las condiciones iniciales y actuales, respectivamente. M_x y w_x representan el peso molecular y la fracción masa de las especies "X".

$$\overline{Mw} = \sum_{i=1}^N w_{x_i} E(X_i) \tag{3.50}$$

$$X_i = \frac{(M_{x_i}) X_i}{\sum (M_{x_i}) X_i} \tag{3.51}$$

$$X_i = A_1, A_2, A_1^*, A_2^*, B, B_f, D, E, F, M, G$$

$$\overline{Mn} = \frac{m_t}{N_o - N_b} \tag{3.52}$$

La parte esencial del método es calcular los valores de masa esperados para cada una de las especies. Utilizando argumentos probabilísticos condicionales y los conceptos de "viendo hacia adentro" y "viendo hacia fuera", se obtienen las siguientes expresiones.

$$E(M_{A_1}) = E(M_{A_1}^{in}) + E(M_{A_1}^{out}) \tag{3.53}$$

$$E(M_{A_2}) = E(M_{A_2}^{in}) + E(M_{A_2}^{out}) \tag{3.54}$$

$$E(M_{A_1^*}) = E(M_{A_1^*}^{in}) + E(M_{A_1^*}^{out}) \tag{3.55}$$

$$E(M_{A_2^*}) = E(M_{A_2^*}^{in}) + E(M_{A_2^*}^{out}) \tag{3.56}$$

$$E(M_B) = E(M_B^{in}) + E(M_B^{out}) \tag{3.57}$$

$$E(M_{B'}) = E(M_{B'}^{in}) + E(M_{B'}^{out}) \tag{3.58}$$

$$E(M_{B_f}) = E(M_{B_f}^{in}) + (f_{B_f} - 1)E(M_{B_f}^{out}) \tag{3.59}$$

$$E(M_D) = E(M_D^{in}) + E(M_D^{out}) \tag{3.60}$$

$$E(M_E) = E(M_E^{in}) + (f_E - 1)E(M_E^{out}) \tag{3.61}$$

$$E(M_M) = E(M_M^{in}) + (f_M - 1)E(M_M^{out}) \tag{3.62}$$

$$E(M_F) = E(M_F^{in}) + (f_F - 1)E(M_F^{out}) \tag{3.63}$$

$$E(M_G) = E(M_G^{in}) + (f_G - 1)E(M_G^{out}) \tag{3.64}$$

$$E(M_{A_i}^{in}) = M_{A_i} + E(M_{A_i}^{out}) \tag{3.65}$$

$$A_i = A_1, A_2, A_1^*, A_2^* \tag{3.66}$$

$$E(M_{X_j}^{in}) = M_{X_j} + E(M_{X_j}^{out}) \tag{3.67}$$

$$X_j = B, B', B_f, D, E, F, M, G \tag{3.68}$$

$$E(M_{A_i}^{out}) = p_{A_i} \sum_j b_{X_j} E(M_{X_j}^{in}) \tag{3.69}$$

$$b_{X_i} = \frac{f_i X_i}{\sum_j f_j X_j} \tag{3.70}$$

$$E(M_{X_i}^{out}) = p_{X_i} \sum_j a_{A_j} E(M_{A_j}^{in}) \tag{3.71}$$

$$a_{A_i} = \frac{A_i}{\sum_j A_j} \tag{3.72}$$

En estas ecuaciones las masas esperadas de cada una de las especies “viendo hacia adentro” y “viendo hacia fuera” son independientes para producir expresiones explícitas para cada una de las variables, este sistema de ecuaciones lineales simultaneas debe ser resuelto simbólicamente. Se utilizó el paquete matemático Matlab™, obteniendo los siguientes resultados para los valores esperados “viendo hacia adentro”.

$$E(M_{A_1}^{in}) = \frac{M_A(\phi_1\beta - 1) - p_{A_1}\gamma}{\alpha\beta - 1} \quad (3.73)$$

$$E(M_{A_2}^{in}) = \frac{M_A(\phi_2\beta - 1) - p_{A_2}\gamma}{\alpha\beta - 1} \quad (3.74)$$

$$E(M_{A_1^*}^{in}) = \frac{M_A(\phi_3\beta - 1) - p_{A_1^*}\gamma}{\alpha\beta - 1} \quad (3.75)$$

$$E(M_{A_1^{**}}^{in}) = \frac{M_A(\phi_3\beta - 1) - p_{A_1^{**}}\gamma}{\alpha\beta - 1} \quad (3.76)$$

$$E(M_B^{in}) = \frac{\alpha \left[M_B(\beta - p_B b_B) - p_B(\gamma - b_B M_B) \right] - (p_B M_A + M_B)}{\alpha\beta - 1} \quad (3.77)$$

$$E(M_{B'}^{in}) = \frac{\alpha \left[M_{BB}(\beta - p_{BB} b_{BB}) - p_{BB}(\gamma - b_{BB} M_{BB}) \right] - (p_{BB} M_A + M_{BB})}{\alpha\beta - 1} \quad (3.78)$$

$$E(M_D^{in}) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha \left[M_D(\beta - p_D b_D) - p_D(\gamma - b_D M_D) \right] - (p_D M_A + M_D) \right\} \quad (3.79)$$

$$E(M_E^{in}) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha \left[M_E(\beta - (f_E - 1)p_E b_E) - (f_E - 1)p_E(\gamma - b_E M_E) \right] - (f_E - 1)p_E M_A + M_E \right\} \quad (3.80)$$

$$E(M_F^{in}) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha \left[M_F(b - (f_F - 1)p_F b_F) - (f_F - 1)p_F(\gamma - b_F M_F) \right] - (f_F - 1)p_F M_A + M_F \right\} \quad (3.81)$$

$$E(M_M^{in}) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha \left[M_M(\beta - (f_M - 1)p_M b_M) - (f_M - 1)p_M(\gamma - b_M M_M) \right] - (f_M - 1)p_M M_A + M_M \right\} \quad (3.82)$$

$$E(M_G^{in}) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha \left[M_G(\beta - (f_G - 1)p_G b_G) - (f_G - 1)p_G(\gamma - b_G M_G) \right] - (f_G - 1)p_G M_A + M_G \right\} \quad (3.83)$$

$$E(M_{B_f}^{in}) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha \left[\begin{array}{l} M_{B_f} \left(\beta - (f_{B_f} - 1) p_{B_f} b_{B_f} \right) \\ - (f_{B_f} - 1) p_{B_f} \left(\gamma - (f_{B_f} - 1) b_{B_f} M_{B_f} \right) \end{array} \right] - \left((f_{B_f} - 1) p_{B_f} M_A + M_{B_f} \right) \right\} \quad (3.84)$$

En las cuales α, β y γ están definidas como:

$$\alpha = p_{A_1} a_{A_1} + p_{A_1^*} a_{A_1^*} + p_{A_2} a_{A_2} + p_{A_2^*} a_{A_2^*} \quad (3.85)$$

$$\beta = p_B b_B + p_{BB} b_{BB} + (f_{B_f} - 1) p_{B_f} b_{B_f} + p_D b_D + (f_E - 1) p_E b_E + (f_F - 1) p_F b_F + (f_M - 1) p_M b_M + (f_G - 1) p_G b_G \quad (3.86)$$

$$\gamma = b_B M_B + b_{BB} M_{BB} + b_{B_f} M_{B_f} + b_D M_D + b_E M_E + b_F M_F + b_M M_M + b_G M_G \quad (3.87)$$

Las variables presentadas en las ecuaciones anteriores están definidas en términos de conversión y fracción molar de las diferentes especies como se presenta a continuación.

$$\phi_1 = p_{A_1^*} a_{A_1^*} + p_{A_2} a_{A_2} + p_{A_2^*} a_{A_2^*} - p_{A_1} (1 - a_{A_1}) \quad (3.88)$$

$$\phi_2 = (p_{A_1} - p_{A_2}) a_{A_1} + (p_{A_1^*} - p_{A_2}) a_{A_1^*} + (p_{A_2^*} - p_{A_2}) a_{A_2^*} \quad (3.89)$$

$$\phi_3 = (p_{A_1} - p_{A_1^*}) a_{A_1} + (p_{A_2} - p_{A_1^*}) a_{A_2} + (p_{A_2^*} - p_{A_1^*}) a_{A_2^*} \quad (3.90)$$

$$\phi_4 = (p_{A_1} - p_{A_2}) a_{A_1} + (p_{A_2} - p_{A_2^*}) a_{A_2} + (p_{A_1^*} - p_{A_2^*}) a_{A_1^*} \quad (3.91)$$

En las siguientes ecuaciones se presentan las relaciones necesarias para obtener los valores esperados para las esperanzas “viendo hacia afuera”.

$$E(M_{A_1}^{out}) = \frac{p_{A_1}(\beta M_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.93)$$

$$E(M_{A_2}^{out}) = \frac{p_{A_2}(\beta M_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.94)$$

$$E(M_{A_1^*}^{out}) = \frac{p_{A_1^*}(\beta M_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.95)$$

$$E(M_{A_2^*}^{out}) = \frac{p_{A_2^*}(\beta M_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.96)$$

$$E(M_B^{out}) = \frac{p_B(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.97)$$

$$E(M_{BB}^{out}) = \frac{p_{BB}(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.98)$$

$$E(M_{B_j}^{out}) = \frac{p_{B_j}(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.99)$$

$$E(M_D^{out}) = \frac{p_D(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.100)$$

$$E(M_E^{out}) = \frac{p_E(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.101)$$

$$E(M_F^{out}) = \frac{p_F(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.102)$$

$$E(M_M^{out}) = \frac{p_M(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.103)$$

$$E(M_G^{out}) = \frac{p_G(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \quad (3.104)$$

Debido a que muchos de los datos experimentales disponibles eran de viscosidad y que el modelo está planteado para peso molecular promedio en peso, necesitamos una correlación que relacione a la viscosidad con el peso molecular, cuyos coeficientes y exponentes se incluyen en la hoja de parámetros.

$$\eta_0 = k' M_w^n [UT]^m \quad (3.105)$$

3.4 DATOS EXPERIMENTALES ⁽¹¹⁾

Los datos experimentales utilizados para la validación del modelo desarrollado dentro del proyecto son los reportados por Castro et al.¹¹, donde se utilizan diisocianato de metilo (MDI), 1,4 butanodiol como extendedor de la cadena, y un poliéster con Mn=2000. La relación molar entre estos tres elementos es de 5/4/1. En la referencia citada se reportan datos experimentales de Mw y viscosidad a tres distintas temperaturas: 30, 50 y 90 grados centígrados, lo cual nos permite apreciar el efecto de la temperatura en la reacción, es decir, nos permite observar cómo la temperatura de reacción puede modificar el tiempo en el cual se produce el punto de gelación y las diferencias en cada caso en cuanto a la evolución de los pesos moleculares promedio.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las especies químicas que se han tomado en cuenta en la elaboración del programa incluyen un agente multifuncional y una diamina que de inicio no se presentan como parte del sistema experimental utilizado en la referencia. Sin embargo, el modelo tiene la cualidad de no necesitar la presencia de todas las especies involucradas en las ecuaciones, simplemente las concentraciones en los casos en los cuales no tenemos presencia de la especie se hacen igual a cero, con lo cual no se alteran los cálculos propios de las especies presentes en el sistema.

Es importante mencionar que en la primera temperatura reportada, 30 °C, se contaba con dos series de datos experimentales, las cuales nos permitían tener un seguimiento de la reacción hasta los 35 minutos. Se contaba además con valores a distintas temperaturas del grupo oxhidrido del poliéster en todos y cada uno de los rubros necesarios, es decir, viscosidad, peso molecular y conversión. En cuanto a las series correspondientes a 50 y 90°C solo se tenía una serie de datos experimentales.

Cabe mencionar que a 90°C no se contaba con muchos datos, ya que al aumentar la temperatura aumenta el valor de las constantes cinéticas tal y como se analizará más adelante, e implicaría reducir los intervalos de muestreo. En las Tablas 3.1 a 3.3 se presentan los datos experimentales utilizados en la validación del modelo desarrollado.

Tabla 3.1 Datos Experimentales a 30°C

Tiempo (minutos)	PBP Conversión	Viscosidad (cp)	Mw
0	0	180	1746
2.1	0.16	270	
3	0.17	360	1885
3.05	0.19	370	
6	0.21	450	1833
6.1	0.2	490	1920
6.2	0.22	540	
6.3	0.24	550	
8	0.26	630	
9	0.25	680	1920
9.2	0.28	720	
9.5	0.27	738	
9.8	0.32	884	
10.05	0.29	900	2095
15	0.33	1224	
16	0.35	1260	
18	0.36	1620	2269
18.5	0.38	1750	2531
19	0.39	1818	
20	0.41	2520	
21	0.44	2970	2619
22	0.45	3240	
23	0.48	3600	2793
28	0.47	4500	
29	0.5	5400	
30	0.55	7200	3142
30.5	0.56	9180	3317
31	0.52	10260	3055
31.5	0.63	13500	3492
32	0.59	14400	
32.5	0.64	16740	
33	0.66	17100	

34	0.7	21600	
35	0.71	36900	4365
36	0.76	55800	
38	0.73	73800	
39	0.78	104400	

Tabla 3.2 Datos Experimentales a 50 °C

Tiempo (minutos)	PBP (conversión)	viscosidad cp	Mw
0	0	60	1746
4	0.32	246	2269
5	0.36	306	
6	0.4	366	
9	0.52	594	2793
10	0.55	660	2968
11	0.57	780	
15	0.62	1080	
17	0.64	1260	3492
20	0.7	2400	4365
24	0.72	3600	
28	0.75	4800	4889
29	0.76	6600	
31	0.77	9000	5238
34	0.78	10800	

Tabla 3.3 Datos Experimentales a 90 °C

Tiempo (minutos)	PBP (conversión)	viscosidad cp	Mw
0	0	10	1746
3	0.58	370	3230
3.2	0.63	400	
4.3	0.69	900	4365
5	0.72	1400	
7	0.77	7800	5238
8	0.78	10000	5587

Los valores de "referencia" fueron calculados por extrapolación a partir de los valores presentados en las gráficas correspondientes.

3.5 CÁLCULOS ⁽⁷⁾

Las ecuaciones del modelo se implementaron en un paquete matemático comercial (ScientistTM).

Se han seleccionado las corridas más representativas en cada caso, así como los parámetros empleados y resultantes (en caso de regresión no-lineal), en cada simulación. Cabe mencionar que los parámetros iniciales fueron tomados de la literatura. En algunos casos se presenta un análisis de sensibilidad de parámetros, variando los parámetros seleccionados alrededor de sus valores de referencia.

A continuación se listan los parámetros del modelo y las variables asociadas a las condiciones de reacción.

Parámetros

k's = constantes cinéticas propias de las reacciones.

R3 = constante compuesta de las constantes cinéticas 1,2 1*,2*.

MA = Peso Molecular del diisocianato.

MB = Peso Molecular del poliéster.

MBP = Peso Molecular del 1,4-butanodiol.

MBF = Peso Molecular del alcohol multifuncional.

MD = Peso Molecular del grupo funcional amina.

ME = Peso Molecular del grupo funcional uretano.

MF = Peso Molecular del grupo funcional urea.

MAL = Peso Molecular del grupo funcional alofanato.

MG = Peso Molecular del grupo funcional biurea.

Condiciones Iniciales de Reacción

A0 = Concentración Inicial del diisocianato.

B20 = Concentración del poliéster.

BPO = Concentración inicial del 1-4, butanodiol.

BFO = Concentración inicial del agente multifuncional.

DO = Concentración inicial del grupo diamina.

EO = Concentración inicial del grupo uretano.

FO = Concentración inicial del grupo urea.

GO = Concentración inicial del grupo biurea.

Parámetros de Funcionalidad y Viscosidad

Func = Funcionalidad del poliol (agente de entrecruzamiento).

Fef = Funcionalidad de los grupos uretano y urea.

Fmg = Funcionalidad de los grupos alofanatos y biurea.

Kvis = Coeficiente en la expresión de viscosidad.

Nvis = Exponente en la expresión de viscosidad.

Mvis = Exponente en la expresión de viscosidad.

Cada uno de los parámetros y variables anteriores se pueden reconocer en las ecuaciones correspondientes presentadas en el capítulo anterior; Sin embargo, en este momento nos

enfocaremos en constantes cinéticas, las cuales, según se estableció en el modelo correspondiente, son los correspondientes a cada una de las reacciones que pueden presentarse en el sistema.

Se partió de datos reportados en la literatura para los parámetros K1 y K2, los cuales describen a cada uno de los grupos isocianato pertenecientes a la molécula de diisocianato. Como se mencionó, los exponentes marcados con * en un grupo funcional indican que este grupo se encuentra en el extremo de una cadena. Se asume que los grupos funcionales isocianato unidos a moléculas de polímero son menos reactivos que los pertenecientes a unidades monoméricas. Esa diferencia de reactividad se debe a efectos electrónicos y estéricos.

Para calcular los parámetros relacionados con el grupo diisocianato usamos la ecuación (3.106)⁽¹⁰⁾.

$$k = 5.1 \times 10^6 \exp\left(\frac{-4900}{T}\right) \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{s}}{\text{cm}^3}\right)^{-1} \quad (3.106)$$

Los métodos comúnmente utilizados para obtener las constantes cinéticas para reacciones de poliuretanos son espectroscopía con rayos infrarrojos, calorimetría diferencial de barrido y seguimiento de temperatura adiabática. Las dos primeras técnicas dan mejores resultados en reacciones lentas, carentes de catalizadores. Se asume una reacción de segundo orden global. Asimismo se asume que ambos grupos isocianato tienen la misma reactividad, por lo cual las constantes cinéticas K1 y K2 tienen el mismo valor, lo cual es válido para MDI pero podría no serlo en otros casos, por ejemplo al utilizar TDI.

Se emplea la ecuación anterior para cada una de las temperaturas a las cuales tenemos datos experimentales, con lo cual podemos apreciar el efecto de la temperatura dentro de la reacción. Esto quedará claramente demostrado en las gráficas presentadas dentro del capítulo correspondiente a resultados.

Así mismo se ha calculado el efecto de la variación del Coeficiente de Desbalance Estequiométrico, tomando como base 1 L de sistema, por lo cual se procede a variar el citado coeficiente por medio de la variación de las concentraciones de las especies químicas presentes.

Tabla 3.4 Representación de especies y propiedades físicas

Especie Química	Representación	Densidad (g/ml) (a20°C)	PM (g/mol)
Diisocianato	A0	1.290	250
Butanodiol	BP0	1.020	90
Poliéster	B20	1.024	2500
Diamina	D2	0.804	144.26
Glicerol	Bf	1.261	92.09

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO ⁽⁷⁾

El modelo cinético presentado en Vivaldo Lima et al. ⁽⁷⁾ fue implementado en lenguaje del paquete Scientist TM por el Dr. Vivaldo Lima y en lenguaje Fortran por el Dr. Flores-Tlacuahuac. Para esta Tesis se usó el programa en Scientist TM del Dr. Vivaldo.

La conversión representada en las gráficas de este capítulo se refiere a la conversión del grupo oxhidrilo, (OH), el cual puede provenir tanto del poliéster como del butanodiol. Es decir, se toma en cuenta la conversión de dicho grupo independientemente de su procedencia.

Para aplicar el modelo al sistema de reacción reportado en Castro et al. (11), era necesario contar con los parámetros cinéticos adecuados. Para algunos parámetros se tenían valores estimados en la literatura, pero para el resto no se tenían valores.

Antes de proceder a la estimación de parámetros por regresión no lineal multivariable, se procedió a realizar un análisis de sensibilidad de parámetros para detectar qué parámetros tenían mayor impacto en las respuestas medidas y para estimar rangos adecuados de variación de los mismos. Las Figuras 4.1 a 4.27 muestran gráficamente el efecto de los parámetros cinéticos involucrados en la reacción sobre las respuestas estudiadas.

Ya que se contaba con rangos de variación adecuados para los parámetros, se procedió a estimar los valores correspondientes a cada temperatura, usando el módulo de regresión no lineal multivariable del paquete Scientist TM. Al tener los valores de todos los parámetros se procedió a realizar la comparación entre los valores simulados y los datos experimentales, para todas las condiciones para las cuales se tenían datos experimentales.

Finalmente, se hicieron algunas simulaciones para estudiar el efecto de algunos componentes del sistema de reacción. Se estudió el efecto del coeficiente de desbalance estequiométrico, el efecto

de la concentración de diamina, de la concentración de un agente multifuncional (triol), y de la relación poliéster/extendedor de cadena.

Para usar Scientist™ es necesario escribir el modelo matemático correspondiente en un archivo de modelo, el desarrollar la hoja de datos experimentales correspondiente, así como la hoja de parámetros involucrados para poder llevar a cabo la simulación deseada. El paquete permite múltiples opciones para el diseño y desarrollo de las gráficas generadas por simulación, así como varias opciones para establecer el método de ajuste necesario para los resultados obtenidos.

4.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Dentro de los resultados obtenidos comentaremos cada una de las siguientes gráficas en las cuales se ha desarrollado el análisis de sensibilidad de cada uno de los parámetros involucrados en la cinética de la reacción. Es importante puntualizar que las variaciones del valor de cada parámetro han sido del 40% alrededor de un valor de referencia, ya sea aumento o disminución del valor en cuestión.

Anteriormente se definió cada parámetro, con lo cual es mucho más fácil entender el posible efecto de cada uno de ellos sobre los resultados obtenidos. En cada caso se comentan los resultados obtenidos, así como la importancia de cada uno de los parámetros. A continuación se presenta una tabla con los valores de referencia empleados para cada parámetro.

Tabla 4.1 Parámetros usados en los análisis de sensibilidad.

Parámetro/Unidades	- 40 %	Valor de Referencia	+ 40 %
K1 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0477	0.0795	0.1113
K2 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0477	0.0795	0.1113
K3 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0150	0.0250	0.0400
K4 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0150	0.0250	0.0400
K1S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0060	0.0100	0.0140
K2S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0060	0.0100	0.0140
K3S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.0060	0.0099	0.0140
K4S [L mole ⁻¹ min ⁻¹]	0.0060	0.0099	0.0140
FEF	2.1300	3.5500	4.9700

Los valores de cada parámetro tomados como referencia son los correspondientes a los resultados obtenidos gracias a un estudio preliminar con datos experimentales industriales, para un sistema de reacción a condiciones similares a las reportadas en Castro et al. (11).

En este caso se ha realizado el análisis de sensibilidad con los resultados obtenidos a la temperatura de 50°C, la cual ha sido elegida debido al número de datos experimentales obtenidos, así como por los resultados obtenidos gracias a la implementación del modelo, siendo esta temperatura a la cual se tuvieron mejores ajustes

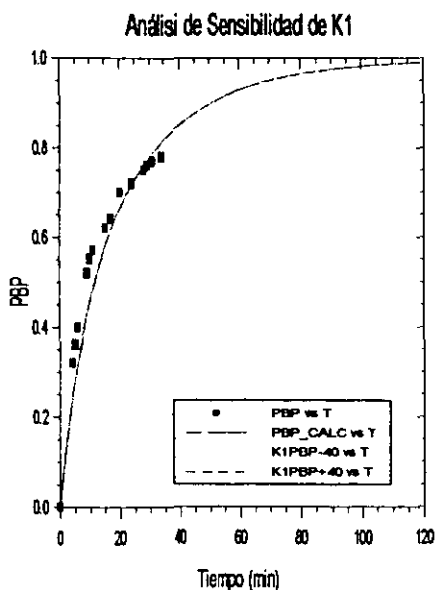


Fig. 4.1 Efecto de K1 sobre la Conversión.

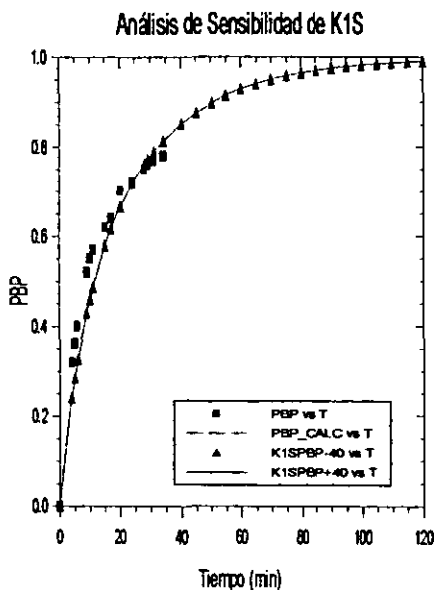


Fig. 4.2 Efecto de K1S sobre la Conversión.

En la Fig. 4.1 se observa cómo no influye la variación de K1 en un rango de 40 % alrededor del valor de referencia sobre la conversión del grupo oxhidrido del poliéster. Lo mismo sucede con el parámetro K1S, como se observa en la Fig. 4.2. Cabe recordar que estos parámetros son constantes cinéticas de reacciones de grupos diisocianato o isocianato con grupos oxhidrido del poliéster, recordando que los parámetros marcados con (*) son los correspondientes a grupos isocianato

unidos a cadenas poliméricas, (Capítulo3). En la Fig 4.3 apreciamos pequeñas variaciones en la gráfica de viscosidad respecto al valor de K1; sin embargo los cambios son mínimos, seguimos viendo que el parámetro K1 no influye en los resultados, en el rango de variación de +/- 40% del valor de referencia. En la Fig. 4.4 se observa una variación importante al disminuir el valor de K1S. Se retrasa el aumento en el valor de viscosidad, esto debido a que el parámetro K1S está presente en la cinética de la reacción de un grupo isocianato unido a una cadena polimérica con un grupo oxhidrido del poliéster.

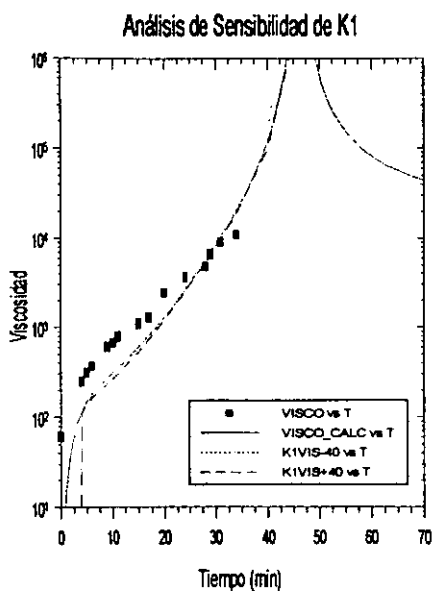


Fig. 4.3 Efecto de K1 sobre la Viscosidad

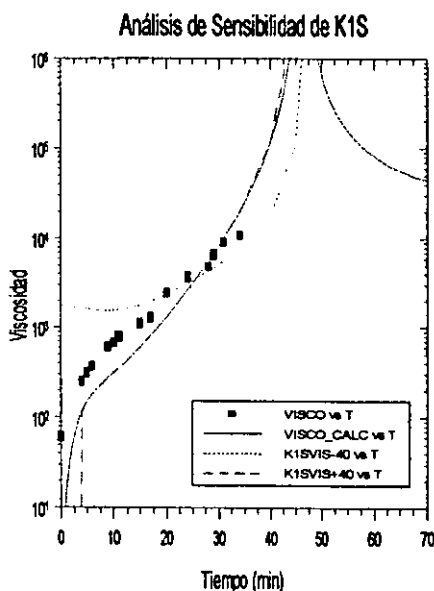


Fig. 4.4 Efecto de K1S sobre la Viscosidad

En la Fig. 4.5 podemos apreciar que no se presentan cambios significativos sobre el Peso Molecular promedio en peso. El parámetro K1 no afecta este resultado según el modelo, todo esto dentro del rango de variación seleccionado. En la Fig. 4.6 observamos un cambio drástico; al disminuir el valor de K1S un 40 % respecto al valor de referencia y dentro del rango de tiempo

estudiado. Encontramos que no aumenta el peso molecular, obteniendo en promedio moléculas del mismo tamaño. Esto concuerda con el comportamiento de la Fig. 4.2, donde se observa que la variación de K1S no afecta sensiblemente la conversión de grupos oxhidrido del poliéster.

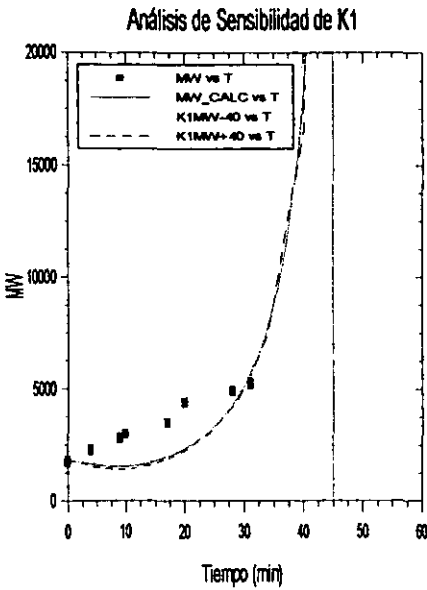


Fig. 4.5 Efecto de K1 sobre el Peso Molecular

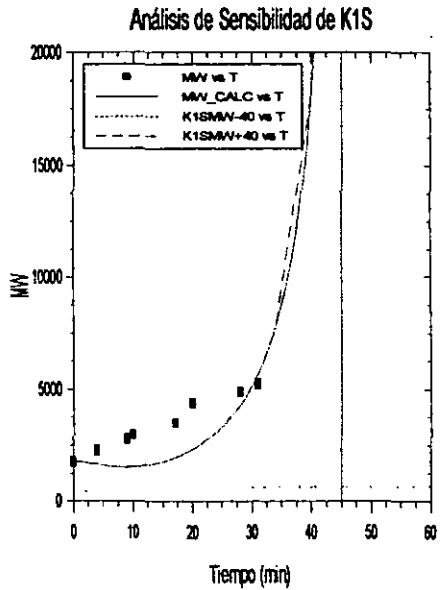


Fig. 4.6 Efecto de K1S sobre el Peso Molecular

En la Fig. 4.7 podemos apreciar un comportamiento similar al presentado en las gráficas correspondientes a K1 y K1S. Sin embargo, se aprecia una ligera disminución en la conversión del grupo oxhidrido del poliéster al disminuir un 40% el valor de K2. En la Fig. 4.8 se aprecia que la conversión no se ve afectada por la variación, dentro del rango seleccionado, del parámetro K2S.

Análisis de Sensibilidad de K2

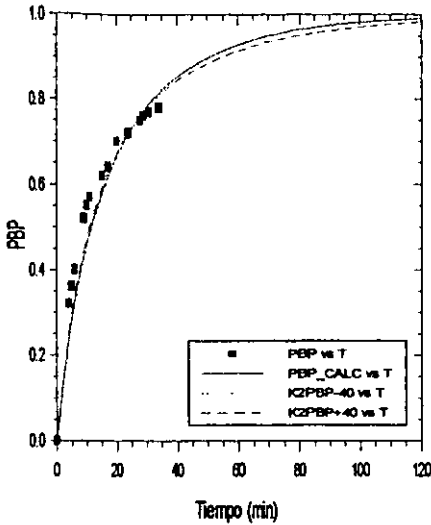


Fig. 4.7 Efecto de K2 sobre la Conversión.

Análisis de Sensibilidad de K2S

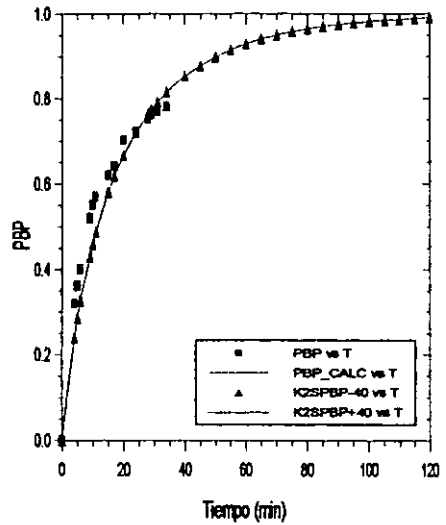


Fig. 4.8 Efecto de K2S sobre la Conversión

Análisis de Sensibilidad de K2

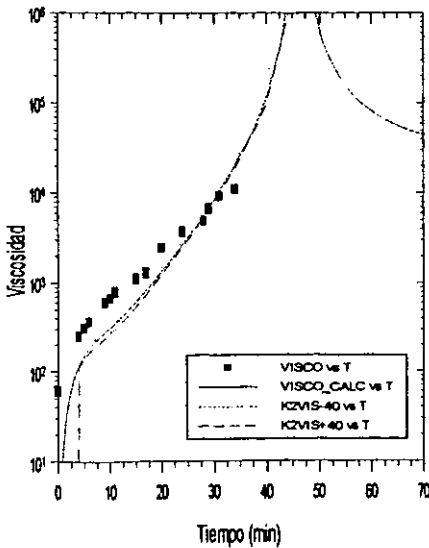


Fig. 4.9 Efecto de K2 sobre la Viscosidad.

Análisis de Sensibilidad de K2S

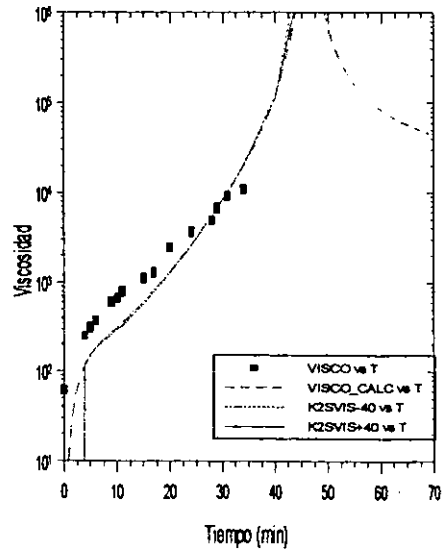


Fig. 4.10 Efecto de K2S sobre la Viscosidad

En las Figs. 4.9 y 4.10 no se aprecian variaciones significativas en cuanto a los resultados obtenidos mediante la simulación en viscosidad al variar los parámetros K2 y K2S dentro del rango seleccionado de +/- 40% del valor de los parámetros tomados como referencia.

Análisis de Sensibilidad de K2

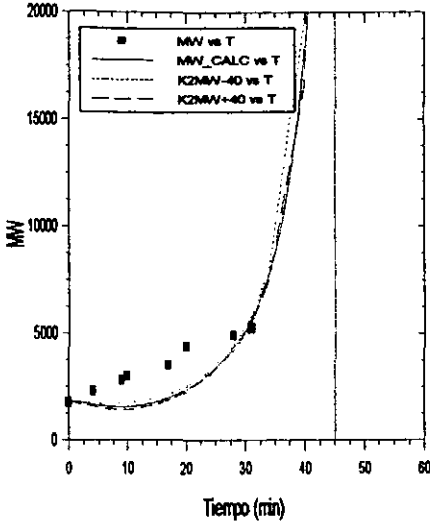


Fig. 4.11 Efecto de K2 sobre el Peso Molecular

Análisis de Sensibilidad de K2S

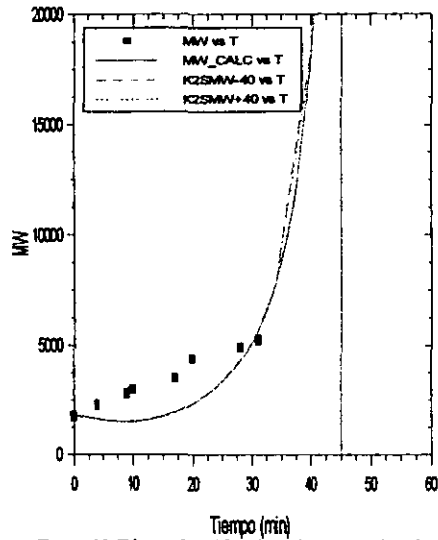


Fig. 4.12 Efecto de K2S sobre el Peso Molecular

Análisis de Sensibilidad de K3

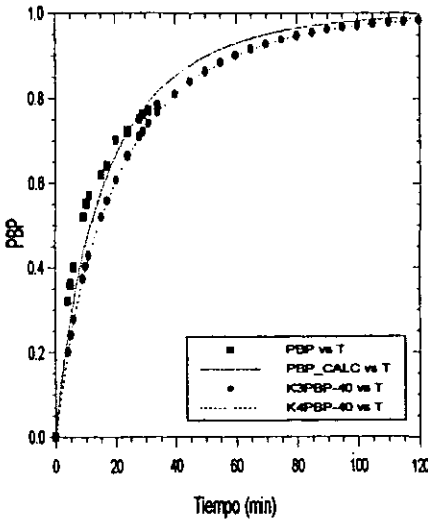


Fig. 4.13 Efecto de K3 sobre la Conversión

Análisis de Sensibilidad de K3S

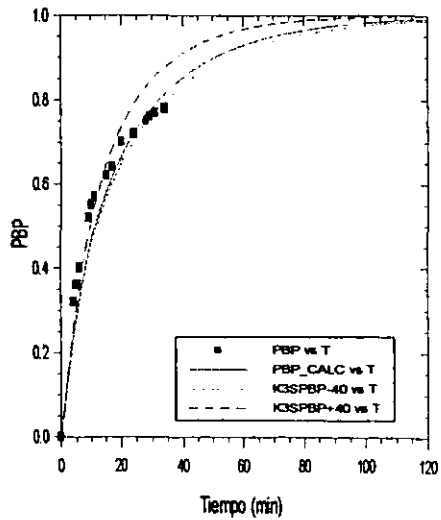


Fig. 4.14 Efecto de K3S sobre la Conversión

En las Figs. 4.11 y 4.12 no se presentan variaciones significativas sobre el peso molecular al variar K2 y K2S dentro del rango seleccionado de variación respecto a los valores de referencia tomados. A diferencia de las figuras anteriores, en las cuales se ilustra el efecto de la variación del valor de los parámetros sobre la conversión, se observa en las figuras 4.13 y 4.14 una variación de la conversión al variar los parámetros K3 y K3S, los cuales son constantes cinéticas de las reacciones cinéticas de los grupos oxhidrido del diol con el diisocianato e isocianato unido a una cadena polimérica, respectivamente.

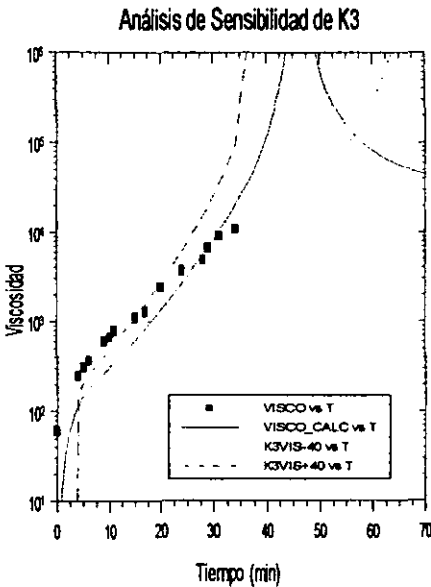


Fig. 4.15 Efecto de K3 sobre la Viscosidad

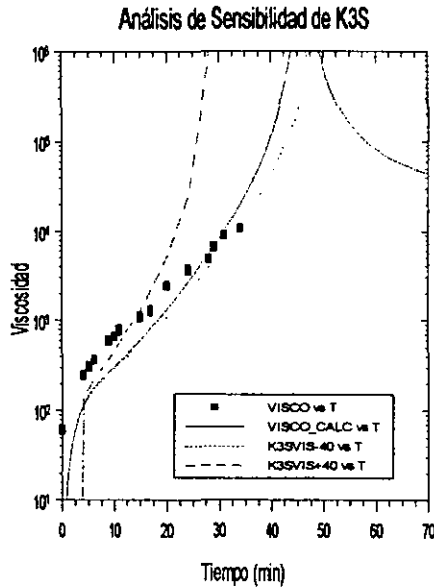


Fig. 4.16 Efecto de K3S sobre la Viscosidad

En la Fig. 4.15 se puede observar la importancia del parámetro K3 sobre la viscosidad, a las condiciones presentes en esta simulación. Al aumentar el valor de K3 se anticipa el punto de gelación. Se presenta un comportamiento similar en la Fig. 4.16. Al aumentar el valor del parámetro K3S se incrementa el valor de viscosidad.

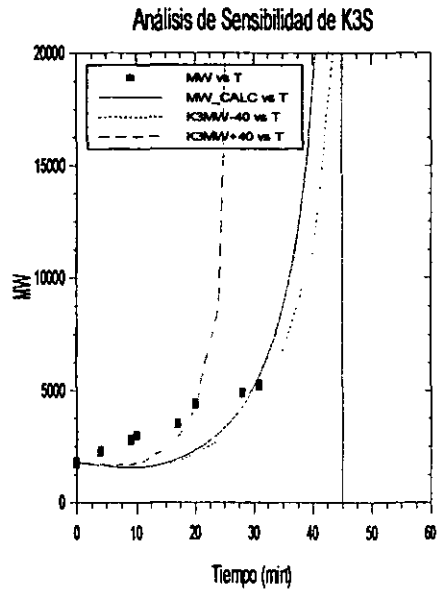
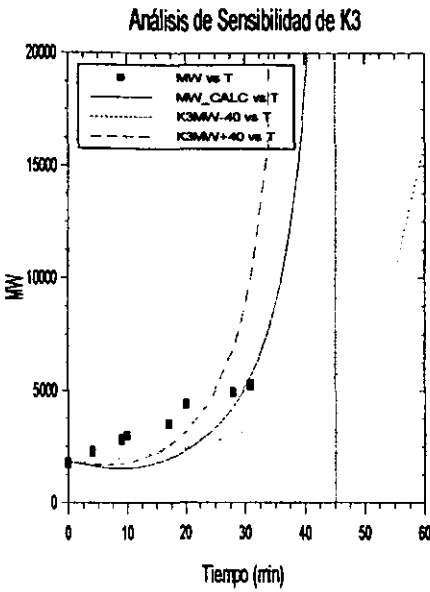


Fig. 4.17 Efecto de K3 sobre el Peso Molecular. Fig. 4.18 Efecto de K3S sobre el Peso Molecular

En la Fig. 4.17 es aún más claro el efecto directo del parámetro K3 sobre los resultados. Al disminuir este parámetro, el punto de gelación se retrasa significativamente. Después de observar las 3 gráficas correspondientes al parámetro K3 podemos concluir que hasta el momento éste es el parámetro más importante de nuestro modelo para nuestro sistema de reacción, ya que es el que presenta mayores variaciones en los resultados dentro del rango de variación manejado. Esto mismo podemos concluir tras analizar las gráficas correspondientes a la variación del parámetro K3S en la Fig. 4.18. Sin embargo, se puede observar la diferencia entre el efecto producido por K3 y K3S. Este último retrasa el punto de gelación al igual que el primero, pero en un tiempo menor. El efecto de disminuir K3S sobre los resultados es menor al de disminuir K3.

Análisis de Sensibilidad de K4

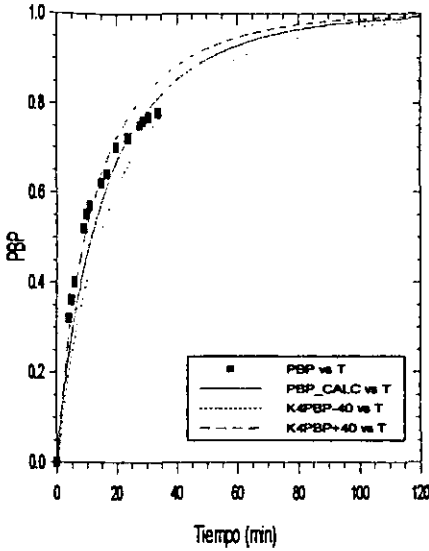


Fig. 4.19 Efecto de K4 sobre la Conversión

Análisis de Sensibilidad de K4S

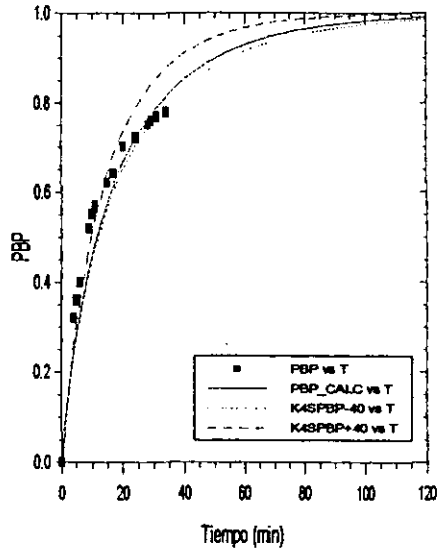


Fig. 4.20 Efecto de K4S sobre la Conversión

Análisis de Sensibilidad de K4

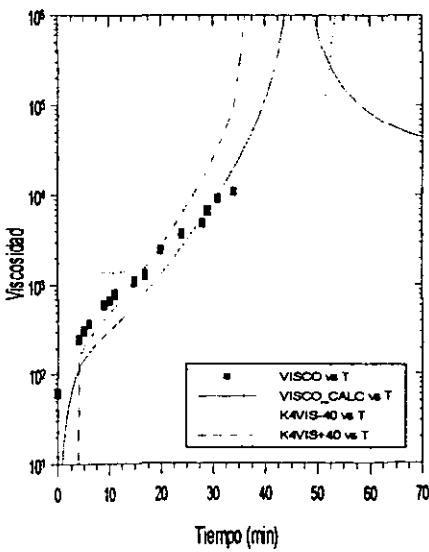


Fig. 4.21 Efecto de K4 sobre la Viscosidad

Análisis de Sensibilidad de K4S

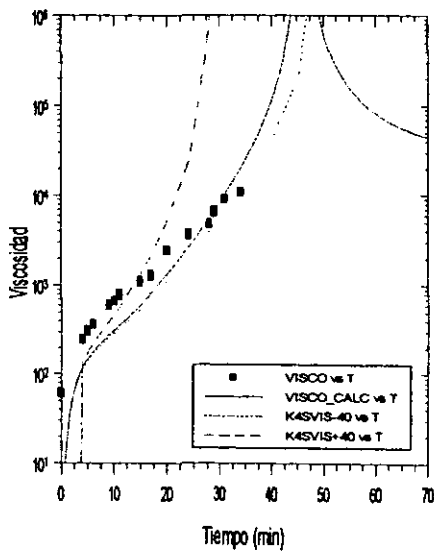


Fig. 4.22 Efecto de K4S sobre la Viscosidad

Para analizar las figuras anteriores debemos recordar lo señalado en el Capítulo 3, respecto a la procedencia de cada uno de los parámetros. Cabe mencionar que los parámetros K3 y K4 son los correspondientes a la cinética de las reacciones entre los grupos diisocianato y los oxhidrilo del diol, los parámetros K3S y K4S son los correspondientes a grupos isocianato unidos a una cadena polimérica en reacción con los grupos oxhidrilo del diol.

La Fig. 4.19 es muy parecida a la generada en el análisis correspondiente a K3, sin embargo necesitamos analizar las siguientes para poder concluir la similitud entre ambos parámetros.

En la Fig. 4.20 podemos observar un comportamiento lógico, ya que al aumentar el valor del parámetro K4 aumenta la conversión.

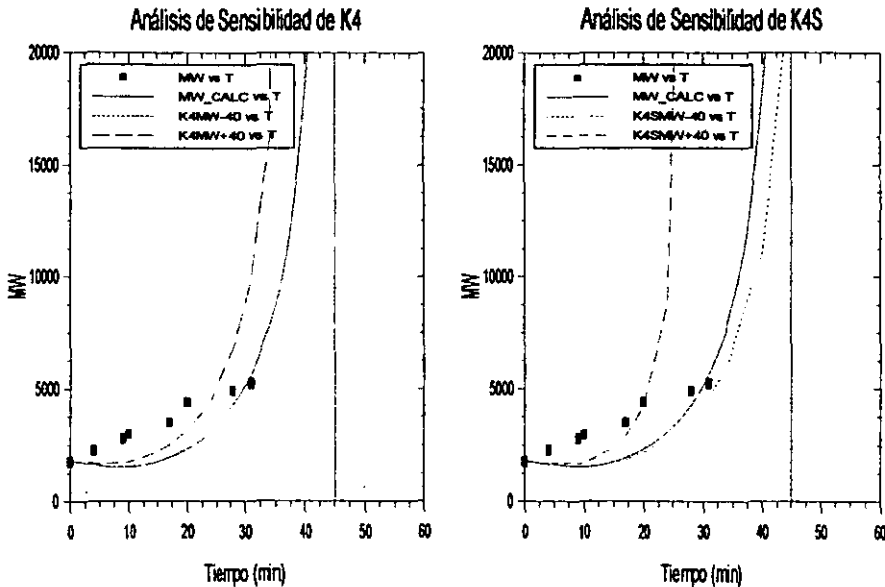


Fig. 4.23 Efecto de K4 sobre el Peso Molecular Fig. 4.24 Efecto de K4S sobre el Peso Molecular

En la Fig. 4.23 se puede apreciar el importante efecto que tiene el parámetro K4 sobre el peso molecular. Al aumentar el valor de dicho parámetro se presenta en menor tiempo el punto de gelación, mientras que al disminuir el valor del parámetro se obtienen moléculas del mismo peso molecular promedio. El mismo efecto se aprecia en la Fig. 4.24 al aumentar un 40 % el valor del parámetro, sin embargo, a diferencia de la Fig. 4.23, al disminuir el parámetro K4S se presenta un aumento del peso molecular promedio un poco menor al presentado con el valor de referencia.

Se confirma que al aumentar el valor de cualquier parámetro que representa una constante cinética de alguna reacción en la cual se ven involucradas las especies pertenecientes al sistema experimental se anticipa el punto de gelación.

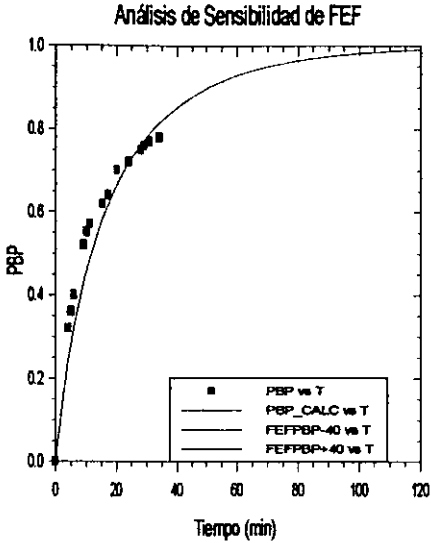


Fig. 4.25 Efecto de FEF sobre la Conversión.

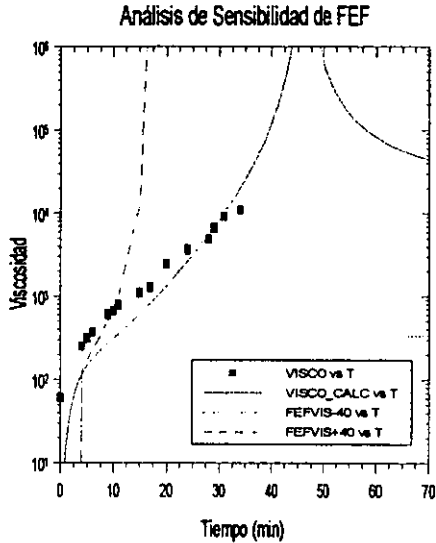


Fig. 4.26 Efecto de FEF sobre la Viscosidad

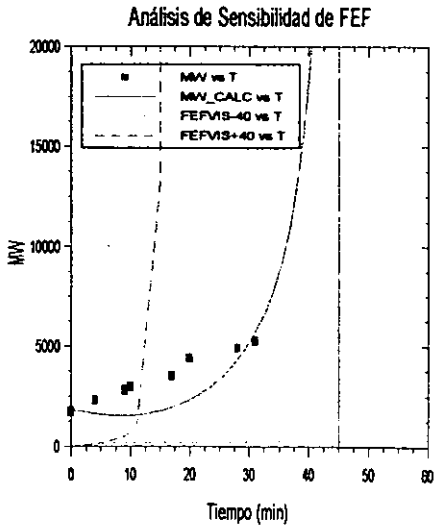


Fig. 4.27 Efecto de FEF sobre el Peso Molecular

A continuación se analizará el efecto de la variación del parámetro FEF sobre las respuestas estudiadas de la simulación. Cabe retomar lo señalado en el Capítulo 3 respecto al parámetro FEF; éste representa la funcionalidad de los grupos uretano y urea dentro del modelo. Como se puede observar en la Fig. 4.25, no se presenta variación alguna en el valor de la conversión al modificar este parámetro. Esto se debe a que estamos representado la conversión de los grupos OH y el FEF es un parámetro relacionado con la funcionalidad de los grupos uretano y urea.

El efecto del FEF sobre la viscosidad es drástico. Al considerar que los grupos alofanato se comportan como unidades multifuncionales y aumentan el valor de la funcionalidad, el polímero crece más rápido, aumentando Mw y Viscosidad, ya que existe una relación estrecha, presentada en la ecuación 3.104, entre ambas respuestas. Al aumentar el valor de FEF se anticipó el punto de gelación.

4.3 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS Y COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES

Tras el análisis de sensibilidad de parámetros se procedió a la estimación de los valores de los mismos, partiendo de los valores de referencia reportados en la literatura para cada uno de ellos. Se realizaron múltiples simulaciones en modo de regresión no lineal hasta encontrar los valores válidos para el sistema en cuestión. A continuación se presentan los resultados obtenidos, en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Concentrado de parámetros del modelo a 30, 50 y 90 °C

Parámetro/Unidades	30 °C	50°C	90°C
K1 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.02924	0.07950	0.45000
K2 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.29240	0.07950	0.45000
K3 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.01400	0.02500	0.20000
K4 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.01400	0.02500	0.20000
K5* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	1.00000	1.00000	1.00000
K6* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	1.00000	1.00000	1.00000
K7 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.01000	0.01000	0.01000
K8 [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.01000	0.01000	0.01000
K9* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	1.00000	1.00000	1.00000
K10* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	1.00000	1.00000	1.00000
K1S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.00800	0.01004	0.05000
K2S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.00800	0.01004	0.07195

K3S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.00800	0.00999	0.01200
K4S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.00800	0.00999	0.01200
K5S* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.10000	0.10000	0.10000
K6S* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.10000	0.10000	0.10000
K7S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.00100	0.00100	0.00100
K8S [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.00100	0.00100	0.00100
K9S* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.10000	0.10000	0.10000
K10S* [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	0.10000	0.10000	0.10000
R3	0.00263	0.00263	0.00263
Func	3	3	3
Fef	4	4	4
Fmg	20	20	20
Kvis [cP]	1.0 E-4	4.9 E-5	9.8 E-6
Nvis	2.00000	2	2
Mvis	2.00000	2	2

*Estos parámetros no varían respecto a la temperatura ya que las especies presentes en las ecuaciones involucradas solo estuvieron presentes en las simulaciones señaladas a 50 °C

En el Capítulo 3 se menciona el significado de cada parámetro. En cada caso se describe la figura así como las especies presentes y concentraciones de las mismas para obtener los resultados presentados.

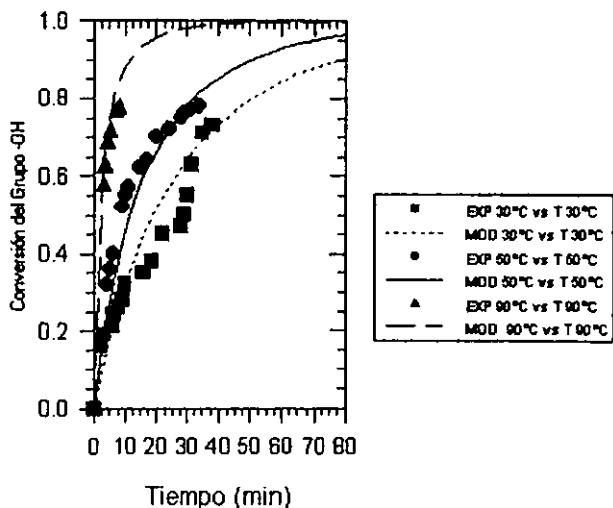


Fig. 4.28 Conversión del grupo -OH

En la Fig.4.28 vemos el efecto de la temperatura sobre la conversión de grupos oxhidrilo. Al aumentar la temperatura se presenta mayor conversión de estos grupos en menor tiempo. Según el cuadro de símbolos apreciamos una rápida conversión del grupo oxhidrilo a 90 °C, la velocidad de conversión va disminuyendo conforme disminuye la temperatura.

En la Fig. 4.29 podemos ver el efecto de la temperatura de reacción sobre los pesos moleculares promedio en peso, \overline{M}_w , y en número, \overline{M}_n . Se presentan los datos experimentales (11) y los resultados de las distintas simulaciones para cada caso. Se aprecia el marcado efecto de la temperatura de reacción sobre \overline{M}_w , ya que el peso total de la mezcla polimérica depende en gran medida de la conversión de los reactivos. A 90°C se aprecia un aumento muy marcado de \overline{M}_w ; sin embargo, a cada una de las temperaturas de reacción se presenta el punto de gelación a tiempos distintos. En los tres casos se observa el aumento repentino del valor del \overline{M}_w , en el punto de gelación. En la Fig. 4.30 se observa la relación entre viscosidad y \overline{M}_w . El aumento de la viscosidad en cada caso corresponde a la respuesta presentada por el valor de \overline{M}_w para cada temperatura.

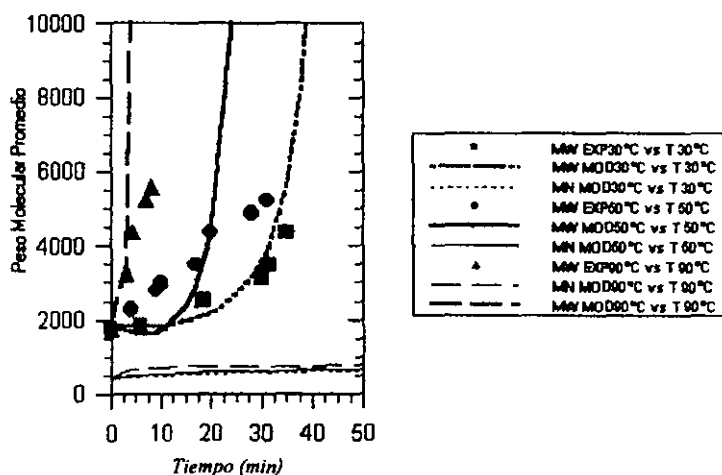


Fig. 4.29 \overline{M}_w y \overline{M}_n a distintas temperaturas de reacción.

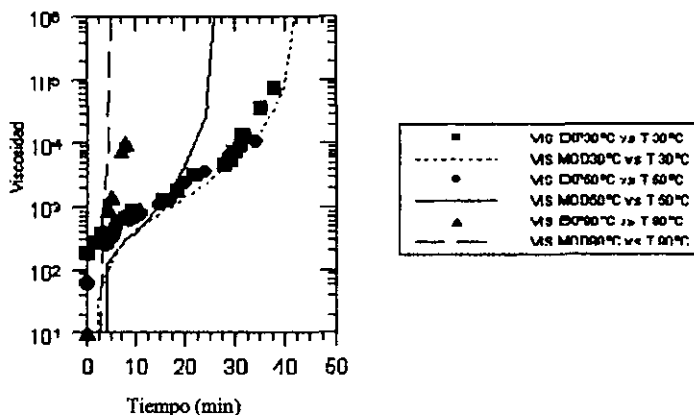


Fig. 4.30 Efecto de la temperatura de reacción sobre la viscosidad

En las Figuras 4.31, 4.32 y 4.33 se presentan las predicciones de la concentración para los reactivos presentes en el sistema. A representa la concentración total de grupos isocianato como monómeros, A1 y A2 a cada uno de los grupos isocianato, BP los grupos oxhidrilos del 1,4-Butanodiol, B a los grupos oxhidrilo presentes en el poliéster y BT la concentración total de grupos oxhidrilo en el sistema. En cada una de las figuras se observa cómo las concentraciones de los reactivos decaen en forma rápida y clara desde el inicio de la reacción de polimerización. Esto sucede desde los primeros minutos. Con el paso del tiempo este decaimiento se presenta en forma mucho más gradual. El diol de bajo peso molecular, en este caso 1,4-Butanodiol se consume casi completamente desde el inicio de la reacción. Esto es debido a la mayor reactividad de los grupos isocianato con los grupos oxhidrilo del 1,4-Butanodiol, respecto a los mismos grupos presentes en el poliéster.

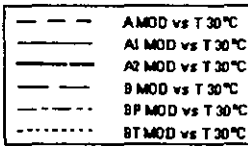
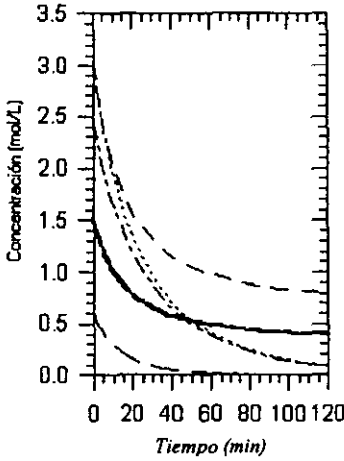


Fig. 4.31 Predicción de concentraciones de Grupos isocianato y oxhidrilo a 30°C

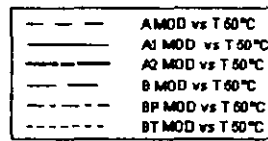
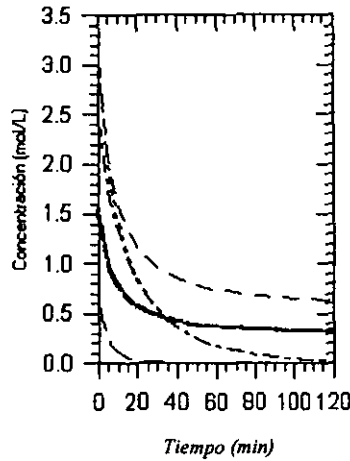


Fig. 4.32 Predicción de concentraciones de grupos isocianato y oxhidrilo a 50°C

En cada uno de los casos se indica la temperatura a la cual se realizó la simulación. Es importante apuntar el efecto de la temperatura sobre el consumo de los grupos oxhidrilo del poliéster, a mayor temperatura el consumo de los mismos se presenta en menor tiempo debido a que el aumento de temperatura favorece la reacción.

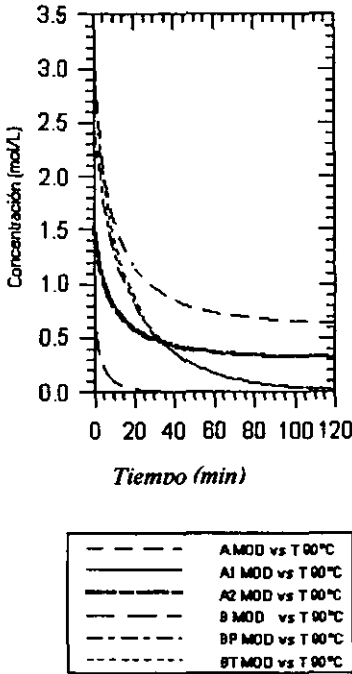


Fig. 4.33 Predicción de concentraciones de Grupos isocianato y oxhidrilo a 90°C

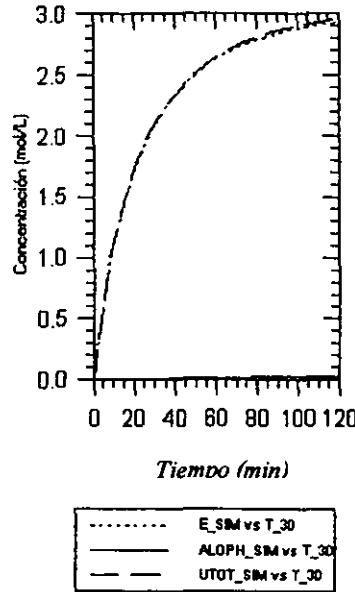


Fig. 4.34 Concentraciones de uretano, alofanato y polímero total a 30 °C

Las figuras 4.34, 4.35 y 4.36 muestran el efecto de la temperatura sobre las concentraciones de uretano, E, alofanato, ALOPH, y polímero total, UTOT, durante la reacción. A 90°C, Fig.4.34, se aprecia cómo la concentración del grupo funcional uretano crece hasta un valor máximo y después decrece, ésto al mismo tiempo que la concentración del grupo funcional alofanato aumenta en forma estable. La disminución de la concentración del grupo uretano indica que en algún punto el consumo de uretano para producir alofanato es mayor que el producido por la reacción entre los grupos funcionales oxhidrilo e isocianato. Cuando la temperatura de reacción es de 30 y 50 °C no se aprecia este efecto; simplemente se puede observar el aumento en la concentración de alofanato en forma proporcional a la disminución en la concentración del grupo uretano, no se aprecia la disminución en la concentración del grupo uretano.

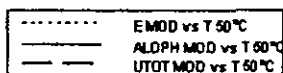
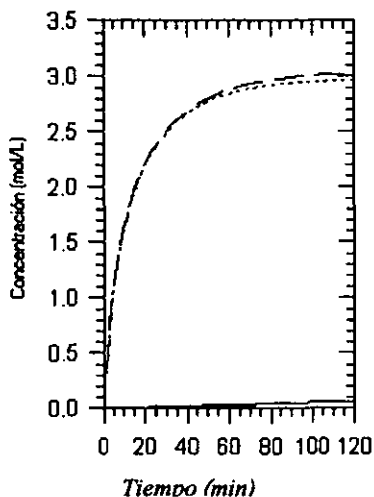


Fig. 4.35 Concentraciones de uretano, alofanato y polímero total a 50 °C

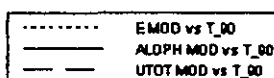
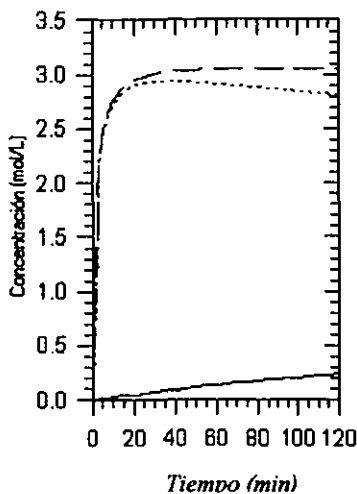


Fig. 4.36 Concentraciones de uretano, alofanato y polímero total a 90 °C

4.4 INTRODUCCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS EN EL SISTEMA ORIGINAL ⁽¹⁾

A continuación se presenta el efecto de adición de diamina y de un grupo trifuncional, glicol. El análisis se hizo a 50°C debido a que a ésta temperatura se contaba con el mayor número de datos experimentales y se tenían por tanto, mejores estimados de los parámetros del modelo. En cada caso se indican las variaciones realizadas para cada simulación y la consecuente obtención de cada gráfica.

En la Fig. 4.37 se presentan los resultados de la evolución de los pesos moleculares promedio \overline{Mw} y \overline{Mn} , a la temperatura de referencia al agregar al sistema dos diaminas, una a la vez, de distinta reactividad.

Se agregó diamina conservando el valor del coeficiente de desbalance estequiométrico en 1. Se disminuyeron las concentraciones iniciales de diol y poliéster y se mantuvo el valor de la concentración inicial de grupos isocianato. La Tabla 4.3 muestra las concentraciones iniciales correspondientes a cada una de las especies presentes durante la simulación, así como los parámetros adicionales usados. El resto de los parámetros permanecen sin cambio respecto a los utilizados a la temperatura de referencia, 50°C, que fueron presentados dentro de este mismo capítulo.

La Fig. 4.37 muestra que la diamina de mayor reactividad precipita el aumento del $\overline{M_w}$ debido a que su reactividad es mayor a la presentada por los grupos oxhidrilo, con lo que se obtiene el punto de gelación en menor tiempo que cuando no esta presente dentro del sistema. La diamina de baja reactividad produce el mismo efecto, solo que el punto de gelación se retrasa, lo cual era esperado debido a su menor reactividad, respecto a la primera diamina.

Tabla 4.3 Parámetros y concentraciones iniciales en el caso de adición de diamina.

Parámetro	D2 Baja Reactividad	50°C (Referencia)	D2 Alta Reactividad
K5	1.00000	0.00000	0.100000
K6	1.00000	0.00000	0.100000
K5S	0.10000	0.00000	0.01000
K6S	0.10000	0.00000	0.01000
A0	1.52615	1.52615	1.52615
B20	0.14530	0.30520	0.14530
BPO	0.92680	1.22100	0.92680
D0	0.45410	0.00000	0.45410

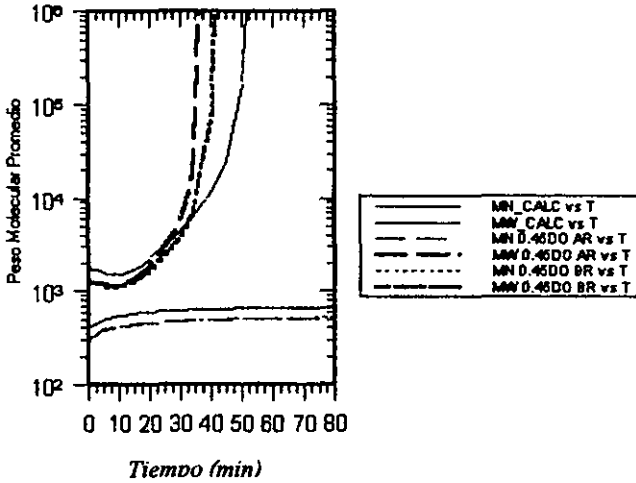


Fig. 4.37 Predicciones de \overline{M}_w y \overline{M}_n a 50°C en presencia de Diaminas de alta y baja reactividad

El siguiente paso de este estudio fue el realizar las simulaciones correspondientes a la presencia de una diamina dentro del sistema experimental, variando tan solo la concentración de la misma. Se tomó como referencia la diamina con alta reactividad del experimento anterior

Tabla 4.4 Concentraciones usadas en el estudio del efecto de concentración de diamina.

Parámetro	0.35 D0	50°C (Referencia)	0.55 D0
A0	1.52615	1.5265	1.52615
B20	0.19530	0.3052	0.09530
BPO	0.97680	1.2210	0.87680
D0	0.35410	0.0000	0.55410

En la Fig. 4.38 vemos el resultado de este estudio. Los resultados obtenidos difieren de los esperados. Al aumentar la concentración del sistema se esperaba que el punto de gelación ocurriera en menor tiempo que a una concentración menor; sin embargo, se observa el efecto contrario. En primera instancia se buscó mantener el coeficiente de desbalance estequiométrico en 1; sin embargo, la variación de las concentraciones iniciales parece no haber sido la indicada, ya que se

disminuyó en forma importante la concentración inicial del diol, lo cual podría explicar el resultado obtenido.

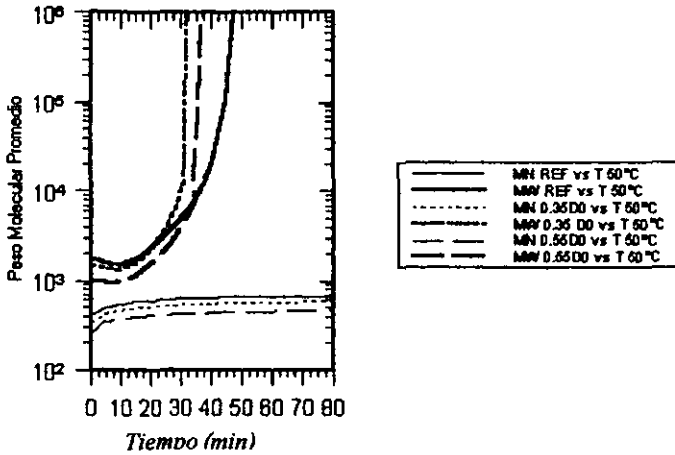


Fig. 4.38 Predicciones de \overline{M}_w y \overline{M}_n a 50°C a distintas concentraciones de diamina.

La Fig. 4.39 presenta los resultados correspondientes a las conversiones del grupo oxhidrilo para cada uno de los casos de la adición de diamina en el sistema. La línea continua y los datos experimentales corresponden al sistema de referencia; es decir, al caso en que no se adiciona aminas. En todos los casos observamos que la conversión disminuye; sin embargo, es importante apuntar que la mínima conversión obtenida fue en el último caso, cuando se presentó una mayor concentración de diamina y menor de diol, lo cual es sintomático de que se pudo incurrir en un error en el planteamiento de las concentraciones iniciales a esa simulación.

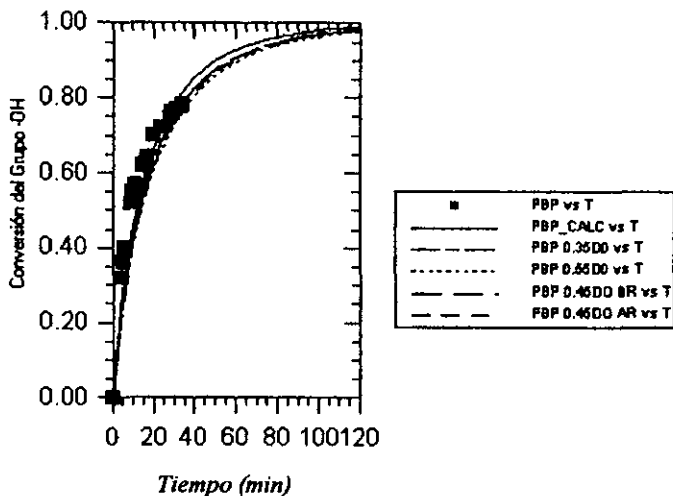


Fig. 4.39 Conversión del grupo -OH para los casos en los cuales se agregó diamina al sistema experimental.

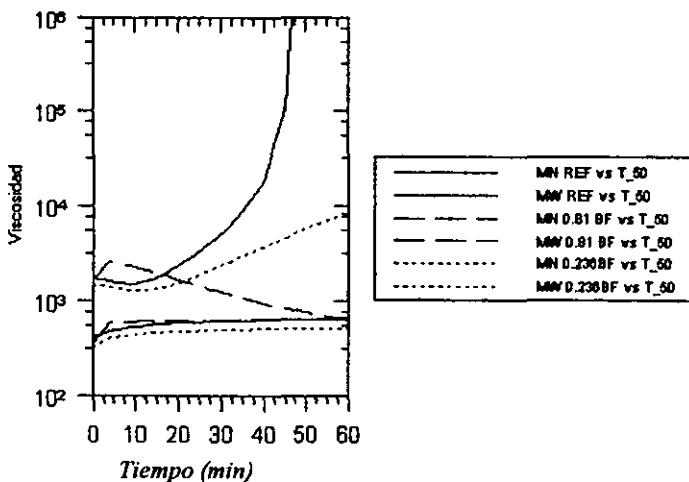


Fig. 4.40 Pesos Moleculares Promedio al incluir Glicol dentro del Sistema Reactivo

La Fig. 4.40 muestra los resultados obtenidos al incluir en el sistema un agente de entrecruzamiento trifuncional, en este caso un glicol. El resultado esperado era la presencia del

punto de gelación en un tiempo menor al obtenido en el caso de referencia, ya que al introducir el agente trifuncional se favorece la presencia de puntos de entrecruzamiento. Sin embargo, los resultados fueron diferentes a lo esperado. Al respecto podemos concluir que puede existir una falla en el modelo matemático utilizado al incluir el glicol dentro del sistema, ya que la variación de resultados es notable. Por otro lado, se presenta en la Fig. 4.41 la conversión del grupo oxhidrilo en cada uno de los casos presentados en la figura 4.40.

Tabla 4.5 Concentraciones usadas en el estudio de adición de un triol como agente de entrecruzamiento.

<i>Parámetro</i>	<i>0.8139 BF</i>	<i>50°C (Referencia)</i>	<i>0.2360 BF</i>
A0	1.52615	1.5265	1.52615
B20	0.24420	0.3052	0.19528
BP0	0.06105	1.2210	0.97680
BF0	0.81395	0.0000	0.23600

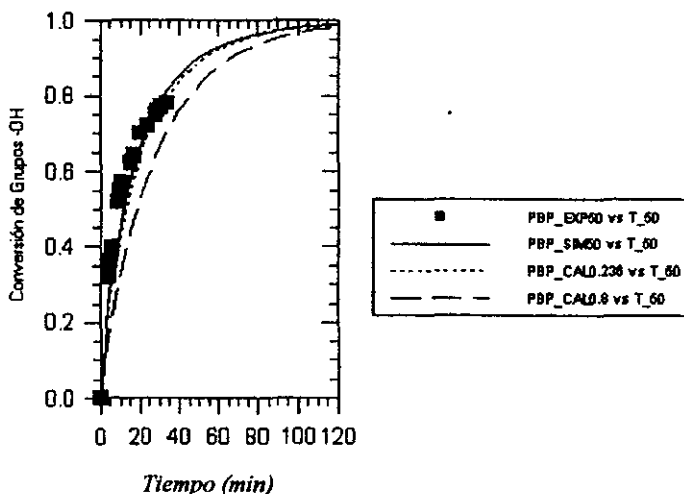


Fig. 4.41 Conversión del grupo oxhidrilo al incluir Glicol en el sistema reactivo

4.5 VARIACIÓN DEL COEFICIENTE DE DESBALANCE ESTEQUIOMÉTRICO

A continuación se presentan los resultados obtenidos al variar el valor del coeficiente de desbalance estequiométrico a cada una de las temperaturas de reacción estudiadas anteriormente. El coeficiente de desbalance estequiométrico es la relación existente dentro de un sistema reactivo de las concentraciones iniciales de los grupos funcionales involucrados en la reacción.

$$\frac{[-NHC O]}{[-OH]+[-NH_2]} = C.I.E. \quad (4.1)$$

Se realizaron las variaciones del coeficiente partiendo desde un valor base de 1 a 0.8 y 1.2 según se indica en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Concentraciones, en g/mol, usadas en el estudio del efecto del Coeficiente de Desbalance Estequiométrico.

<i>Parámetro</i>	<i>C. I. E. = 0.8</i>	<i>C. I. E. = 1</i>	<i>C. I. E. = 1.2</i>
A0	1.5261	1.5261	1.5261
B20	0.3815	0.3052	0.2543
BPO	1.52615	1.2210	0.0170

Por definición, el valor máximo del Coeficiente de Desbalance Estequiométrico es 1.0, y se define respecto al reactivo limitante. El usar un valor de 1.2 indica que el grupo funcional NCO pasó de ser reactivo limitante a reactivo en exceso.

En las figuras 4.42 a 4.45 se muestran los resultados obtenidos al variar el valor del coeficiente de desbalance estequiométrico a cada una de las temperaturas estudiadas, así como una comparación entre todas las presentadas sobre la conversión de grupos oxhidrilo. En cada uno de los casos se observa cómo al aumentar el coeficiente aumenta la conversión, debido a que se tiene un menor número de grupos oxhidrilo respecto a los grupos isociano presentes con lo cual se consumen en menor tiempo.

En la Fig. 4.45 comparamos ese efecto a distintas temperaturas.

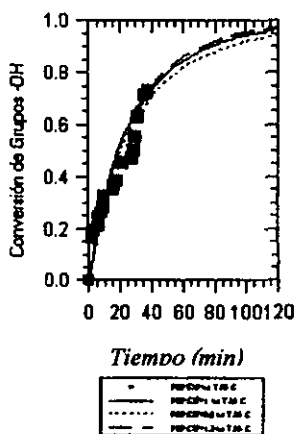


Fig. 4.42 Conversión del -OH a 30°C

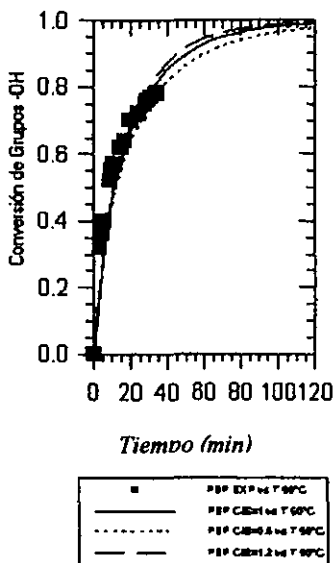


Fig. 4.43 Conversión del -OH a 50°C

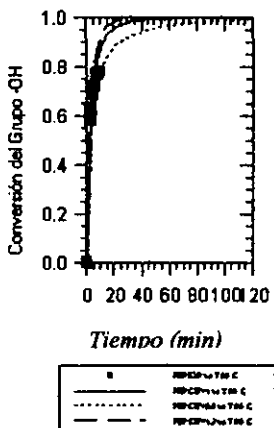


Fig. 4.44 Conversión del -OH a 90°C

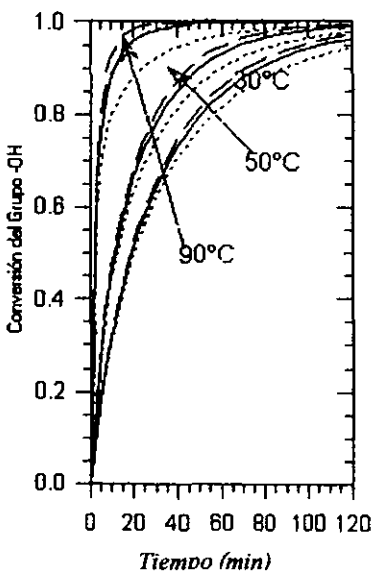


Fig. 4.45 Conversión del -OH a varias temperaturas

Las figuras 4.46 a 4.48 muestran el efecto de la variación del coeficiente de desbalance estequiométrico, a distintas temperaturas, sobre los pesos moleculares promedio. La variación es más clara en \overline{M}_w , mientras que en el \overline{M}_n no se aprecian variaciones importantes. Al aumentar el valor del coeficiente, se aprecia un aumento en el valor del \overline{M}_w . Por otro lado, al tener mayor presencia de grupos oxhidrilo en el sistema, ésto es un valor en el coeficiente de 0.8, punto de gelación ocurre más tarde. El comportamiento de esta respuesta sigue siendo acorde con el efecto de la temperatura.

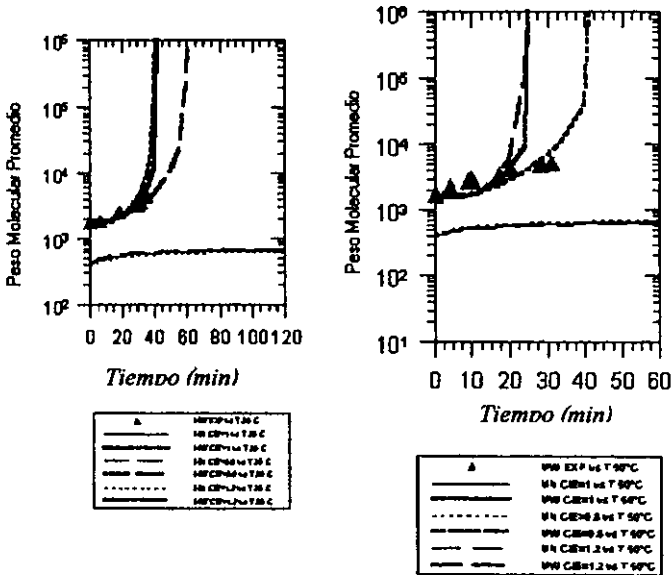
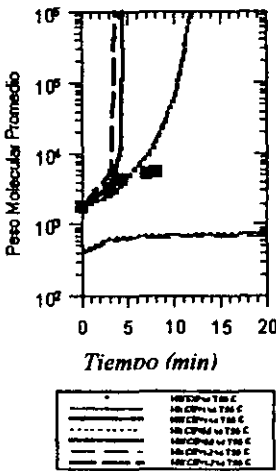


Fig. 4.46 Efecto de CIE en los Pesos Moleculares Promedio a 30 °C

Fig. 4.47 Efecto de CIE en los Pesos Moleculares Promedio a 50 °C



4.48 Efecto de CIE en los Pesos Moleculares Promedio a 90 °C

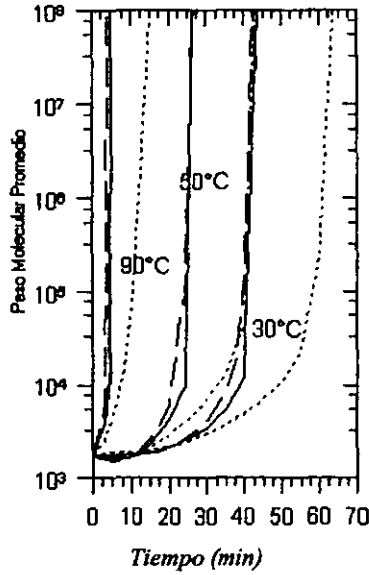


Fig. 4.49 Efecto de CIE en los Pesos Moleculares Promedio a varias temperaturas

Las figuras 4.50 a 4.53 presentan el efecto de la variación del coeficiente de desbalance estequiométrico en la viscosidad del polímero obtenido. En este caso la respuesta a la variación no siguió un patrón claro. Los resultados a una misma temperatura no muestran una tendencia definida desde el inicio de la reacción. Las líneas se cruzan en un principio para después seguir el comportamiento esperado, basándonos en los resultados obtenidos para las mismas variaciones en el valor del peso molecular promedio. Al aumentar el valor del coeficiente el punto de gelación se anticipa.

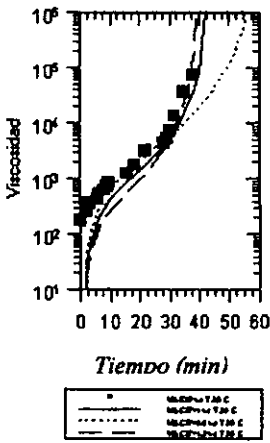


Fig. 4.50 Viscosidad a 30 °C variando el C. I. E.

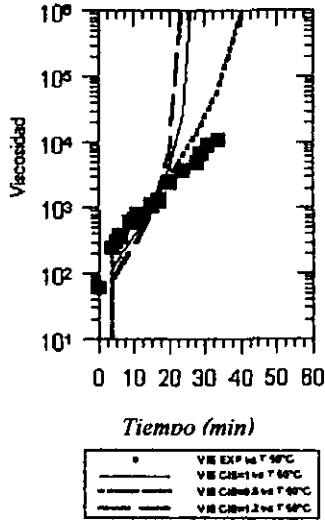


Fig. 4.51 Viscosidad a 50 °C variando el C. I. E.

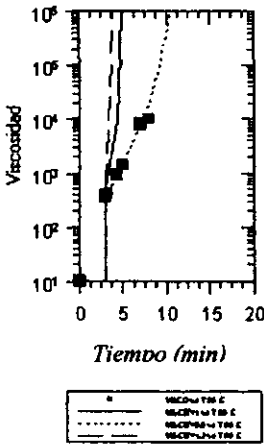


Fig. 4.52 Viscosidad a 90 °C variando el C. I. E.

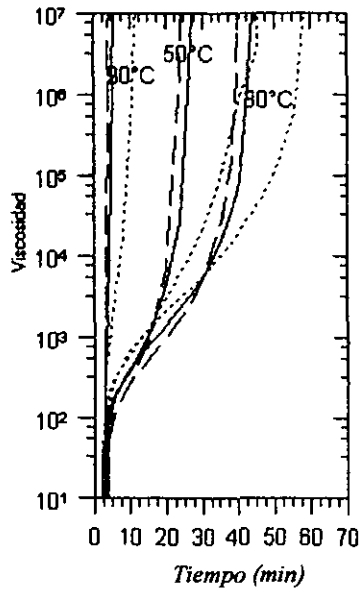


Fig. 4.53 Viscosidad a varias temperaturas variando el C. I. E.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se puede afirmar que se han alcanzado los objetivos planteados al inicio de este trabajo. Se aplicó con éxito un modelo cinético para producción de poliuretanos. Se obtuvo buena concordancia entre las predicciones del modelo desarrollado por Vivaldo Lima et al. (7) y los datos experimentales de literatura.

Se realizó un estudio de sensibilidad de parámetros, que permitió detectar los parámetros del modelo más importantes para las respuestas experimentales y hacer más eficiente la etapa de estimación de parámetros.

Se llevó a cabo un estudio de variación del coeficiente de desbalance estequiométrico, obteniendo los resultados esperados en cada caso, tomando en cuenta la variación de temperatura de reacción y tomando como base los parámetros generados en el estudio previo.

Se probó la consistencia del modelo al incorporar especies químicas que no estaban presentes durante la obtención de los resultados experimentales tomados como base pero que el modelo, debido al primer objetivo de este trabajo, ya contemplaba. En algunos casos se obtuvieron los resultados esperados, pero en otros se presentaron inconsistencias.

Es importante resaltar que en trabajos posteriores se debe estudiar y modificar la inclusión dentro del modelo de diamina y agente multifuncional, para poder mejorar el carácter predictivo del modelo. A pesar de esto, el poder reproducir datos experimentales es muy importante, ya que esto permite tener una base sólida para introducir otras especies dentro del sistema, en este caso especies que favorezcan la formación de puntos de entrecruzamiento para promover así la obtención de un gel, ó acelerar la reacción y saber en que momento se obtiene el gel y poder evitarlo si ese es el objetivo.

Como el campo de la simulación de reacciones poliméricas no ha sido explotado en gran medida en nuestro país, se considera a éste un proyecto importante que abre la puerta a trabajos posteriores en cuanto a la revisión del modelo cinético en la parte correspondiente a especies tales como el agente multifuncional, o la corroboración experimental directa de los resultados obtenidos con el modelo a cada una de las temperaturas de reacción y con las variaciones presentadas del coeficiente de desbalance estequiométrico. Así mismo sería importante el poder generar datos experimentales a las condiciones simuladas en los casos de adición de diamina y glicol, para poder realizar la estimación de los parámetros del modelo correspondientes. El contar con esa información experimental permitiría hacer un estudio más profundo para detectar la razón de las inconsistencias obtenidas con el modelo en los casos de adición de diamina y glicol.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Odian, G. *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Segunda Edición, Capítulos 1 y 2, 3. ed. 1991.
- (2) Hepburn, C. *Polyurethane Elastomers*, Second Edition, Elsevier Applied Science, 1991.
- (3) Gupta, S. K.; Kumar, A. *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, Plenum Press: New York, 1987.
- (4) Hamielec, A. E.; Tobita, H. *Polymerization Processes*. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, Inc.: New York, 1992; Vol. A21, 305-428.
- (5) Macosko, C.W.; Miller, D. R. *A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers*, *Macromolecules*, 1976, 9(2), 199.
- (6) Macosko, C.W.; Miller, D. R. *A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers*, *Macromolecules*, 1976, 9(2), 206.
- (7) Vivaldo-Lima, E.; Luna-Bárceñas G.; Flores-Tlacuahuac, A. T.; Cruz, M. A.; Manero, O. *Modelling of Non-Linear Polyurethane Production in Batch Reactors Using a Kinetic-Probabilistic Approach*. Enviado a Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001.
- (8) Richter; Macosko *Polymer Engineering Science*, 1980, 20, 921

- (9) Biesenberger S.; Joseph, A.; Donald, H. Sebastian; *Principles of Polymerization Engineering*, John Wiley & Son 1983
- (10) Castro, J. M.; Macosko, C. W.; Perry, S.J. *Viscosity Changes During Urethane Polymerization with Phase Separation*, *Polymer Communications*, 1984, 25,82-87.
- (11) Castro, J. M.; López-Serrano, F.; Camargo, R. E.; Macosko, C. W.; Tirrell, M. *Onset of Phase Separation in Segmented Urethane Polymerization*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 2067-2076.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA