

00580

6



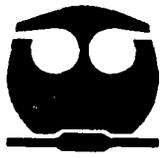
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIURETANO NO LINEAL

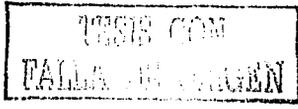
T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA (POLÍMEROS)
P R E S E N T A:
RENÉ OSVALDO VARGAS AGUILAR

Asesor: Dr. Octavio Manero Brito



MÉXICO, D. F.

2003



A



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.

**Lugar donde se realizó el trabajo:**

**Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM)**

**Asesor de tesis:**

**Dr. Octavio Manero Brito**

**Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. Eduardo Vivaldo Lima</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Enrique Saldivar Guerra</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. Leopoldo Vilchis Ramírez</b>
<b>Primer Suplente:</b>	<b>M. en C. Francisco López Serrano Ramos</b>
<b>Segundo Suplente:</b>	<b>Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos</b>

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**B**

A mis padres, por su cariño y amor.

A mis hermanos Elizabeth y Juan  
Carlos, por todos los momentos felices  
que hemos pasado juntos.

2

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales. Por la formación académica y por sentirme orgulloso de formar parte de la mejor comunidad universitaria.

Al CONACyT por la beca No. 162967 otorgada durante estos dos años.

Al PAPIT por el apoyo económico del proyecto IN106302-3 por tiempo extra requerido para concretar este trabajo.

Al Dr. Octavio Manero y al Dr. Eduardo Vivaldo por el apoyo académico, asesorías y comentarios para la realización en este trabajo y de otros proyectos, además de su valiosa amistad.

Al Dr. Francisco López Serrano, Dr. Enrique Saldivar y Al Dr. Leopoldo Vilchis por la revisión y aportaciones para este trabajo.

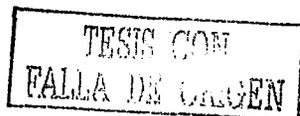
Al Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos por la revisión de este trabajo, las clases, comentarios, consejos, etc., además de su valiosa amistad.

A toda mi familia.

A Hilda A. Mondragón

A mis amigos de la facultad Pedro, Hugo, Oscar, Edgar, Pablo, José G., Irais, Omar, Martín, Eric, Noé, Verónica., y a todos los que me faltan pero que saben que son mis amigos.

A mis amigos de maestría: Fausto, Enrique S., Yenín, Blanca, Edtson, Selena, Julio, Jorge G., Enrique, Amadeo, Yao, Ignacio, ...



D

## ÍNDICE.

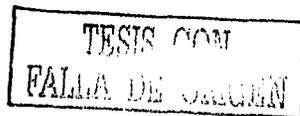
### Capítulo 1. Introducción

	Página
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.3 Antecedentes. ....	3

### Capítulo 2. Poliuretanos.

2.1 Introducción.....	6
2.2 Uretanos.....	7
2.3 Reacciones de isocianatos.....	7
2.3.1 Con polioles. ....	7
2.3.2 Con agua. ....	7
2.3.3 Con aminas.....	8
2.3.4 Reacciones secundarias de los isocianatos.....	8
2.3.5 Reacciones de polimerización de isocianatos.....	9
2.4 Isocianatos. ....	9
2.5 Polioles. ....	10
2.5.1 Polioliol-éter. ....	11
2.5.2 Polioliol-éster. ....	14
2.6 Aditivos. ....	14
2.7 Cinética. ....	15
2.7.1 Modelamiento Cinético. ....	15
2.7.2 Descripción cinética del sistema.....	15
2.7.3 Modelo Recursivo Probabilístico Macosko-Miller. ....	20
2.8 Reología. ....	26
2.9 Nomenclatura. ....	29

E



### Capítulo 3. Extrusión.

3.1 Extrusión. ....	31
3.2 Extrusión reactiva REX. ....	33
3.3 Características generales de extrusores.....	35
3.4 Clasificación de extrusores de doble husillo.....	38
3.5 Modelado de extrusión reactiva.....	39
3.6 Modelo de aproximación al reactor ideal.....	39
3.7 Ecuaciones de balance.....	45
3.8 Descripción de variables y ecuaciones.....	48
3.9 Nomenclatura. ....	50

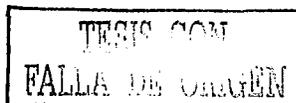
### Capítulo 4. Validación y Predicciones del Modelo.

4.1 Validación del modelo. ....	52
4.2 Predicciones del modelo.....	60
4.3 Variación del coeficiente de desbalance estequiométrico.....	72
4.4 Introducción de especies al sistema original.....	73
4.5 Conclusiones.....	79
4.6 Recomendaciones.....	80

Apéndice.....	81
---------------	----

Bibliografía.....	108
-------------------	-----

F



## **Lista de Figuras.**

- Figura 2.4.1 Isómeros de Diisocianatos de Tolueno (TDI).
- Figura 2.4.2 Diisocianato de Difenilmetano puro.
- Figura 2.8.1 Aumento de la viscosidad a diferentes velocidades de corte<sup>22</sup>
- Figura 3.1.1 Partes principales de un extrusor.
- Figura 3.3.1 Representación de un extrusor.
- Figura 3.6.1 Esquema de una cámara en forma de "C" .
- Figura 3.6.2. Diagrama de bloques de las cámaras del extrusor de doble husillo contra-rotatorio.
- Figura 3.6.3 Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio.
- Figura 3.6.4 Constantes geométricas del extrusor.<sup>10</sup>
- Figura 3.8.1 Algoritmo de cálculo
- Figura 4.2. Aumento de la viscosidad a diferentes temperaturas.<sup>22</sup>

## **Lista de tablas.**

- Tabla 2.5.1 Aplicación del Polioli-éter de acuerdo a la presencia de Radicales -OH.
- Tabla 2.5.2 Polioles tipo Poliéster. Características de los Poliésteres<sup>15</sup>
- Tabla 2.5.3 Uso de los Polioles-ésteres de acuerdo a su clase<sup>15</sup>
- Tabla 2.6.1 Propósitos de los aditivos. (ICI)<sup>16</sup>
- Tabla 3.3.1 Clasificación de extrusores<sup>25</sup>.
- Tabla 4.1.1. Condiciones iniciales para la Copolimerización de MDI, Poliéster y 1,4-Butanodiol
- Tabla 4.1.2 Pesos Moleculares y funcionalidad de especies.
- Tabla 4.1.3. Constantes cinéticas.
- Tabla 4.1.4 Datos experimentales a 30°C.
- Tabla 4.1.5. Datos experimentales a 50°C.
- Tabla 4.1.6. Datos experimentales a 90°C.
- Tabla 4.1.7. Parámetros utilizados en la expresión de aumento de la viscosidad.<sup>25</sup>
- Tabla 4.3.1. Concentración de especies variando el C.I.E.
- Tabla 4.4.1. Parámetros y concentraciones iniciales para adición de diamina.

G

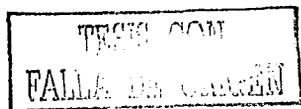


Tabla 4.4.2 Concentraciones utilizadas para analizar el efecto de la concentración de diamina.

Tabla 4.4.3. Variación de C.I.E. incluyendo diamina.

Tabla 4.4.4. Concentraciones para el estudio del agente multiol.

### **Lista de Gráficas**

Gráfica 4.1.1 Peso Molecular Promedio en peso en función del Tiempo.

Gráfica 4.1.2. Mw a diferentes temperaturas vs conversión (mod. de López-Serrano et al.)<sup>27</sup>

Gráfica 4.1.3. Mw a diferentes temperaturas vs conversión (mod. de Vivaldo et al.)<sup>3</sup>

Gráfica 4.1.4. Comparación de modelos.

Gráfico 4.2.1. Pesos moleculares promedio en peso a lo largo del extrusor.

Gráfica 4.2.2 Pesos moleculares promedio en número a lo largo del extrusor.

Gráficas 4.2.3. Variación del índice de polidispersidad con la temperatura.

Gráficas 4.2.4 Variación del índice de polidispersidad con la temperatura, primeras 30 cámaras.

Gráficas 4.2.5 y 4.2.6 Variación de la concentración de especies a 50°C y 90°C respectivamente.

Gráficas 4.2.7. y 4.2.8. Conversión de especies a lo largo del extrusor.

Gráfica 4.2.9 Variación de la viscosidad a lo largo del extrusor a diferentes temperaturas.

Gráfica 4.2.10. Variación de la presión a lo largo del extrusor.

Gráfica 4.2.11. Predicción de la presión a lo largo del extrusor.

Gráfica 4.2.12. Variación de la presión a diferentes velocidades de giro (RPM).

Gráfica 4.2.13 Efecto del flujo de alimentación en la conversión de dioles totales (PBT)

Gráfica 4.2.14 Efecto del flujo de alimentación en el peso molecular Mw.

Gráfica 4.3.1. Variación del Mw con el cambio del C.I.E.

Gráfica 4.4.1. Incorporación de diamina al sistema.

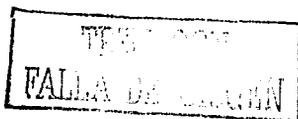
Gráfica 4.4.2. Efecto de la concentración de diamina.

Gráfica 4.4.3. Variación de C.I.E. incluyendo diamina

Gráfica 4.4.4. Efecto de agregar un agente multiol.

Gráfica 4.4.5. Exceso de diisocianato para el sistema con todas las especies.

H



## Capítulo 1

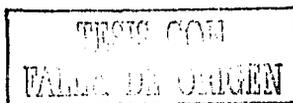
### 1.1 Introducción.

La extrusión es un proceso continuo en el que la resina es fundida por la acción de la temperatura y la fricción y es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y se enfría finalmente para evitar deformaciones permanentes. Este proceso presenta una alta productividad, además de ser el más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez establecidas las condiciones de operación, la producción es continua.

Hoy en día es una área de estudio el utilizar al extrusor como reactor, ya que permite efectuar reacciones químicas para modificar mezclas de polímeros inmiscibles, cambiar la estructura e incluso sintetizar nuevos polímeros. En general la extrusión reactiva puede definirse como la introducción de ciertas sustancias que a través de reacciones químicas llevadas a cabo en el extrusor, provocan la aparición o mejoramiento de ciertas propiedades en el material modificado, tales como el incremento de la estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas, de adhesividad, ópticas, etc.

El modelamiento de reacciones de polimerización se ha enfocado a la predicción de propiedades químicas y físicas de los polímeros producidos, tales como la composición química, distribución de pesos moleculares, densidad de entrecruzamiento, etc., siendo una área de gran interés y estudio.

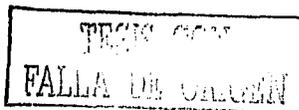
En este trabajo se realizó la simulación del proceso de extrusión reactiva para la producción de poliuretanos no lineales, en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio totalmente acoplado. Para el desarrollo de esta simulación se tomaron modelos como el de aproximación al reactor ideal de Janssen<sup>1</sup> utilizado en varios trabajos previos, obteniendo buenos resultados. También se usó el modelo cinético desarrollado por Gupta y Kumar<sup>2</sup>, ampliado por Vivaldo et al<sup>3</sup>. incorporando un diol corto, y la estimación de algunas constantes cinéticas. La aplicación del modelo probabilístico recursivo de Macosko-



Miller<sup>4,5</sup> a este sistema reactivo permite el cálculo de los pesos moleculares promedio y el punto de gelación.

Para la validación del modelo con datos experimentales tomados de la literatura, se considera la reacción de metano difenil diisocianato (MDI) con un poliéster y 1,4-butanodiol.

Este trabajo consta de cuatro capítulos. El primero contiene una introducción general, objetivos y antecedentes de trabajos hechos con poliuretanos en extrusores. El segundo capítulo se enfoca a las reacciones, cinética y reología de poliuretanos, así como la metodología de Macosko-Miller<sup>4,5</sup> para el cálculo de los pesos promedio. En el tercer capítulo se describen los fundamentos, clasificación y usos de los extrusores, así como el proceso de extrusión reactiva, usos, ventajas y desventajas, además del modelo matemático para dicho proceso. El cuarto capítulo describe la validación del modelo de extrusión reactiva, sus predicciones y las conclusiones de este trabajo. Se incluye un apéndice con el código del programa desarrollado para las simulaciones.



## 1.2 Objetivos.

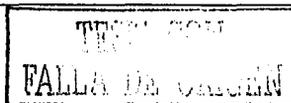
1. Aplicar un modelo cinético para la producción de poliuretanos no lineales en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio totalmente acoplado.
2. Realizar la simulación del proceso de extrusión reactiva, utilizando los modelos cinéticos, de flujo y reológicos apropiados.
3. Validar el modelo con datos experimentales de la literatura.

## 1.3 Antecedentes.

La síntesis de poliuretanos y poliureas en extrusores utilizados como reactores se ha reportado por un gran número de investigadores. En la publicación de Xantos<sup>6</sup> se reportan trabajos desde 1966, donde describen la síntesis de poliuretano a partir de un poliéster, 1,4-butanodiol y 4,4'-diisocianato difenilmetano en un extrusor de doble husillo con una alimentación de 14 g/min. En la misma referencia cita que en 1972 utilizaron un extrusor de doble husillo co-rotatorio para el mismo fin, en este caso se realizó variando la geometría de la zona de mezclado.

Xantos<sup>6</sup> también describe que en 1976 Ullrich et al. utilizaron un extrusor de doble husillo como reactor, para una mezcla de 1,4-butanodiol como extendedor de cadena, un poliéster de bajo peso molecular y 4,4'-diisocianato difenilmetano, a diferentes temperaturas, a lo largo del extrusor y en un intervalo de 70-300 rpm, con un tiempo de residencia de 2.5-2.8 min. La clave de este proceso fue la incorporación de por lo menos 2 zonas de discos de amasado (kneading disc), los cuales proveen de un buen mezclado y esfuerzos cortantes a la mezcla reactiva, evitando la formación de producto no homogéneo.

En las publicaciones posteriores se utilizaron diferentes reactivos, y se varió la modularidad de los husillos dentro de la producción de poliuretanos.



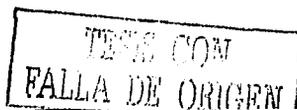
En 1985 Stuber<sup>7, 8</sup> reportó el uso de un extrusor de doble husillo contra-rotatorio para la producción de poli(metacrilato de metilo), explicando en detalle todos los experimentos desarrollados, la cinética empleada así como la reología, y con toda la información obtenida desarrolló un programa de cómputo en donde involucra constantes geométricas del equipo empleado, constantes cinéticas de reacción, correlaciones de viscosidad, densidad y todas las ecuaciones de balance de masa global, y por componente. Así el programa es capaz de predecir el perfil de presiones, la viscosidad, la densidad y los pesos moleculares en masa y en número a lo largo del extrusor.

En 1988 Hyun<sup>9</sup> hizo un análisis del proceso de extrusión reactiva de un poliuretano termoplástico a través de simulaciones numéricas y experimentos. Los reactivos que utilizó para el sistema fueron el 4,4-diisocianato difenilmetano, un diol de policaprolactona y 1,4-butanodiol, así como dibutilo dilaurato como catalizador. La simulación numérica se desarrolló a partir de las ecuaciones generales de conservación de masa, momentum, energía y especies químicas para un extrusor mono-husillo.

En 1990 Ganzeveld y Janssen<sup>10</sup>, propusieron algunas reglas para el escalamiento de extrusores de doble husillo contra-rotatorios, incluyendo o no reacciones químicas.

En 1991 Bouilloux y Macosko<sup>11</sup>, estudiaron la polimerización de un poliol poliéter largo (óxido de politetrametileno), un diol corto (1,4-butanodiol), un diisocianato alifático líquido, 4,4-diisocianato dicitclohexilmetano, y un MDI hidrogenado. Este artículo se basa en el trabajo previo de Stuber<sup>8</sup>, modificándolo para introducir la cinética y reología del poliuretano. Así el modelo predice el perfil de presiones, razón de flujo y propiedades del polímero a lo largo del extrusor.

En 1992 Ganzeveld y Janssen<sup>12</sup>, definieron dos parámetros de mezclado relevantes. La eficiencia de mezclado, definido como el número promedio de veces que el material pasa a través de las regiones de alto corte, y el parámetro de deficiencia de mezclado que es la fracción del material que no pasa a través de regiones de alto corte. Este modelo fue



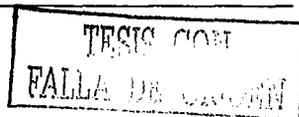
utilizado para la polimerización de uretanos en un extrusor de doble-husillo contra-rotatorio, obteniendo buenos resultados.

En 1995 Jongbloed, Mulder y Janssen<sup>13</sup>, hicieron el estudio de la copolimerización de n-butilmetacrilato con 2-hidroxipolipropilmetacrilato. Nuevamente retomaron la tesis de Stuber<sup>8</sup>, no introducen modificaciones respecto al modelo del extrusor, ya que precisamente Janssen fue el que desarrolló las ecuaciones de los "flujos fuga" que utilizan Stuber<sup>8</sup>, Macosko<sup>11</sup> y este trabajo.

En 2001 Vargas<sup>14</sup>, tomando como base los trabajos de Stuber<sup>8</sup>, Bouilloux<sup>11</sup> y Janssen<sup>1</sup>, desarrolla un simulador para la polimerización por etapas  $A_2 + B_2$  en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio para la producción de poliuretano lineal.

En los trabajos anteriores que utilizaron extrusores para la formación de poliuretanos, las cinéticas utilizadas han sido muy simplificadas, por lo que fenómenos importantes como el de gelación no se han tomado en cuenta.

Este trabajo considera las principales variables del proceso de extrusión reactiva, para poder predecir la cinética de polimerización y las propiedades del polímero a lo largo del extrusor. Uno de los principales puntos a estudiar en este trabajo, es la formación de polímero con estructura no lineal y la determinación del punto de gelación. Este fenómeno ha sido comprobado experimentalmente en sistemas  $A_2 + B_2$  para la producción de pus, pero no se ha acoplado a las ecuaciones de flujo de un extrusor de doble husillo. Además, en este trabajo se analizaron los efectos causados por dicho fenómeno en el proceso de extrusión reactiva.



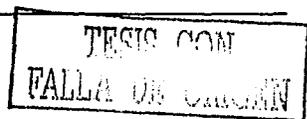
**Capítulo 2.**  
**Poliuretanos.**

**2.1 Introducción.**

Los materiales poliméricos consisten de largas cadenas de moléculas formadas por la combinación química de pequeñas moléculas llamadas monómeros. Las reacciones que permiten la formación de moléculas poliméricas se llaman polimerizaciones. Estas han sido clasificadas como polimerizaciones por crecimiento de cadena y crecimiento en etapas.

En la polimerización de crecimiento de cadena hay centros de crecimiento en la masa de reacción y, dependiendo de la naturaleza de estos centros, las polimerizaciones se clasifican en radicales libres, catiónica, aniónica, y estereo regular.

En la polimerización por crecimiento en etapas, el crecimiento de las moléculas generalmente ocurre a través de reacciones de grupos funcionales localizados en las moléculas. La formación de polímero puede llevarse a cabo únicamente cuando el monómero tiene por lo menos dos grupos funcionales, lo que produce moléculas lineales de polímero. Cuando hay más de dos grupos funcionales en las moléculas de monómero, a una baja conversión se forman moléculas ramificadas, pero a una determinada conversión estas moléculas ramificadas forman una estructura de red infinita de dimensiones macroscópicas, llamada gel. Este fenómeno tiene lugar mucho antes de que los grupos funcionales se hayan consumido completamente, y el punto al cual esto ocurre, se refiere a un punto crítico o punto de gelación.

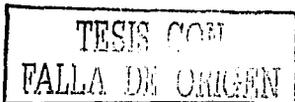
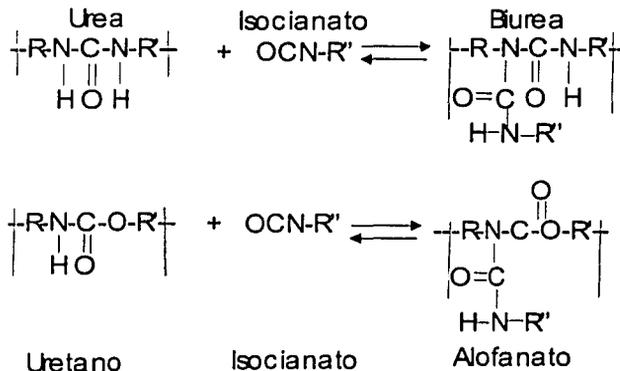




**2.3.3 Con aminas.** La reacción de diisocianato con aminas primarias y secundarias, especialmente diaminas, es la tercera reacción más importante dentro de la química del poliuretano. Las diaminas son utilizadas como extendedores de cadena y agentes de curado en la manufactura del poliuretano. El efecto de adicionar aminas es para incrementar la reactividad de la mezcla, ya que los segmentos de la poliurea resultante en el polímero incrementan el potencial de enlaces covalentes por entrecruzamiento.

**2.3.4 Reacciones secundarias de los isocianatos.**

Los isocianatos pueden reaccionar, en condiciones adecuadas, con átomos de hidrógeno activos de los uretanos y las ureas para formar alofanatos y biureas, respectivamente. En ambos casos hay reacciones de entrecruzamiento. La reacción de los grupos isocianatos, con los grupos urea es significativamente más rápida y ocurre a menor temperatura que con grupos uretano.



### 2.3.5 Reacciones de polimerización de isocianatos.

Los isocianatos forman oligómeros, especialmente en presencia de catalizadores básicos, generando uretidiones (comúnmente llamados dímeros) e isocianuratos (trímeros)

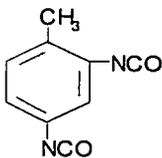
En presencia de catalizadores especiales, los isocianatos pueden condensar, con la eliminación de dióxido de carbono, formando carbodiimidas, las cuales posteriormente reaccionan reversiblemente con isocianatos para formar uretoimina.

### 2.4 Isocianatos.

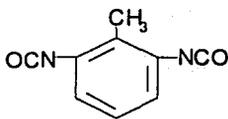
Hay una gran variedad de diisocianatos aromáticos y alifáticos, pero aproximadamente el 95% de todos los poliuretanos se basan en dos diisocianatos aromáticos, el diisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI), y sus derivados.

La mayoría del TDI utilizado es una mezcla de los isómeros 2,4- y 2,6-TDI.

Figura 2.4.1 Isómeros de Diisocianatos de Tolueno (TDI).



2,4-TDI

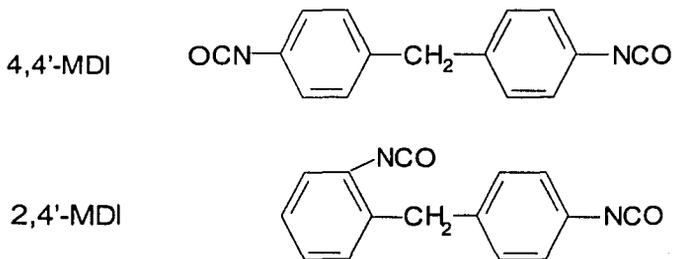


2,6-TDI

En su forma 2,4-TDI es reactivo, pero en la forma 2,6-TDI, no lo es, por lo que la mezcla 65% de 2,4-TDI con 35% de 2,6-TDI (denominada 65:35), es menos reactiva que la denominada (80:20).

El MDI está disponible en muchas formas basado en sus dos tipos de producto, el MDI monomérico purificado y el MDI polimérico. El MDI puro es básicamente 4,4'-diisocianato difenilmetano. Este usualmente contiene una pequeña cantidad del isómero 2,4'.

Figura 2.4.2 Diisocianato de Difenilmetano puro.



## 2.5 Polioles.

Una amplia variedad de polioles se utilizan en la manufactura de poliuretanos. La mayoría de los polioles utilizados, sin embargo, son de dos tipos: poliol-éter y poliol-éster. La estructura del poliol juega un papel importante dentro de las propiedades del poliuretano final. El peso molecular y la funcionalidad del poliol son los factores importantes, al igual que la cadena del poliol.

**2.5.1 Poliol-éter.**

Este material se obtiene a partir de la reacción de diferentes epóxidos, por lo que también se conocen como óxidos de polialqueno; en 1951 se reconoció su utilidad en la elaboración de espumas.

El poliol-éter se obtiene del óxido de etileno y óxido de propileno o de compuestos como sacarosa, sorbitol y manitol, que al descomponerse y polimerizarse dan lugar a glicoles y polioles. Con respecto a este tipo de poliol, se prefiere con funcionalidad de dos a tres para elaborar espumas flexibles, y en el caso de elaborar espumas rígidas, se utilizan polioles de funcionalidad cuatro o más.

Cuando se obtienen a partir de la polimerización de tetrahydrofurano, el poliol se utiliza para elaborar poliuretano termoplástico o poliuretano termofijo, que no se va a obtener como una espuma, sino en forma sólida.

De acuerdo al número de radicales **-OH** que presente el poliol, será el tipo de producto que se obtenga, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2.5.1 Aplicación del poliol-éter de acuerdo a la presencia de radicales **-OH**.<sup>15</sup>

Número de <b>-OH</b>	Aplicación
28 – 56	Espuma Flexible
350 – 800	Espuma Rígida
28 – 200	Espuma Piel Integral
56 - 200	Elastómeros

**2.5.2 Polioli-éster.**

Este tipo de polioli se obtiene de la reacción entre ácidos orgánicos, fenoles y alcoholes, lo que da lugar a ésteres que contienen grupos hidroxilo.

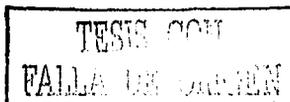
Ofrece la posibilidad de obtener diferentes proporciones de grupos hidroxilo con carboxilos, de acuerdo al tiempo de reacción empleado en su elaboración.

Presentan menor estabilidad a la hidrólisis, pero son altamente reactivos, por lo cual son ideales para piezas elaboradas en moldes cerrados, ya que mejoran las propiedades mecánicas de la espuma.

Las características físicas de estos materiales se tienen en la siguiente tabla 2.5.2.

Tabla 2.5.2 Polioles tipo poliéster. Características de los poliésteres<sup>15</sup>

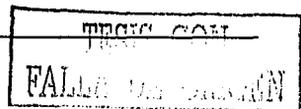
Clase	Componentes	P.M. Prom.	Viscosidad 25°C MPa
1	Ac. adípico, dietilenglicol y una pequeña cantidad de trimetilol-propano	2400	925-1075
2	Ac. adípico, ác. Ftálico 1-2 propilen, glicol y glicerina	1000	570-750
3	Ac. adípico, ác. Ftálico, ác. Oleico, trimetilol-propano	930	1300-1550
4	Ac. adípico y etilenglicol	2000	500-600
5	Ac. adípico y dietilen- glicol	2750	700-800
6	Ac. ftálico, ác. maleico y trimetilol-propano	2450	17000 a 150°C



Los poliésteres de acuerdo a la clase que pertenecen, se dirigen a un campo de aplicación determinado, por ejemplo, tabla 2.5.3

Tabla 2.5.3 Uso de los poliésteres de acuerdo a su clase<sup>15</sup>

Clase	Aplicación
Poliéster Clase 1	Espumas flexibles
Poliéster Clase 2	Espumas semi-rígidas
Poliéster Clase 3	Espumas rígidas
Poliéster Clase 4	Elastómeros
Poliéster Clases 5 y 6	Recubrimientos

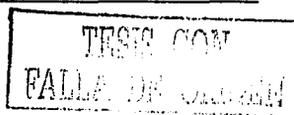


2.6 Aditivos<sup>16</sup>

Aunque para la obtención de los poliuretanos básicamente se usan dos materias primas, a éstos se les pueden añadir una serie de aditivos destinados a proporcionar ciertas propiedades específicas para poder ampliar la gama de productos. Dentro de estos compuestos se pueden mencionar los expuestos en la tabla 2.6.1

Tabla 2.6.1 Propósitos de los aditivos. (IC)<sup>16</sup>

Aditivo	Tipo de material	Propósito
Catalizador	Aminas ternarias, compuestos organometálicos	Aumentar la velocidad de reacción de isocianatos y polioles
Agente entrecruzante, extendedor de cadena	Polioles y poliaminas	Dar polímeros entrecruzados o introducir segmentos.
Agente neumatógeno	Agua y clorofluorometanos	Producir estructuras de espumas.
Surfactantes	Silicones	Ayudar en el proceso de formación de espumas.
Colorantes	Varios pigmentos, negro de humo	Para identificar diferentes grados de espumas y por razones estéticas
Fibras	Materiales inorgánicos, fibras (fibras continuas y redes)	Modificar propiedades
Retardantes de flama	Fósforo o moléculas que contienen halógenos	Reducir la flamabilidad.
Supresores de humo	Partículas inorgánicas y/o materiales orgánicos.	Reducir la cantidad de humo o disminuir la velocidad de producción de humo al quemarse.



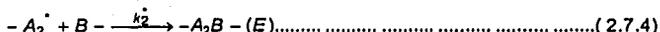
## 2.7 Cinética<sup>3</sup>.

### 2.7.1 Modelamiento Cinético.

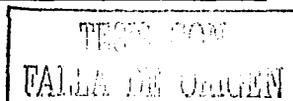
El modelo utilizado consiste en un conjunto de ecuaciones cinéticas que describen la rapidez de consumo o formación de todas las especies presentes en el sistema, así como un conjunto de ecuaciones algebraicas. La aplicación del modelo probabilístico recursivo de Macosko-Miller<sup>4,5</sup> a este sistema reactivo permite el cálculo de los pesos moleculares promedio y el punto de gelación.

### 2.7.2 Descripción cinética del sistema.

El esquema de reacción utilizado en este trabajo es similar al de Gupta y Kumar<sup>2</sup>, excepto por las reacciones con un diol de peso molecular bajo (B'-B'), el cual no se considera en la referencia citada. Otra diferencia del esquema que se presenta a continuación es que los grupos hidroxilo provienen de distintos agentes, lo que permite diferentes reactividades. Sin embargo, todos los grupos hidroxilo de moléculas simples tienen la misma reactividad. En el esquema de reacción que se muestra a continuación una línea horizontal representa una cadena de polímero y el superíndice \* indica un grupo funcional unido a una cadena polimérica. Por lo tanto, -A\* representa una cadena de polímero con un grupo terminal A, y -AB- representa la unión de un grupo funcional A con un grupo funcional B localizados en una posición intermedia a lo largo de una cadena polimérica.



Las ecuaciones 2.7.1-2.7.4 muestran las cuatro diferentes reacciones entre grupos funcionales isocianato (A) e hidroxilo (B) a partir de un diol de peso molecular elevado para producir un grupo funcional uretano (E). Dependiendo de los valores de las constantes



cinéticas,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , se pueden modelar tanto los casos de reactividad igual, como los de reactividad diferente, de los grupos funcionales isocianato. Se supone que los grupos funcionales unidos a una cadena de polímero (como se indica con el superíndice \*) son menos reactivos que aquellos como moléculas de monómero.

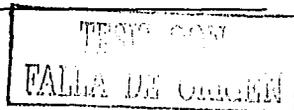
Las ecuaciones 2.7.5-2.7.8 muestran las reacciones equivalentes, pero en este caso el diol es una molécula de peso molecular bajo ( $B'-B'$ ).



En las ecuaciones 2.7.9-2.7.12 se muestran las reacciones entre grupos funcionales isocianato e hidroxilo. Sin embargo, en este caso el grupo funcional hidroxilo proviene de un multiol f-funcional. Las reactividades de los grupos funcionales hidroxilo pueden diferir dependiendo si se trata de un poliéster, un diol de alto peso molecular, o una molécula multiol.



Las ecuaciones 2.7.13-2.7.16 muestran las reacciones de los diferentes grupos funcionales isocianato con un grupo funcional amina a partir de un monómero diamina para producir una poliurea (F).



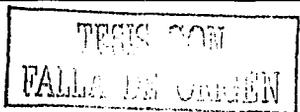


La formación de grupos funcionales alofanato (**M**) se representa por las ecuaciones 2.7.17-2.7.20. Finalmente las ecuaciones 2.7.21-2.7.24 muestran las reacciones que permiten la formación de grupos funcionales biurea a partir de grupos funcionales isocianato y urea.



En el esquema de reacción anterior,  $A_1A_2$  representa una molécula de monómero de diisocianato. Los subíndices 1 y 2 identifican a cada uno de los grupos isocianato que forman a la molécula de diisocianato.

**B** representa un grupo funcional hidroxilo proveniente de un poliéster. **B'** es un grupo funcional hidroxilo proveniente 1,4-butanodiol (extendedor de bajo peso molecular). Una molécula de diol está formada de dos grupos funcionales hidroxilo (**B-B**), y una molécula de diisocianato consiste de dos grupos funcionales isocianato. **D** es un grupo funcional amina proveniente de una molécula de diamina (**D-D**). **E**, **M**, **F** y **G** representan grupos funcionales uretano, alofanato, urea y biurea, respectivamente.



$R_3$  es una constante la cual indica que la rapidez de formación de alofanatos es proporcional a la rapidez de producción de uretanos. En otras palabras, la reactividad de un grupo funcional isocianato con un protón proveniente de un grupo uretano es proporcional a la reactividad de un grupo isocianato con un grupo funcional hidroxilo.

A partir de esquema de reacción representado por las ecuaciones 2.7.1-2.7.24, se pueden derivar las ecuaciones cinéticas.

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1][B] + R_3[E] - k_3[A_1][B'] - K_9[A_1][B_f] - k_5[A_1][D] - k_7[A_1][F] \dots (2.7.25)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_2[A_2][B] + R_3[E] - k_4[A_2][B'] - K_{10}[A_2][B_f] - k_6[A_2][D] - k_{10}[A_2][F] \dots (2.7.26)$$

$$\frac{d[A_1^*]}{dt} = k_2[A_2][B] + k_4[A_2][B'] + k_6[A_2][D] + R_3k_2[A_1][E] + k_8[A_1][F] + k_{10}[A_2][B_f] - k_1^*[A_1^*][B] - R_3k_1^*[A_1^*][E] - k_3^*[A_1^*][B'] - k_5^*[A_1^*][D] - k_7^*[A_1^*][F] - K_9[A_1^*][B_f] \dots (2.7.27)$$

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = k_1[A_1][B] + k_3[A_1][B'] + k_5[A_1][D] + R_3k_1[A_1][E] + k_7[A_1][F] + k_9[A_1][B_f] - k_2^*[A_2^*][B] - R_3k_2^*[A_2^*][E] - k_4^*[A_2^*][B'] - k_6^*[A_2^*][D] - k_8^*[A_2^*][F] - K_{10}[A_2^*][B_f] \dots (2.7.28)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -(k_1[A_1] + k_2[A_2])[B] - k_1^*[A_1^*][B] - k_2^*[A_2^*][B] \dots (2.7.29)$$

$$\frac{d[B']}{dt} = -(k_3[A_1] + k_4[A_2])[B'] - k_3^*[A_1^*][B'] - k_4^*[A_2^*][B'] \dots (2.7.30)$$

$$\frac{d[B_f]}{dt} = -(k_9[A_1] + k_{10}[A_2])[B_f] - k_9^*[A_1^*][B_f] - k_{10}^*[A_2^*][B_f] \dots (2.7.31)$$

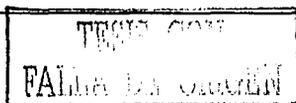
$$\frac{d[D]}{dt} = -(k_5[A_1] + k_6[A_2])[D] - k_5^*[A_1^*][D] - k_6^*[A_2^*][D] \dots (2.7.32)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = (k_1[A_1] + k_2[A_2])[B] + k_1^*[A_1^*][B] + k_2^*[A_2^*][B] + (k_3[A_1] + k_4[A_2])[B'] + k_3^*[A_1^*][B'] + k_4^*[A_2^*][B'] - R_3[E](k_1[A_1] + k_2[A_2] + k_1^*[A_1^*] + k_2^*[A_2^*]) \dots (2.7.33)$$

$$\frac{d[F]}{dt} = (k_7[A_1] + k_8[A_2])[D] + k_7^*[A_1^*][D] + k_8^*[A_2^*][D] - [F](k_7[A_1] + k_8[A_2] + k_7^*[A_1^*] + k_8^*[A_2^*]) \dots (2.7.34)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = R_3[E](k_1[A_1] + k_2[A_2] + k_1^*[A_1^*] + k_2^*[A_2^*]) \dots (2.7.35)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = [F](k_7[A_1] + k_8[A_2] + k_7^*[A_1^*] + k_8^*[A_2^*]) \dots (2.7.36)$$



Las concentraciones de las diferentes especies se pueden expresar en términos de conversión. Las ecuaciones 2.7.37-2.7.50 definen estas variables. "Alof" indica alofanatos.

$$p_A = 1 - \frac{[A]}{2[A]_b} \dots\dots\dots (2.7.37)$$

$$p_{A_1} = 1 - \frac{[A_1]}{2[A]_b} \dots\dots\dots (2.7.38)$$

$$p_{A_2} = 1 - \frac{[A_2]}{2[A]_b} \dots\dots\dots (2.7.39)$$

$$p_{A_1'} = 1 - \frac{[A_1']}{2[A]_b} \dots\dots\dots (2.7.40)$$

$$p_{A_2'} = 1 - \frac{[A_2']}{2[A]_b} \dots\dots\dots (2.7.41)$$

$$p_{B_T} = 1 - \frac{[B] + [B_f] + [B']}{f[B]_b + 2[B']_b + 2[B_2]_b} \dots\dots\dots (2.7.42)$$

$$p_{B_1} = 1 - \frac{[B]}{2[B_1]_b} \dots\dots\dots (2.7.43)$$

$$p_{B_1'} = 1 - \frac{[B']}{2[B_2]_b} \dots\dots\dots (2.7.44)$$

$$p_D = 1 - \frac{[D]}{2[D]_b} \dots\dots\dots (2.7.45)$$

$$p_E = \frac{[E]}{2[B]_b} \dots\dots\dots (2.7.46)$$

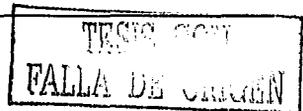
$$p_F = \frac{[F]}{2[D]_b} \dots\dots\dots (2.7.47)$$

$$p_{Alof} = \frac{[Alof]}{2[D]_b} \dots\dots\dots (2.7.48)$$

$$p_G = \frac{[G]}{2[D]_b} \dots\dots\dots (2.7.49)$$

$$\dots\dots\dots p_{U_T} = p_E + p_F + p_{Alof} + p_G \dots\dots\dots (2.7.50)$$

Las polimerizaciones por etapas no lineales son mucho más complejas que los casos lineales. Se han desarrollado muchas aproximaciones alternativas para el modelamiento de sistemas no lineales. Flory<sup>17</sup> fue el primero en estudiar polimerizaciones no lineales para determinar el punto de gelación a través de la evaluación de coeficientes de ramificación. Stockmayer<sup>18,19</sup> también analizó este tipo de sistemas utilizando la misma técnica probabilística. Sin embargo, para sistemas de importancia práctica se vuelve muy tedioso.



Gordon<sup>20</sup> utilizó la teoría de procesos estocásticos de ramificación, también conocida como teoría de cascada, para calcular pesos moleculares promedio directamente sin calcular las distribuciones, pero también es complicada para sistemas de importancia práctica. El uso del método de Monte Carlo para este tipo de sistemas da los mismos resultados que las técnicas anteriores, habiendo casos especiales en donde difieren.

Después de haber mencionado algunos métodos para sistemas de polimerización no lineales, cabe mencionar que el método de Macosko-Miller<sup>4,5</sup> tiene gran aceptación debido a su simplicidad y buenos resultados.

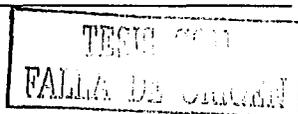
### 2.7.3 Modelo Recursivo Probabilístico Macosko-Miller<sup>4,5</sup>.

El método de Macosko-Miller<sup>4,5</sup> permite el cálculo directo del promedio de peso molecular en peso en polimerización por crecimiento en etapas. Este método presenta diferencias importantes respecto a otros. Por ejemplo, en el método de Flory-Stockmayer<sup>17-19</sup> se calcula primero la distribución completa de tamaños de cadena, la cual se utiliza posteriormente para calcular los valores promedio. Otra diferencia del método Macosko-Miller<sup>4,5</sup> es que no se necesitan funciones generadoras. Empleando conceptos de probabilidad elemental y considerando las especies presentes en el sistema de reacción, se pueden obtener expresiones matemáticas simples para el cálculo de las propiedades del polímero.

En el método general presentado por Macosko-Miller<sup>4,5</sup> se hacen tres suposiciones básicas, al igual que en el método de Flory-Stockmayer<sup>17-19</sup>.

1. Los grupos funcionales del mismo tipo tienen la misma funcionalidad.
2. Todos los grupos reaccionan independientes de los demás.
3. No se presentan reacciones intramoleculares (no hay ciclamiento).

Cabe mencionar que Miller<sup>21</sup> 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 última.



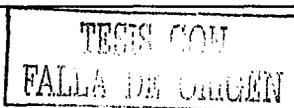
El método de Macosko-Miller<sup>4,5</sup> utiliza la naturaleza recursiva del proceso de entrecruzamiento y una ley elemental de esperanza condicional. Consideramos a  $A$  como un evento y  $A^c$  como su complemento, a  $Y$  como una variable aleatoria y a  $E(Y)$  como su esperanza (o valor promedio), y  $E(Y|A)$  como la esperanza condicional del que el evento  $Y$  ocurra, dado que el evento  $A$  haya ocurrido. Así, la ley de probabilidades condicionales, aplicada al cálculo de esperanza, es:

$$E(Y) = E(Y|A)P(A) + E(Y|A^c)P(A^c) \dots \dots \dots (2.7.51)$$

Los polímeros de uretano se producen usualmente utilizando un diisocianato ( $A_1A_2$ ), un diol (BB), un polioliol de funcionalidad  $f$  ( $B_f$ ), el agua como agente volátil y los agentes usuales como retardantes de flama y surfactantes. En los diisocianatos, los dos grupos isocianato,  $A_1$  y  $A_2$ , tienen generalmente reactividades diferentes; esto se llama asimetría estructural.

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

La idea es calcular  $M_w$  directamente utilizando la ec. 2.7.52, en donde los valores esperados de masa molar de las moléculas se calculan con la ec. 2.7.51 y argumentos físicos, considerando las probabilidades de reacción,  $P(A)$ , o no reacción  $P(A^c)$ .  $M_n$  se puede calcular a partir de su definición, dada por la ec. 2.7.54, en donde  $m_t$  es la masa total y  $N$  es el número de moles de la molécula. Los subíndices  $a$  y  $b$  representan las condiciones iniciales o presentes, respectivamente.  $M_x$  y  $w_x$  son pesos moleculares y fracciones masa, respectivamente, de las especies "X".



$$M_w = \sum_{i=1}^N w_{X_i} E(X_i) \dots \dots \dots (2.7.52)$$

donde

$$w_{X_i} = \frac{M_{X_i} X_i}{\sum M_{X_i} X_i} \dots \dots \dots (2.7.53a)$$

$$E(X_i) = E(X_i)^{in} + E(X_i)^{out} \dots \dots \dots (2.7.53b)$$

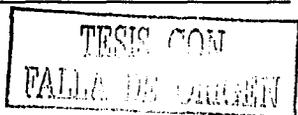
Para  $X_i = A_1, A_2, A_1^*, A_2^*, B, B', B_f, D, E, F, M, G$ .

$E(X_i)^{in}$  y  $E(X_i)^{out}$  se definen en las ecuaciones 2.7.71-2.7.82 y 2.7.90-2.7.101 respectivamente.

$$M_n = \frac{m_i}{N_o - N_b} \dots \dots \dots (2.7.54)$$

La idea del método es calcular los valores de la masa esperada para cada una de las especies. Utilizando argumentos de probabilidad condicional y los conceptos de "ver hacia dentro o afuera" (es decir, seguir un camino imaginario a lo largo de la molécula de polímero, en donde estos conceptos de ver hacia dentro o fuera determinan las direcciones que uno puede tomar, ver<sup>5,20,21</sup>), se obtuvieron las ecuaciones 2.7.55-2.7.70. Gupta y Kumar<sup>2</sup> también utilizaron esta metodología, pero su nomenclatura y conceptos no son lo suficientemente claros en su texto. Por lo tanto, Vivaldo et al.<sup>3</sup> iniciaron a partir de las publicaciones originales de Macosko y Miller<sup>20,21</sup> para el complemento del modelo.

Las ecuaciones 2.7.55-2.7.70 para las masas esperadas de las diferentes especies viendo hacia dentro y fuera, son implícitas. Para producir expresiones explícitas para cada una de las variables, este sistema de ecuaciones lineales acopladas se resolvió simbólicamente con la ayuda de un paquete matemático "Matlab".



$$E(M_{A_1}) = E(M_{A_1}^{in}) + E(M_{A_1}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.55)$$

$$E(M_{A_2}) = E(M_{A_2}^{in}) + E(M_{A_2}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.56)$$

$$E(M_{A_1'}) = E(M_{A_1'}^{in}) + E(M_{A_1'}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.57)$$

$$E(M_{A_2'}) = E(M_{A_2'}^{in}) + E(M_{A_2'}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.58)$$

$$E(M_B) = E(M_B^{in}) + E(M_B^{out}) \dots \dots \dots (2.7.59)$$

$$E(M_{B'}) = E(M_{B'}^{in}) + E(M_{B'}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.60)$$

$$E(M_{B_f}) = E(M_{B_f}^{in}) + (f_{B_f} - 1)E(M_{B_f}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.61)$$

$$E(M_D) = E(M_D^{in}) + E(M_D^{out}) \dots \dots \dots (2.7.62)$$

$$E(M_E) = E(M_E^{in}) + (f_E - 1)E(M_E^{out}) \dots \dots \dots (2.7.63)$$

$$E(M_M) = E(M_M^{in}) + (f_M - 1)E(M_M^{out}) \dots \dots \dots (2.7.64)$$

$$E(M_F) = E(M_F^{in}) + (f_F - 1)E(M_F^{out}) \dots \dots \dots (2.7.65)$$

$$E(M_G) = E(M_G^{in}) + (f_G - 1)E(M_G^{out}) \dots \dots \dots (2.7.66)$$

$$E(M_{A_i}^{in}) = M_A + E(M_{A_i}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.67)$$

$$A_i = A_1, A_2, A_1', A_2'$$

$$E(M_{X_j}^{in}) = M_{X_j} + E(M_{X_j}^{out}) \dots \dots \dots (2.7.68)$$

$$X_j = B, B', B_f, D, E, F, M, G$$

$$E(M_{A_i}^{out}) = p_{A_i} \sum_j b_{X_j} E(M_{X_j}^{in}) \dots \dots \dots (2.7.69)$$

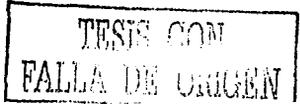
Donde

$$b_{X_j} = \frac{f_j X_j}{\sum_j f_j X_j}$$

$$E(M_{X_j}^{out}) = p_{X_j} \sum_j a_{A_j} E(M_{A_j}^{in}) \dots \dots \dots (2.7.70)$$

Donde

$$a_{A_j} = \frac{[A_j]}{\sum_j [A_j]}$$



Las expresiones obtenidas con paquete matemático Matlab fueron los valores esperados viendo hacia adentro, ecs. 2.7.71-2.7.82, y los valores esperados viendo hacia fuera, ecs. 2.7.90-2.7.101.

$$E(M_A^n) = \frac{M_A(\phi_2\beta - 1) - p_A\gamma}{\alpha\beta - 1} \dots\dots\dots(2.7.71)$$

$$E(M_A^n) = \frac{M_A(\phi_2\beta - 1) - p_A\gamma}{\alpha\beta - 1} \dots\dots\dots(2.7.72)$$

$$E(M_A^n) = \frac{M_A(\phi_2\beta - 1) - p_A\gamma}{\alpha\beta - 1} \dots\dots\dots(2.7.73)$$

$$E(M_A^n) = \frac{M_A(\phi_2\beta - 1) - p_A\gamma}{\alpha\beta - 1} \dots\dots\dots(2.7.74)$$

$$E(M_B^n) = \frac{\alpha[M_B(\beta - p_B b_B) - p_B(\gamma - b_B M_B)] - (p_B M_A + M_B)}{\alpha\beta - 1} \dots\dots\dots(2.7.75)$$

$$E(M_B^n) = \frac{\alpha[M_B(\beta - p_B b_B) - p_B(\gamma - b_B M_B)] - (p_B M_A + M_B)}{\alpha\beta - 1} \dots\dots\dots(2.7.76)$$

$$E(M_B^n) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha[M_B(\beta - (f_B - 1)p_B b_B) - (f_B - 1)p_B(\gamma - f - (f_B - 1)b_B M_B)] - \right\} \dots\dots(2.7.77)$$

$$E(M_D^n) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \{ \alpha[M_D(\beta - p_D b_D) - p_D(\gamma - b_D M_D)] - (p_D M_A + M_D) \} \dots\dots\dots(2.7.78)$$

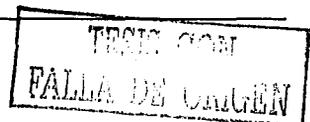
$$E(M_E^n) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha[M_E(\beta - (f_E - 1)p_E b_E) - (f_E - 1)p_E(\gamma - b_E M_E)] - \right\} \dots\dots\dots(2.7.79)$$

$$E(M_F^n) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha[M_F(\beta - (f_F - 1)p_F b_F) - (f_F - 1)p_F(\gamma - b_F M_F)] - \right\} \dots\dots\dots(2.7.80)$$

$$E(M_M^n) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha[M_M(\beta - (f_M - 1)p_M b_M) - (f_M - 1)p_M(\gamma - b_M M_M)] - \right\} \dots\dots\dots(2.7.81)$$

$$E(M_G^n) = \frac{1}{\alpha\beta - 1} \left\{ \alpha[M_G(\beta - (f_G - 1)p_G b_G) - (f_G - 1)p_G(\gamma - b_G M_G)] - \right\} \dots\dots\dots(2.7.82)$$

En las ecuaciones anteriores las variables  $\alpha, \beta, \gamma, \Phi_1 - \Phi_4$  están definidas en términos de las conversiones y fracciones molares de las diferentes especies, como se muestra en las ecuaciones 2.7.83-2.7.89.



$$\alpha = p_{A_1}a_{A_1} + p_{A_1'}a_{A_1'} + p_{A_2}a_{A_2} + p_{A_2'}a_{A_2'} \dots (2.7.83)$$

$$\beta = p_B b_B + p_B b_{B'} + (f_{B'} - 1)p_{B'} b_{B'} + p_D b_D + (f_E - 1)p_E b_E + (f_F - 1)p_F b_F + (f_M - 1)p_M b_M + (f_G - 1)p_G b_G \dots (2.7.84)$$

$$\gamma = b_B M_B + b_B M_{B'} + b_{B'} M_{B'} + b_D M_D + b_E M_E + b_F M_F + b_M M_M + b_G M_G \dots (2.7.85)$$

$$\phi_1 = p_{A_1} a_{A_1} + p_{A_2} a_{A_2} + p_{A_2'} a_{A_2'} + p_{A_1} (1 - a_{A_1}) \dots (2.7.86)$$

$$\phi_2 = (p_{A_1} - p_{A_1'}) p_{A_1} + (p_{A_2} - p_{A_2'}) p_{A_2} + (p_{A_2'} - p_{A_2}) p_{A_2'} \dots (2.7.87)$$

$$\phi_3 = (p_{A_1} - p_{A_1'}) p_{A_1} + (p_{A_2} - p_{A_2'}) p_{A_2} + (p_{A_2'} - p_{A_2}) p_{A_2'} \dots (2.7.88)$$

$$\phi_4 = (p_{A_1} - p_{A_1'}) p_{A_1} + (p_{A_2} - p_{A_2'}) p_{A_2} + (p_{A_2'} - p_{A_2}) p_{A_2'} \dots (2.7.89)$$

$$E(M_{A_1}^{out}) = \frac{p_{A_1}(BM_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.90)$$

$$E(M_{A_2}^{out}) = \frac{p_{A_2}(BM_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.91)$$

$$E(M_{A_1'}^{out}) = \frac{p_{A_1'}(BM_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.92)$$

$$E(M_{A_2'}^{out}) = \frac{p_{A_2'}(BM_A + \gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.93)$$

$$E(M_B^{out}) = \frac{p_B(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.94)$$

$$E(M_{B'}^{out}) = \frac{p_B(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.95)$$

$$E(M_{B'}^{out}) = \frac{p_{B'}(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.96)$$

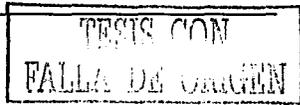
$$E(M_D^{out}) = \frac{p_D(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.97)$$

$$E(M_E^{out}) = \frac{p_E(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.98)$$

$$E(M_F^{out}) = \frac{p_F(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.99)$$

$$E(M_M^{out}) = \frac{p_M(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.100)$$

$$E(M_G^{out}) = \frac{p_G(M_A + \alpha\gamma)}{1 - \alpha\beta} \dots (2.7.101)$$



2.8 Reología.

Castro y Macosko<sup>22, 23</sup> fueron los primeros investigadores en estudiar la reología de un sistema de poliuretano de tres componentes. El sistema químico consiste de un polioli-poliéter largo, un diol corto, 1,4-butanodiol, y diisocianato de difenilmetano (MDI) en forma líquida.

La viscosidad es la propiedad del material más importante en operaciones de procesamiento de polímeros que involucran flujo. Dentro del procesamiento reactivo, el flujo está acoplado con la reacción química, por lo tanto se necesita conocer el incremento de la viscosidad debido a la reacción.

El mezclado de sistemas reactivos, como sucede con los poliuretanos, tan pronto como los componentes se mezclan, éstos empiezan a reaccionar y la viscosidad a incrementarse, primero lenta y después rápidamente, justo antes de la gelación. Castro y Macosko<sup>22, 23</sup> encontraron que la viscosidad se podía considerar independiente de la rapidez de corte como se observa en la siguiente figura (Comportamiento newtoniano).

Figura 2.8.1 Aumento de la viscosidad variando la rapidez de corte<sup>22</sup>

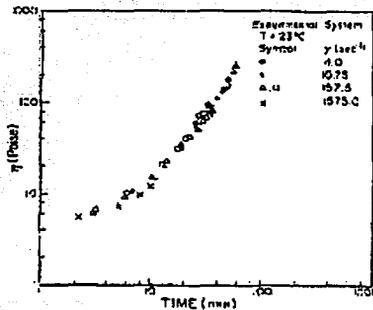


Figure 2-10 Viscosity data at different shear rates ( $\dot{\gamma}$ ) for the urethane-urethane system.

Así se obtiene una ecuación simplificada, la cual es función de la temperatura y del avance de reacción:

$$\eta(T, X) = \eta_o(T) f(X) \quad 2.8.1$$

En donde  $\eta_o$  es la viscosidad inicial antes del comienzo de la reacción y  $X$  es la conversión total de grupos isocianato. Suponiendo aditividad lineal de las viscosidades de los reactivos, entonces:

$$\eta_o = \sum \phi_i \eta_{oi} \quad 2.8.2$$

Donde  $\phi_i$  es la fracción en peso de cada componente. La dependencia de la temperatura se supone que es del tipo de Arrhenius:

$$\eta_o = A_n \exp\left(\frac{E_n}{RT}\right) \quad 2.8.3$$

con  $A_n = 4.1 \times 10^7$  poise y  $E_n = 9140.2$  (cal/mol). El resultado final es una ecuación del tipo de Castro y Macosko<sup>22, 23</sup>:

$$\eta = \eta_o \left( \frac{Cg}{Cg - X} \right)^{\alpha + \beta X} \quad 2.8.4$$

$\alpha = 4$ ,  $\beta = -2$  y  $Cg = 0.85$ .

La ecuación (2.8.4) incluye un punto de gelación  $Cg$  a una conversión  $X = 0.85$ . Este punto de gelación se determinó experimentalmente por Castro<sup>22</sup>. En la formación de un gel acontecen varios fenómenos. En el caso de la viscosidad, ésta se indetermina al igual que el promedio en peso de peso molecular, e indirectamente variables como la presión y flujos son afectadas. Dentro de este trabajo se acoplarán los principales efectos al presentarse este fenómeno.

De acuerdo a datos experimentales Vivaldo et.al<sup>3</sup> obtuvieron la siguiente correlación entre la viscosidad y el peso molecular promedio en peso.

$$\eta = K'(Mw)^a(U_T)^b \dots\dots\dots(2.8.5)$$

Donde Mw es el peso molecular promedio en peso,  $U_T$  es la concentración total de uretanos, los valores de K' ( $10^{-4}$ ,  $4.96 \times 10^{-5}$ ,  $9.8 \times 10^{-6}$  cP) para las temperaturas 30,50 y 90°C, respectivamente, a=2 y b=2.

## 2.9 Nomenclatura

[ ], [ ]<sub>0</sub> = Concentración. El subíndice indica el valor a condiciones iniciales, mol L<sup>-1</sup>

A = Grupo funcional isocianato.

A<sub>2</sub> = Molécula de diisocianato.

a<sub>Ai</sub> = Fracción molar de grupos funcionales isocianato, definida en ec.2.7.70

a = Parámetro de ajuste ec. 2.8.5

Alof = Grupo funcional alofanato (también representado como M)

b = Parámetro de ajuste ec. 2.8.5

B = Grupo funcional hidroxilo.

B<sub>2</sub> = Diol de alto peso molecular (poliol)

B<sub>2</sub>' = Diol de bajo peso molecular (1,4-Butanodiol)

B<sub>f</sub> = Multiol con f grupos funcionales hidroxilo

BDO = 1,4-Butanodiol

B<sub>xi</sub> = Cantidad definida en ec 2.7.69

D = Grupo funcional diamina

D<sub>2</sub> = Molécula de diamina

E = Grupo funcional uretano

E(X<sub>i</sub>) = masas molares esperadas de las especies X<sub>i</sub>, kg kgmol<sup>-1</sup>

F = Grupo funcional urea

f<sub>xi</sub> = funcionalidad de especies X<sub>i</sub>, X<sub>i</sub> = E, F, G, M

K' = Constante de proporcionalidad que relaciona viscosidad a corte cero, peso molecular y concentración total de polímero ec. 2.8.5

k<sub>i</sub>, k<sub>i</sub><sup>\*</sup> = Constantes cinéticas de velocidad, donde el superíndice indica la reactividad de un grupo funcional unido a una cadena polimérica L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>

m<sub>t</sub> = masa total, kg

M = Grupo funcional alofanato (también representado como alof)

Mn = Peso molecular promedio en número, kg kgmol<sup>-1</sup>

Mx = masa molar de especies X, kg kgmol<sup>-1</sup>

Mw = Peso molecular promedio en peso, kg kgmol<sup>-1</sup>

No, Nb = Número de moléculas a condiciones iniciales y presente, respectivamente.

G = Grupo funcional biureta.

$p_x$  = Avance de la reacción (probabilidad de reacción) de especies X, como se define en las ecs. 2.7.37 –2.7.50

$R_3$  = Constante de proporcionalidad entre la rapidez de formación de uretanos y la rapidez de formación de alofanatos.

$t$  = tiempo, min.

$T$  = Temperatura, °C

$[U_T]$  = Concentración de polímero total, mol L<sup>-1</sup>

$w_x$  = Fracción masa de especies X, como se define en ec.2.7.53

#### Letras griegas.

$\alpha$  = Variable intermedia en el modelo Macosko-Miller ec. 2.7.83

$\beta$  = Variable intermedia en el modelo Macosko-Miller ec. 2.7.84

$\gamma$  = Variable intermedia en el modelo Macosko-Miller ec. 2.7.85

$\phi_i$  = Variable intermedia en el modelo Macosko-Miller,  $i = 1,2,3,4$  como se definen en las ecs. 2.7.86 – 2.7.89

### Capítulo 3.

#### Extrusión.

##### 3.1 Extrusión.

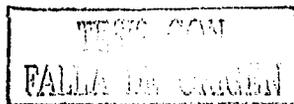
Es un proceso continuo en el que la resina es fundida por la acción de la temperatura y la fricción; es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y finalmente se enfría para evitar deformaciones permanentes.

El proceso de extrusión presenta una alta productividad, además de ser el más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez establecidas las condiciones de operación la producción es continua. El costo de la maquinaria de extrusión es moderado, en comparación con otros procesos como la inyección, soplado o calandreo, y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores.

La restricción principal es que los productos obtenidos por extrusión deben tener una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud (tubo, lámina) o periódica (tubería corrugada); quedan excluidos todos aquellos con formas irregulares o no uniformes. La mayor parte de los productos obtenidos en una línea de extrusión, requieren de procesos posteriores con el fin de habilitar adecuadamente el artículo, como en el caso del sellado y cortado.

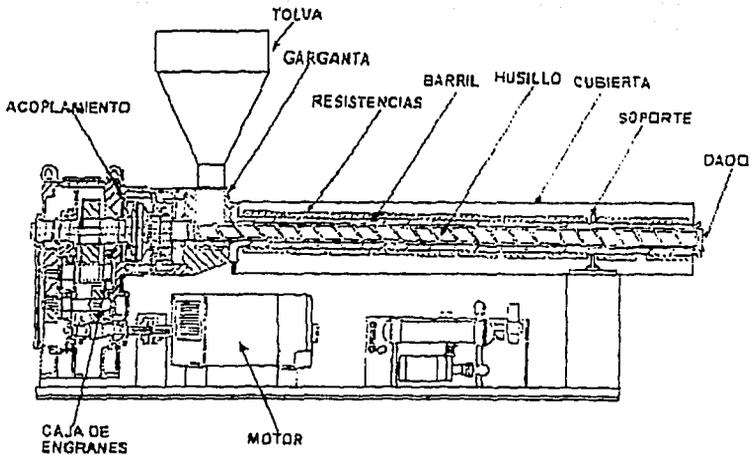
La extrusión, por su versatilidad y amplia aplicación, suele dividirse en varios tipos, dependiendo de la forma del dado y del producto extrudido. Así la extrusión puede ser:

- De tubo y perfil.
- De película tubular.
- De lámina y película plana.
- De monofilamento.
- Para granizado (formación de pastillas) y fabricación de compuestos.



Independientemente del tipo de extrusión que se quiera analizar, todos guardan similitud hasta llegar a la boquilla del extrusor. Básicamente una línea de extrusión consta de un eje metálico central con álabes helicoidales llamado *husillo o tornillo*, instalado dentro de un cilindro metálico con una camisa de resistencias eléctricas. En un extremo del cilindro se encuentra un orificio de entrada de material donde se instala una tolva de alimentación. En ese mismo extremo se encuentra el sistema de accionamiento del husillo, compuesto por un motor y un sistema de reducción de velocidad. En la parte del tornillo se ubica la salida del material extrudido y el dado que forma finalmente al plástico.

Figura 3.1.1 Partes principales de un extrusor.



### 3.2 Extrusión Reactiva REX.<sup>13</sup>

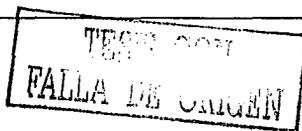
Una nueva aplicación del extrusor es emplearlo como un reactor, ya que permite efectuar reacciones químicas para modificar mezclas de polímeros inmiscibles, cambiar la estructura e incluso sintetizar nuevos polímeros. En general la extrusión reactiva puede definirse como la introducción de ciertas sustancias químicas que provocan mediante reacciones químicas la aparición o mejoramiento de ciertas propiedades en el material modificado, tales como el incremento de la estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas, de adhesividad y ópticas, etc.

La extrusión reactiva puede clasificarse como una especialidad de ingeniería que combina dos operaciones tradicionalmente separadas:

- Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas.
- El procesamiento de polímeros para fabricar nuevos productos.

La rapidez de giro de los husillos incrementa el mezclado y la transferencia de calor aún a viscosidades elevadas, lo cual evita el uso de solventes para ciertas polimerizaciones. Por lo tanto, algunas de las ventajas de utilizar un extrusor como reactor de polimerización son las siguientes.

- No utilizar solventes en el proceso de polimerización o sólo en una pequeña cantidad. Por lo tanto, no requiere de costosos pasos adicionales de separación. Debido a la ausencia de solventes el proceso llega a ser mucho más eficiente desde el punto de vista energético. Finalmente, el proceso llega a ser más amigable al ambiente, lo cual es importante, ya que las legislaciones cada vez son más estrictas en esta área.
- El proceso es continuo.
- El extrusor tiene un bombeo estable para medios altamente viscosos; ésto garantiza una salida constante, la cual es vital para este tipo de operaciones como un reactor continuo.
- La superficie de intercambio de calor es relativamente grande, comparada con otros reactores. Esto se debe a que el funcionamiento es como un intercambiador; la homogenización térmica del producto es razonable.



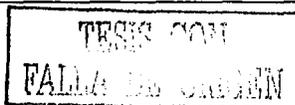
- El extrusor tiene distribuciones de tiempo de residencia cerradas, lo cual es razonable para obtener productos de reacción homogéneos. En el caso de una polimerización en masa, ésto significa una distribución de peso molecular estrecha.
- El mezclado se puede ajustar a los requerimientos del proceso cambiando el diseño del husillo.
- La devolatilización del producto de reacción se elimina y es posible reciclar a los componentes no reaccionantes.

Sin embargo, también hay restricciones o desventajas en el uso de extrusores como reactores de polimerización y en el tipo de extrusores que pueden ser utilizados. Como el extrusor es un reactor con relativamente un flujo volumétrico grande, el tiempo de residencia promedio necesario debería ser corto. Por lo tanto, la cinética de reacción tiene que ser suficientemente rápida para ser un proceso económicamente factible. Además hay una limitación en el número de reacciones que se pueden llevar a cabo en un extrusor por el calor de reacción y la viscosidad alcanzada. Si la entalpía de reacción es muy grande, el incremento de la temperatura es demasiado grande para ser controlada. Además la viscosidad del producto de reacción tiene que ser suficientemente alta para poder transportar el material.

La reacciones de polimerización que se han llevado a cabo en un extrusor se dividen generalmente en cinco categorías.

- Polimerización en masa.
- Injerción o reacciones de funcionalización.
- Copolimerización entre cadenas.
- Acoplamiento o reacciones de ramificación.
- Reacciones de degradación.

Para más detalles ver Janssen<sup>13</sup>



### 3.3 Características Generales de Extrusores.<sup>24</sup>

En un proceso de polimerización en donde el material inicial alimentado al extrusor es líquido, se pueden distinguir dos zonas dentro del extrusor.

- Una zona parcialmente llena, en donde el husillo no está todavía completamente lleno de material.
- La zona de bombeo o zona totalmente llena, en donde la presión es igual a la presión del dado y el husillo está completamente lleno de material.

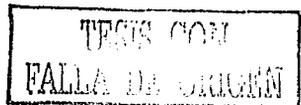
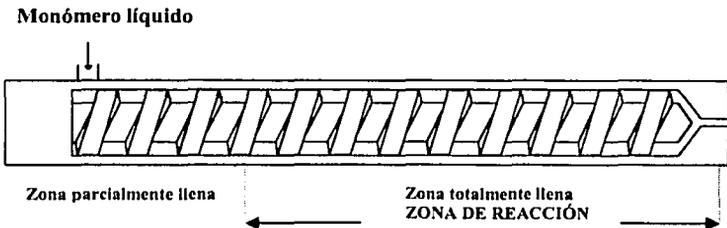
En la zona parcialmente llena no hay gradiente de presión axial. En esta zona el monómero o prepolímero es calentado a la temperatura a la cual inicia la polimerización. Es el punto inicial de la polimerización, y por lo tanto, se determina por la temperatura del barril, el flujo de alimentación y la velocidad de giro del husillo (RPM). Dependiendo de los valores de estos parámetros la reacción puede iniciar en la zona parcialmente llena o en la de bombeo.

En la zona de bombeo la presión se genera como resultado de la resistencia al flujo que opone el dado. La relación entre el gasto y la presión en el dado es la siguiente.

$$Q = \frac{1}{k} \frac{P}{\eta} \dots\dots\dots(3.2.1)$$

Donde k es la resistencia del dado y  $\eta$  es la viscosidad del material. La presión del dado causa que una parte de material fluya en retroceso dentro del extrusor.

Figura 3.3.1 Representación de un extrusor.



El extrusor utilizado para este estudio es un extrusor de doble husillo contra-rotatorio totalmente conjugado. El modelo del reactor ideal, el cual se discutirá posteriormente, considera cámaras en forma de C, dentro de las cuales el material es transportado hacia el dado por desplazamiento positivo. La rapidez de desplazamiento volumétrico máximo o gasto teórico,  $Q_{teo}$ , es igual al número de cámaras en forma de C transportadas por unidad de tiempo, multiplicado por el volumen de una cámara.

$$Q_{teo} = 2NV_c \dots \dots \dots (3.2.2)$$

En donde N es la rapidez de giro de los husillos, y  $V_c$  es el volumen de una cámara.

Debido a los pequeños claros mecánicos, las cámaras no están perfectamente llenas, es decir, hay flujos fuga y éstos causan interacciones entre las cámaras. Por lo tanto el flujo volumétrico está dado por la siguiente ecuación.

$$Q = Q_{teo} - Q_{rf} \dots \dots \dots (3.2.3)$$

En donde  $Q_{rf}$  es la suma de todos los flujos fuga, los cuales se discutirán en detalle en la sección 3.6.

Existe una gran variedad de extrusores en la industria de polímeros. La principal diferencia entre ellos es su modo de operación. En la tabla 3.2.1 se muestra una clasificación de extrusores.

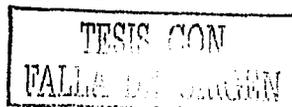
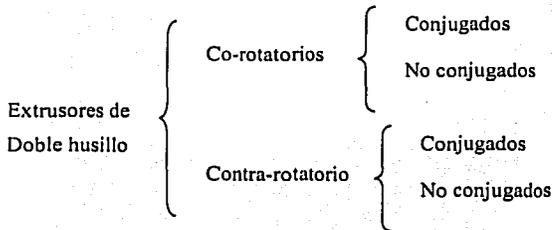


Tabla 3.3.1 Clasificación de extrusores<sup>18</sup>.

<b>EXTRUSORES DE HUSILLOS</b>	Extrusores mono husillo	Alimentación fundida o plastificada
		Una etapa o multi-etapas
		Plástico vs Extrusión de hule
	Extrusores multi husillos	Extrusores de doble husillo
		Impulsados por bombeo
		Extrusores multi husillos (>2)
<b>EXTRUSORES DE DISCO O TAMBOR</b>	Extrusores de arrastre viscoso	Extrusor de disco espiral
		Extrusor de tambor
		Extrusor de paquete de discos
	Extrusores de fundido elástico	Extrusor de husillo corto (Maxwel)
		Extrusor husillo/disco
<b>EXTRUSORES RECIPROCANTES</b>	Extrusores Ram	Extrusor de alimentación fundida
		Extrusor plastificante
	Extrusores de husillo reciprocante	Unidad plastificante en máquinas de bombeo
		Extrusores de mezclado

El interés de este trabajo son los extrusores de doble husillo, los cuales consisten de dos husillos paralelos rotando en una figura de ocho en la sección del barril. Dependiendo del contacto entre los husillos se clasifican en separados o no conjugados, y conjugados. De acuerdo a la dirección de giro de los husillos, en la misma dirección son co-rotatorios, o en direcciones opuestas contra-rotatorios.

### 3.4 Clasificación de Extrusores de Doble husillo.



Es importante señalar que el extrusor utilizado en trabajos anteriores (Janssen<sup>1, 12, 13</sup>, Stuber<sup>8</sup>, Macosko<sup>11</sup> y Vargas<sup>14</sup>), al igual que este trabajo, tiene las siguientes características: Extrusor Leistritz de doble husillo contra-rotatorio, con autolimpieza, totalmente conjugado.

El diámetro de los husillos es de 34 mm, y longitud del barril de 1.2 m, por lo que se tiene una relación  $L/D = 35$ .

### 3.5 Modelado de Extrusión Reactiva.

Es necesario un modelo de extrusión reactiva para estudiar los efectos de los parámetros de operación del extrusor así como el producto de polimerización.

### 3.6 Modelo de Aproximación al Reactor Ideal.<sup>1,8</sup>

Este modelo de aproximación al reactor ideal, considera cámaras en forma de "C" (figura 3.6.1) como reactores de tanque agitados continuos (CSTR) y los flujos fuga como entradas y salidas a los CSTR, respectivamente. La característica más importante de esta aproximación es la capacidad de predecir el flujo y las propiedades de polimerización a lo largo del extrusor. La figura 3.6.2 muestra un diagrama de bloques de las cámaras en el extrusor de doble husillo.

Figura 3.6.1 Esquema de una cámara en forma de "C".

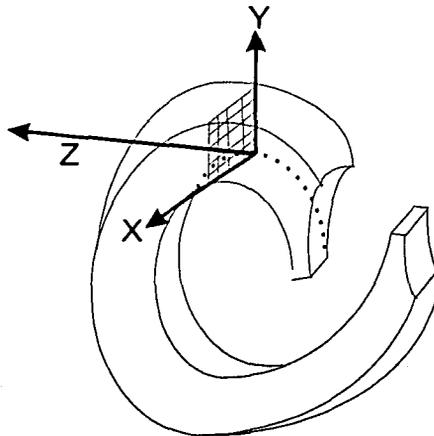
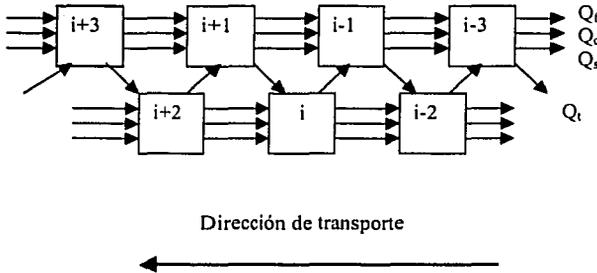


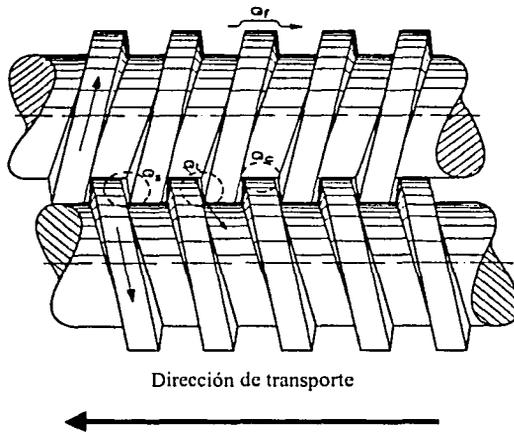
Figura 3.6.2. Diagrama de bloques de las cámaras del extrusor de doble husillo contra-rotatorio.



Janssen<sup>1</sup> desarrolló las ecuaciones de flujos fuga para fluidos newtonianos, en términos de las dimensiones físicas del extrusor así como las condiciones de operación. Las ecuaciones de fluidos newtonianos son un buen punto de inicio, pero los polímeros, aun las soluciones de polímeros diluidas, frecuentemente muestran comportamiento fuertemente no newtoniano. Para el extrusor, la propiedad más importante no-newtoniana es la rapidez de corte, en donde la viscosidad aparente decrece cuando aumenta la rapidez de corte. La rapidez de corte puede variar considerablemente con los flujos fuga debido al movimiento de las paredes y los flujos de presión. Janssen<sup>1</sup> utilizó un fluido no reactivo, para el cual su viscosidad aparente decrece con la rapidez de corte en el extrusor de doble husillo y encontró que el flujo de salida y el incremento de la presión eran menores que para un fluido newtoniano. Esta discrepancia es causada por la rapidez de corte en los claros mecánicos y la baja viscosidad aparente de este tipo de fluido incrementa los flujos de retroceso.

Para entender mejor los flujos fuga, se realiza a continuación un breve análisis de ellos. Este análisis está referido a la sección de rotación, junto con todas las variables pertinentes al modelo de aproximación ideal.

Figura 3.6.3 Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio.



Flujo fuga de la fileta "Flight" es el flujo sobre las filetas de los husillos producido por los flujos de presión y de arrastre. El análisis aproxima los huecos de las filetas como un ducto rectangular con el movimiento de una pared y un gradiente de presión impuesto. La ecuación resultante es:

$$Q_f = (2\pi - \alpha)R_c \left\{ \frac{NB\delta}{2} + \frac{\delta^3(p' - p'^{-2})}{12B\eta} \right\} \quad (3.6.1)$$

Flujo fuga "Calender" es el flujo entre la parte superior de una fileta y el canal del otro husillo y es una combinación de los flujos de arrastre y de presión. La ecuación resultante es:

$$Q_c' = \frac{4}{3} (B - Be) \left\{ N\pi(2R_s - H)\sigma + \frac{\sigma^3(p' - p'^{-2})}{6\pi\eta' \left[ (2R - H) \frac{\sigma}{2} \right]^{0.5}} \right\} \quad (3.6.2)$$

Flujo fuga lateral "Side" es el flujo entre el borde de entrada al engranaje de una fileta y el borde de salida de la otra fileta. La contribución del arrastre se encuentra fácilmente tomando la velocidad promedio en este hueco. La parte dependiente de presión es aproximada (por las complicaciones geométricas y los efectos de entrada) al flujo a través del ducto rectangular. La ecuación resultante es:

$$Q_c' = \pi N(2R_s - H)(H - \sigma)(\epsilon + \sigma \tan \psi) + (p' - p'^{-2}) \frac{(H - \sigma)(\epsilon + \sigma \tan \psi)^3 \cos^2 \psi}{12\eta'} \\ \cdot \left\{ 1 - 0.63 \frac{(\epsilon + \sigma \tan \psi) \cos^2 \psi}{H - \sigma} + 0.052 \left( \frac{(\epsilon + \sigma \tan \psi) \cos^2 \psi}{H - \sigma} \right)^3 \right\} \quad (3.6.3)$$

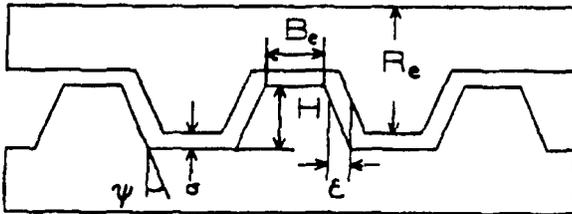
Flujo fuga "Tetrahedron" es el flujo de presión manejado a través de un hueco creado por las paredes de las filetas, ya que no son perpendiculares al fondo del canal del husillo. Este hueco tiene una forma de un tetraedro, el cual es muy estrecho y largo en la mitad de la zona de conjugación o engranaje. El flujo en el hueco del tetraedro es muy importante porque es de intercambio (mezclado) de material transportado por el husillo. Janssen concluyó que el flujo es dominado por los efectos de entrada de material.

En el desarrollo del modelo fue una tarea difícil introducir la complicada geometría, y así poder escribir las ecuaciones de balance para el cálculo de los flujos a través del tetraedro. Un análisis de regresión de algunas mediciones de los flujos de presión manejados a través de geometrías similares proporciona la siguiente ecuación:

$$Q = 0.0054 \frac{(p' - p'^{-1})}{\eta} \left( \frac{H}{R_e} \right) \left\{ \psi + 2 \left( \frac{\varepsilon + \sigma \tan \psi}{H} \right)^2 \right\} R_e^3 (p' - p'^{-1}) \quad (3.6.4)$$

Para las ecuaciones anteriores las constantes geométricas se muestran en la siguiente figura.

Figura 3.6.4 Constantes geométricas del extrusor<sup>10</sup>



Las ecuaciones de flujo conectan a los CSTR. Las suposiciones necesarias para describir las condiciones dentro de los CSTR, así como las vecindades de los mismos, son las siguientes:

- Cámaras en forma de "C" homogéneas. El material puede ser no homogéneo debido a una mayor conversión, o mayor incremento de material viscoso cerca de las paredes, pero la acción autolimpiante y los altos esfuerzos de corte darán un buen mezclado.
- Todas las cámaras están perfectamente llenas. Podría haber un punto en el extrusor en donde la contracción de volumen debido a la polimerización sea mayor que la diferencia de los flujos fuga. Esto es poco probable debido a la baja presión que se generaría.
- Configuración uniforme en el extrusor. Esta es la configuración normal, pero condiciones no uniformes podrían ser manejadas modificando las dimensiones de los flujos fuga para las cámaras afectadas.
- Temperatura de las paredes uniforme.

Nótese que el modelo inicial es para fluidos newtonianos. La viscosidad cambia con la temperatura, conversión o peso molecular (ie.  $\eta = \eta(T, MW)$ ).

Las ecuaciones de balance para la aproximación del reactor ideal de la  $i$ -ésima cámara se muestran a continuación.

### 3.7 Ecuaciones de Balance.<sup>1,8</sup>

- Ecuaciones de flujo.

$$Q_3^i = Q_f^i + Q_c^i + Q_s^i \quad (3.7.1)$$

$$Q_{entrada}^i = Q_{delantero}^{i-1} = Q_{mecanico}^{i-1} - Q_{fugas}^{i-1} = 2NV^{i-1} - Q_t^{i-1} - Q_3^{i-1} \quad (3.7.2)$$

$$Q_{salida}^i = Q_{delantero}^i + Q_3^i = 2NV^i - Q_t^i \quad (3.7.3)$$

- Ecuación de balance de masa.

$$\frac{d(V^i \rho^i)}{dt} = Q_{entrada}^i \rho^{i+1} + Q_3^{i+1} \rho^{i+1} - Q_{salida}^i \rho^i \quad (3.7.4)$$

- Ecuación de balance de masa por componente.

$$\frac{d(V^i x^i)}{dt} = Q_{entrada}^i x^{i+1} + Q_3^{i+1} x^{i+1} - Q_{salida}^i x^i + V^i vel_{gen,x}^i \quad (3.7.5)$$

En donde x (mol L<sup>-1</sup>) es cualquier componente.

- Ecuación de balance de calor.

$$\begin{aligned} \frac{d(V^i \rho C_p T^i)}{dt} = & Q_{entrada}^i \rho^{i-1} C_p T^{i-1} + Q_3^{i-1} \rho^{i-1} C_p T^{i-1} - Q_{salida}^i \rho^i C_p T^i + V^i \Delta Hr K_f [NCO]_0 \\ & + UR(S - B)(2\pi - \alpha)(T_{pared} - T^i) \end{aligned} \quad (3.7.6)$$

Las ecuaciones anteriores (3.7.1 –3.7.6) fueron desarrolladas por Janssen<sup>1</sup> ya han sido utilizadas en varias publicaciones.<sup>8, 10-14</sup> En este trabajo se acoplan a estas ecuaciones una cinética más realista de poliuretanos.

Todas las ecuaciones de balance son aproximadas a un estado estacionario. En la ecuación 3.7.5 se incluyen todas las ecuaciones cinéticas, discutidas en el capítulo de uretanos, las cuales se resuelven de manera individual e iterativa para el cálculo de los pesos moleculares promedio numeral y ponderado por el método Macosko-Mille<sup>4,5</sup>, así como las concentraciones de todas las especies presentes.

Las ecuaciones para las cámaras al final del husillo del extrusor son similares a la ecuación de un flujo fuga estándar. Para estas cámaras se hicieron las siguientes suposiciones:

$$Q_i^1 = 0 \quad (3.7.7)$$

$$Q_3^2 = Q_3^3 \quad (3.7.8)$$

$$Q_3^{n+1} = Q_3^n \quad (3.7.9)$$

Todas las ecuaciones de los flujos fuga 3.6.1- 3.6.4 y la ec. 3.7.1 están escritas en términos de los flujos manejados de arrastre y de presión. Se pueden escribir ecuaciones simplificadas en términos de la velocidad del husillo, "N", la viscosidad,  $\eta^i$ , y las presiones,  $p^i$ ,  $p^{i-1}$  y  $p^{i-2}$ , junto con tres constantes que relacionan a la geometría del extrusor, **Q3A**, **Q3B**, y **QTB**, los superíndices i, i-1 e i-2 denotan la iésima, iésima - 1, e iésima - 2 cámara, respectivamente. Donde **Q3A** es una constante que combina todos los términos de los flujos por arrastre (excepto la velocidad del husillo) de las filetas, calender y los flujos fuga laterales. **Q3B** es una constante, que combina todos los términos de flujo de presión manejados (excepto la viscosidad) de la fileta, calender, y flujos fuga laterales. **QTB** es una constante, la cual combina todos los términos de flujo de presión manejados (excepto la viscosidad) de los flujos fuga del tetraedro. Las ecuaciones escritas en términos de estas constantes son:

$$Q_i^1 = (Q3A)N + \frac{Q3B(p^i - p^{i-2})}{\eta^i} \quad (3.7.10)$$

$$Q_i^1 = \frac{QTB(p^i - p^{i-1})}{\eta^i} \quad (3.7.11)$$

La ecuación 3.7.1 del balance de masa dada se puede describir desarrollando un balance de flujo neto hacia adelante de cualquier sección transversal. Esta nueva ecuación es la (3.7.13)

$$\text{Velocidad de flujo} = Q_{\text{entrada}}^{i+1} \rho^i - Q_3^{i+1} \rho^{i+1} \quad (3.7.12)$$

$$\text{másico} = (2NV^i - Q_i^i - Q_3^i) \rho^i - Q_3^{i+1} \rho^{i+1} \quad (3.7.13)$$

Las ecuaciones 3.7.10 y 3.7.11 se sustituyen en la ec. 3.7.13 desarrollando un balance de velocidad de flujo másico hacia delante para cada CSTR excepto para el primero (en donde la presión se fija con la presión de alimentación). Si la presión de alimentación, la velocidad del husillo, las viscosidades y las constantes del extrusor son conocidas, todas las ecuaciones de balance de velocidad de flujo másico generan una matriz de banda de ancho cuatro, dando por resultado la presión en todos los CSTR. Conociendo el perfil de presiones, se pueden conocer los flujos fuga, los cuales se utilizan en la ecuación de balance por componente para resolver las propiedades de polimerización. Para sistemas de flujo reactivo la viscosidad está cambiando a lo largo del extrusor, así que la presión y las ecuaciones de balance de flujo se tienen que resolver simultáneamente con las ecuaciones de balance de componente y temperatura 3.7.5 y 3.7.6.

El mayor problema con las ecuaciones de balance de flujo discutidas en este punto es que están escritas para un fluido newtoniano. La mayoría de los polímeros se comportan como fluidos no newtonianos. Para incorporar el cambio de viscosidad con respecto al avance de reacción dentro de las ecuaciones de flujo (ecs. 3.7.10 a 3.7.13), se tomará la ecuación 2.8.4 la cual se ha utilizado en varios trabajos de Castro y Macosko<sup>22, 23, 26</sup>, también se hará una comparación con la correlación propuesta por Vivaldo et al.<sup>3</sup> ec 2.8.5, para trabajar con los valores de viscosidad que mejor se ajusten a los datos experimentales.

### 3.8 Descripción de Variables y Ecuaciones.

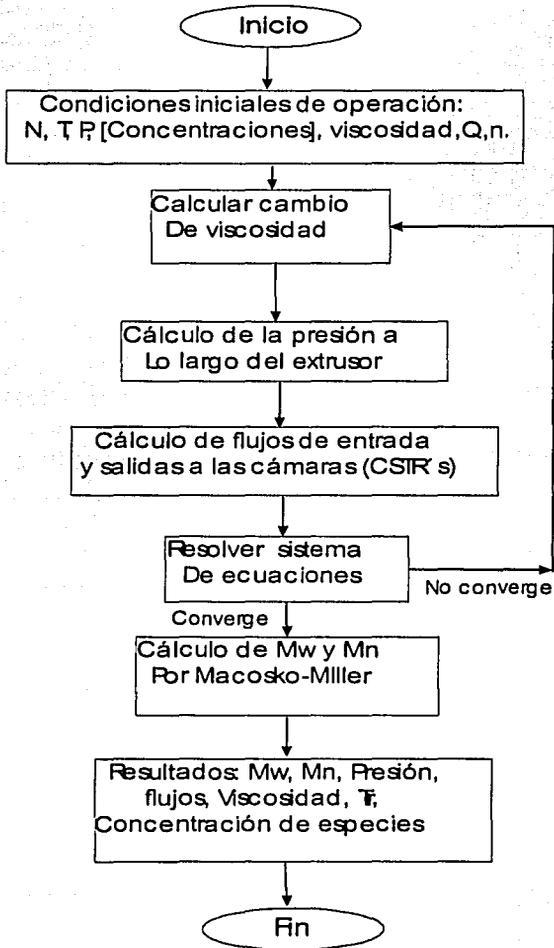
En el capítulo 2 se describe las ecuaciones cinéticas, el método Macosko-Miller para el cálculo de los pesos moleculares promedio y dos ecuaciones para calcular el cambio de la viscosidad respecto al avance de la reacción, una de estas (ec.2.8.4) se puede utilizar para otras formulaciones de poliuretanos dependiendo del porcentaje de segmentos duros, como las publicadas en el libro de Macosko<sup>23</sup>.

Los valores de las tres constantes geométricas descritas en el tercer capítulo Q3A, Q3B y QTB son 0,052, 4,99 y 51,1, respectivamente, reportados por Jansen<sup>1</sup> son válidos para un fluido newtoniano. Posteriormente, en su trabajo con acrilatos Stuber<sup>7, 8</sup> ajusta estos valores al utilizar un fluido pseudo plástico, teniendo buenos resultados con los siguientes valores: Q3A=0,025, Q3B=80 y QTB = 1. Como los valores de viscosidad cambian de un trabajo a otro, es necesario también ajustar los valores de estas constantes utilizadas en este trabajo. Estas variables son muy importantes, ya que de ellas dependen variables como la presión generada a lo largo del extrusor.

Las ecuaciones 3.6.1 a 3.6.4 correspondientes al cálculo de los flujos fuga en términos de la geometría del extrusor, se simplifican en la ecuación 3.7.1. Esta a su vez puede calcularse con la ayuda de los parámetros geométricos Q3A, Q3B y QTB al igual que el flujo fuga "tetrahedron". Con esta simplificación es fácil calcular los flujos de entrada y salida para cada CSTR, ecs. 3.7.2 y 3.7.3

En la ecuación de balance de masa por componente, ec. 3.7.5, se involucra a todas las ecuaciones cinéticas (2.7.25 – 2.7.36). Estas ecuaciones de balance se aproximan a un estado estacionario, por lo que las derivadas se igualan con cero. Se resuelven con técnicas de eliminación con matrices tridiagonales. Una vez que converge el sistema de ecuaciones, se calculan los pesos moleculares promedio en peso y numeral por el método Makosco-Miller<sup>4, 5</sup>. Para entender mejor la secuencia de cálculo se presenta en la fig. 3.8.1el algoritmo de cálculo utilizado en este trabajo.

Figura 3.8.1 Algoritmo de cálculo



### 3.9 Nomenclatura.

[ ] = Concentración, mol L<sup>-1</sup>

B = Arreglo (Pitch) del husillo.

Be = Longitud axial del radio externo de la fileta.

Cp = capacidad calorífica (Jg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

D = Diámetro del husillo (mm)

H = Altura de la cámara.

ΔH<sub>r</sub> = Entalpia de reacción (J mol<sup>-1</sup>)

h = Coeficiente de transferencia de calor. (W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>)

Kr = Constante de reacción (L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

N = velocidad de giro, min<sup>-1</sup>

ΔP = Diferencia de presión entre dos cámaras consecutivas (Psig)

Q = flujo de salida (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sub>c</sub> = Flujo fuga calender (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sub>r</sub> = Flujo fuga de la fileta (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sub>rf</sub> = Suma de todos los flujos fuga (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sup>i</sup> = Flujo fuga en la iésima cámara (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sub>l</sub> = Flujo fuga lateral (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sub>t</sub> = flujo fuga del tetraedro (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

Q<sub>teo</sub> = Flujo teórico de salida. (cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)

R<sub>c</sub> = Radio del husillo (mm)

T = Temperatura (°C)

T<sub>pared</sub> = Temperatura de la pared. (°C)

t = tiempo (min)

V<sub>c</sub> = Volumen de una cámara (cm<sup>3</sup>)

**Letras griegas**

$\alpha$  = ángulo de traslape (overlap)

$\beta$  = Coordenada angular

$\delta$  = Longitud del hueco de la fileta

$\varepsilon$  = Longitud del hueco lateral

$\eta$  = Viscosidad (Pa s)

$\sigma$  = Longitud del hueco calender

$\psi$  = Ángulo del "flank" del husillo.

## Capítulo 4

## Validación y Predicciones del Modelo

## 4.1 Validación del Modelo

Para el desarrollo del programa o simulador del proceso de extrusión reactiva, se tomó como base el modelo de aproximación al reactor ideal de Janssen<sup>1</sup> para el extrusor, el cual se modifica para incorporar la cinética y reología adecuadas para la producción de poliuretanos no lineales. El modelo cinético fue desarrollado por Gupta y Kumar<sup>2</sup>, ampliado por Vivaldo et al.<sup>3</sup> para la incorporación de un diol corto, y considerar el grupo uretano como un monómero trifuncional, así como la estimación de constantes cinéticas. En cuanto a la reología, se utilizó principalmente el trabajo de Castro<sup>22</sup> y Macosko<sup>23</sup> para predecir el cambio de la viscosidad con el avance de la reacción.

Como se describió en el capítulo 2, el modelo cinético considera distintas especies químicas y grupos funcionales que intervienen en la reacción, las cuales se listan a continuación, incluyendo su estructura química, su nombre, y entre paréntesis se indica cómo se representa en el modelo matemático que describe el sistema de reacción.

<b>OCN-R-NCO</b>	Diisocianato (A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> )
<b>HO-(---)-OH</b>	Poliéster (BB)
<b>HO-(Bu)-OH</b>	Diol de bajo peso molecular (B'B')
<b>R(OH)<sub>r</sub></b>	Agente multifuncional (B <sub>r</sub> )
<b>(NH<sub>2</sub>)R(NH<sub>2</sub>)</b>	Diamina (DD)
<b>-NHCOO-</b>	Grupo Uretano (E)
<b>-NHCONH-</b>	Grupo Urea (F)
<b>-NCOO-</b>	Grupo Alofanato (M)
<b>OCNH</b>	
<b>-NCONH-</b>	Grupo Biurea (G)
<b>OCNH</b>	

Los datos experimentales utilizados por Vivaldo et al<sup>3</sup>, para validar el modelo cinético se obtuvieron de Castro<sup>22</sup>, donde se trabajó con diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,4-butanodiol como extendedor de cadena y un poliéter con Mn=2000. En la referencia citada se reportan datos de viscosidad, peso molecular y avance de la reacción, a tres distintas temperaturas: 30, 50 y 90 °C. Los valores de la viscosidad son experimentales y el peso molecular promedio en peso teórico, calculado con el método de López-Serrano et al<sup>27</sup>. Los valores de las variables se presentan a continuación en las siguientes tablas.

Tabla 4.1.1. Condiciones iniciales para la Copolimerización de MDI, Poliéter y 1,4-Butanodiol

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura	30,50, o 90	°C
$[A_1A_2]_0$	1.5261	mol L <sup>-1</sup>
$[B_2]_0$	0.3052	mol L <sup>-1</sup>
$[B'_2]_0$	1.221	mol L <sup>-1</sup>

Tabla 4.1.2 Pesos Moleculares y funcionalidad de especies.

Parámetro	Valor	Unidades
M <sub>A</sub>	250	mol L <sup>-1</sup>
M <sub>B</sub>	2500	mol L <sup>-1</sup>
M <sub>B'</sub>	90	mol L <sup>-1</sup>
M <sub>E</sub>	59	mol L <sup>-1</sup>
M <sub>F</sub>	58	mol L <sup>-1</sup>
M <sub>M</sub>	101	mol L <sup>-1</sup>
f <sub>E</sub>	3	
f <sub>M</sub>	4	

Tabla 4.1.3. Constantes cinéticas<sup>1</sup>.

Parámetro	A 30°C	A 50°C	A 90°C	Unidades o comentarios
$k_1$	0.02924	0.0795	0.45	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_2$	0.02924	0.0795	0.45	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_3$	$0.0106 \pm 0.0003$	$0.0168 \pm 0.0003$	$0.3163 \pm 0.0003$	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_4$	$0.0106 \pm 0.0003$	$0.0168 \pm 0.0003$	$0.3163 \pm 0.0003$	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_1^*$	0.0001	$0.0068 \pm 0.0003$	$1.25 \times 10^{-2}$	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_2^*$	0.0001	$0.0068 \pm 0.0003$	$1.25 \times 10^{-2}$	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_3^*$	0.0072	$0.0263 \pm 0.0003$	0.019	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$k_4^*$	0.0072	$0.0263 \pm 0.0003$	0.019	$Lmol^{-1}min^{-1}$ , Vivaldo et al. <sup>23</sup>
$R_3$	0.00263	0.00263	0.00263	Gupta y Kumar <sup>9</sup>

Tabla 4.1.4. Datos experimentales a 30°C.<sup>22</sup>

Tiempo (min)	$\eta$ (poises)	Conversión	Mw
0	1.65	0.0	1197.1
5	3.5	0.162	1338.4
6	4.2	0.189	1367.9
7	4.4	0.213	1395.9
8	6.2	0.237	1425.8
9	7.2	0.259	1454.9
10	8.3	0.280	1884.5
12	11.4	0.318	1542.7
14	15.2	0.352	1600.8
16	19.1	0.383	1659.5
18	23.0	0.411	1717.8
20	26.9	0.437	1777.3
24	35.5	0.482	1894.6
28	46.1	0.521	2014.3
32	65.8	0.554	2132.1
36	88.3	0.583	2251.2
40	107.0	0.608	2368.2

45	125.0	0.636	2518.0
50	151.0	0.660	2666.4
55	181.0	0.681	2814.5
60	210.0	0.700	2966.5
80	540.0	0.756	3552.5
90	984.0	0.777	3848.3

Tabla 4.1.5. Datos experimentales a 50°C<sup>22</sup>.

Tiempo (min)	$\eta$ (poises)	Conversión	Mw
0	0.61	0.0	1197.1
5	2.74	0.327	1557.5
6	3.3	0.369	1632.2
7	4.0	0.406	1707.0
11	6.1	0.517	2001.2
12	7.8	0.539	2076.5
14	8.8	0.577	2225.2
16	11.4	0.609	2373.0
18	13.8	0.637	2523.8
25	25.4	0.709	3045.4
28	37.9	0.732	3271.3
30	50.4	0.745	3417.1
32	70.8	0.757	3565.4
34	92.4	0.768	3714.9
36	112.8	0.778	3863.8
38	360.0	0.787	4009.6
40	624.0	0.796	4168.4
42	852.0	0.804	4321.8
44	1116.0	0.811	4466.6
46	1356.0	0.818	4622.7

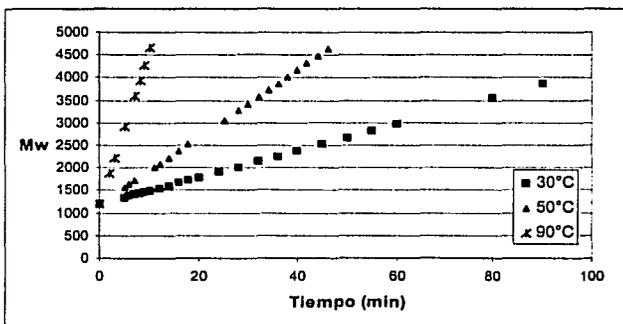
Tabla 4.1.6. Datos experimentales a 90°C<sup>22</sup>

Tiempo (min)	$\eta$ (poises)	Conversión	Mw
0	0.12	0.0	1197.1
2	1.63	0.474	1872.0
3	4.4	0.576	2221.0
5	11.2	0.693	2908.0
7	94.8	0.760	3605.0
8	123.6	0.783	3943.0
9	264.0	0.802	4282.0
10	828.0	0.820	4669.0

Como ya se mencionó, el modelo cinético también considera la presencia de una diamina y un agente multifuncional, pero no se incluyen en las simulaciones iniciales, para así poder comparar con los datos reportados en la literatura. Es decir, el modelo tiene la versatilidad de no necesitar todas las especies involucradas dentro del sistema a analizar. Simplemente, las concentraciones en los casos en los cuales no se incluyen ciertas especies se hacen igual a cero, sin alterar a las especies consideradas o cálculo alguno, en el programa de simulación

A continuación se muestran los datos experimentales de peso molecular promedio en peso, en función del tiempo, a las tres diferentes temperaturas reportadas.

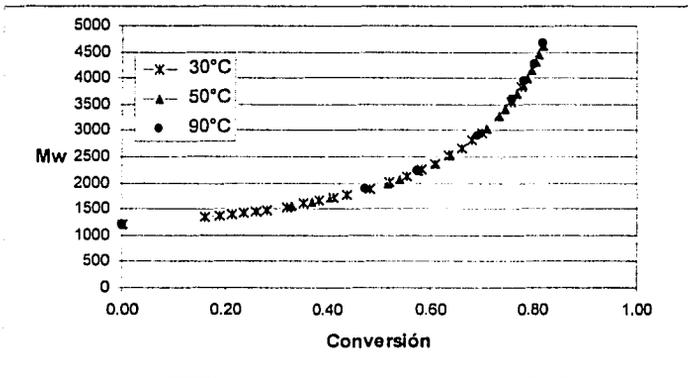
Gráfica 4.1.1 Peso molecular promedio en peso en función del tiempo.

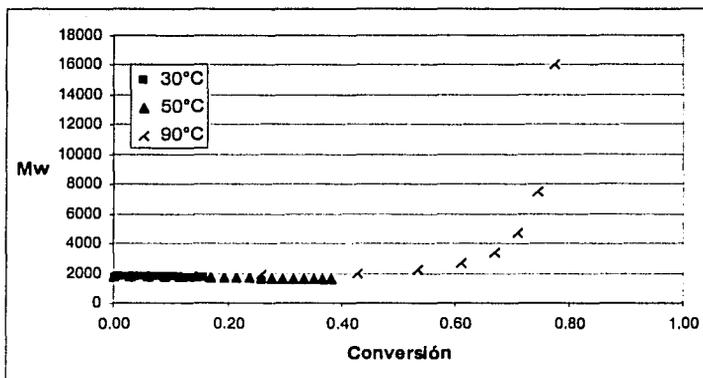


Como se puede observar de la gráfica anterior, el peso molecular promedio en peso aumenta al incrementar la temperatura, además de disminuir el tiempo de reacción, pero no presenta ninguna indeterminación que indique la formación de un gel.

A continuación se harán gráficas de pesos moleculares a diferentes temperaturas en función de la conversión de grupos oxhidrido con los dos modelos, debido a que el tiempo de residencia de un reactor batch es mucho mayor al de un extrusor. Primero se presenta la gráfica con los valores reportados por Castro<sup>22</sup> calculados con el modelo de López-Serrano et al.<sup>27</sup> La siguiente gráfica reporta los valores calculados con el modelo de Vivaldo et al.<sup>3</sup>

Gráfica 4.1.2. Mw a diferentes temperaturas vs conversión (modelo de López-Serrano)<sup>27</sup>

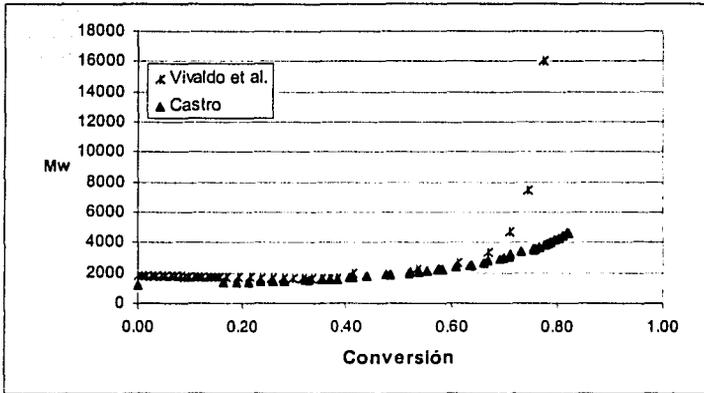


Gráfica 4.1.3. Mw a diferentes temperaturas vs conversión (modelo de Vivaldo et al.)<sup>3</sup>

En ambos modelos se puede observar el efecto de la temperatura, ya que al aumentar ésta se alcanzan mayores niveles de conversión. En los dos casos todos los valores caen en una misma línea, como ya se había mencionado en el capítulo de uretanos. Castro<sup>22</sup> reporta un punto de gelación a una conversión de 0.85 determinado experimentalmente, Castro dice que ese punto de gelación es aproximado, en base al comportamiento de la viscosidad, pero en los datos de viscosidad ninguno alcanza esa conversión. En el modelo de López-Serrano et al<sup>27</sup>, se desprecian ramificaciones y entrecruzamiento, ya que es un modelo lineal y por esta razón no se puede observar la formación de un gel.

Se presentan los dos modelos en una misma gráfica para así poder hacer una mejor comparación.

Grafica 4.1.4. Comparación de modelos.



Los dos modelos presentan el mismo comportamiento hasta cierta conversión, aproximadamente de 0.7, en donde las tendencias comienzan a separarse. El modelo de López-Serrano et al.<sup>27</sup> no predice el punto de gelación. Por otro lado, el modelo utilizado para este trabajo nos indica un punto de gelación a una conversión de 0.78, en donde el peso molecular se indetermina.

En la publicación de Macosko<sup>23</sup> reportan que el punto de gelación es independiente de la temperatura para sistemas ternarios. Este punto varía dependiendo del porcentaje de segmentos duros, el cual se muestra en la siguiente tabla junto con los demás parámetros para la ecuación 2.8.4.

Tabla 4.1.7. Parámetros utilizados en la expresión de aumento de la viscosidad.<sup>23</sup>

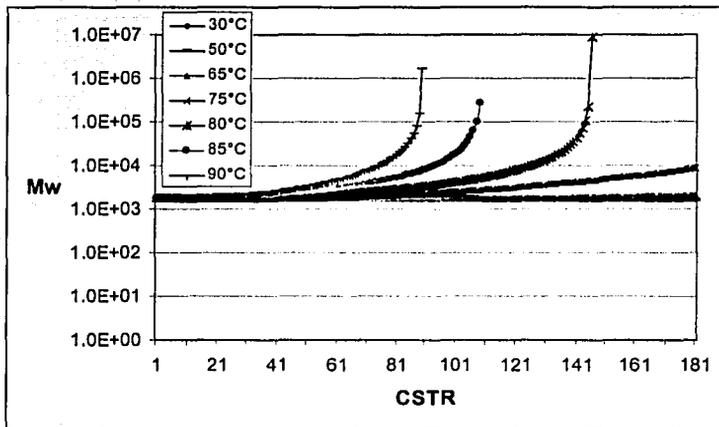
Contenido de segmentos duros	34%	47	55.5	64
En(J/mol)	2237	2232	2220	2214
An(Mpa-s)	3.095	2.764	2.608	2.405
Cg	0.93	0.88	0.85	0.82
$\alpha$	3.5	3.5	3.5	3.5
B	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0

#### 4.2 Predicciones del Modelo

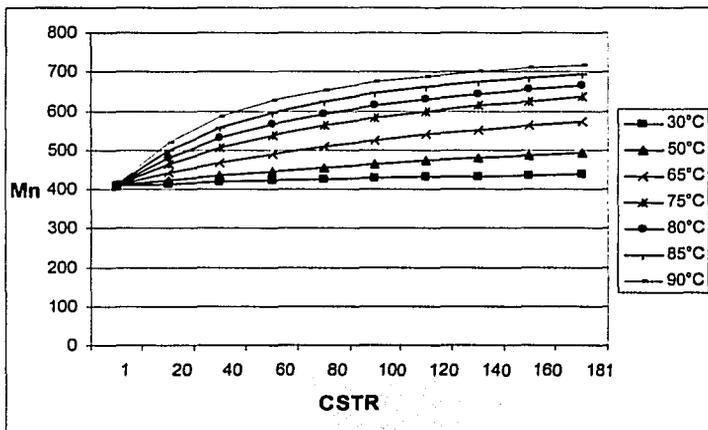
En las simulaciones hechas a continuación nos enfocaremos primero a la parte cinética, analizando los pesos moleculares promedio a diferentes temperaturas, así como las concentraciones de las especies involucradas a lo largo del extrusor. Las demás variables de operación permanecerán constantes teniendo los siguientes valores:

- Número de cámaras a modelar = 181
- Presión de alimentación = 15 psig
- Rapidez de rotación de los husillos 25 rpm
- Flujo de alimentación = 40 g/min
- Concentración inicial de especies (ver tabla 4.1.1).
- Volumen de una cámara o CSTR = 1.169 cm<sup>3</sup>

Grafico 4.2.1. Pesos moleculares promedio en peso a lo largo del extrusor.



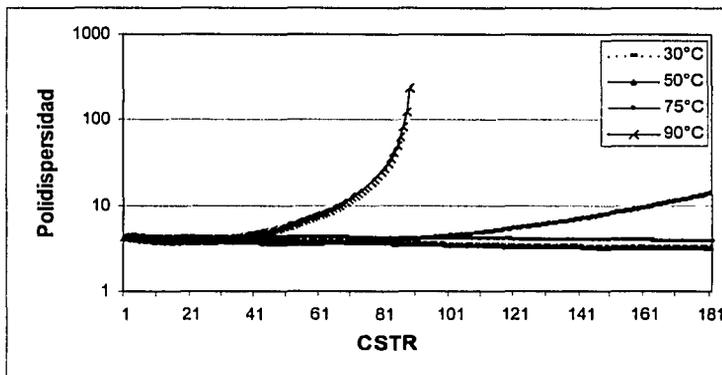
Gráfica 4.2.2 Pesos moleculares promedio en número a lo largo del extrusor.



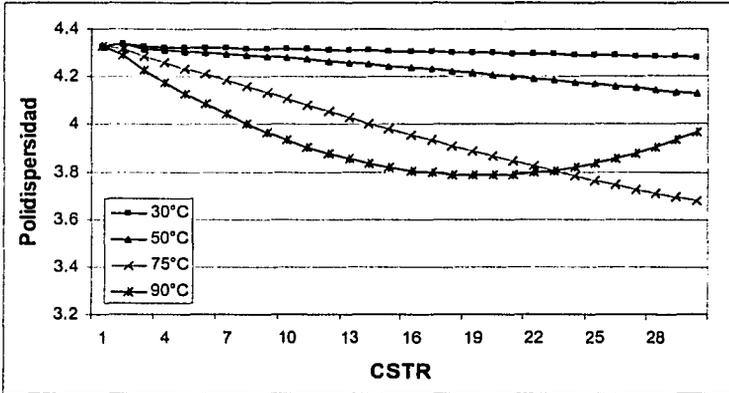
En la gráfica 4.2.1 cualitativamente se tiene la misma tendencia que en la gráfica 4.1.1, en donde el peso molecular promedio en peso aumenta con la temperatura. En ésta última se observa que el punto de gelación se anticipa al aumentar la temperatura. Se hicieron varias simulaciones para calcular la temperatura mínima en la que se presenta el punto gel, y éste se determinó a 80°C en la cámara numero 146. Se calcularon otras dos temperaturas: a 85°C se presenta en la cámara 107 y a 90°C en la cámara 90. A temperaturas superiores la convergencia del sistema de ecuaciones se dificulta. No hay que olvidar que el punto de gelación siempre se presenta a la misma conversión, en este trabajo a 0.78 y el reportado por Castro<sup>22</sup> es de 0.85. Aunque esta diferencia es relativamente pequeña, se debe considerar que algunas constantes cinéticas son estimadas. Para ésto, se puede tomar en cuenta el trabajo de Jaramillo<sup>28</sup> para cambiar la(s) constante(s) cinética(s) más sensible(s) para ajustar el punto de gelación con el reportado determinado experimentalmente.

La gráfica 4.2.2 muestra la variación del peso molecular promedio en número, el cual también aumenta con el incremento de la temperatura. Para un mejor análisis en las dos siguientes gráficas veremos cómo cambia el índice de polidispersidad con la temperatura.

Gráficas 4.2.3. Variación del índice de polidispersidad con la temperatura.



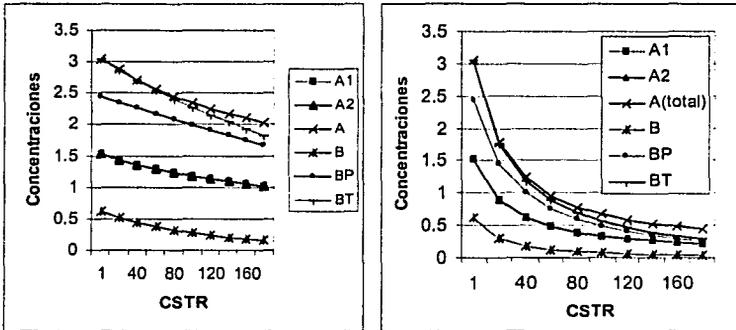
Gráficas 4.2.4 Variación del índice de polidispersidad con la temperatura primeras 30 cámaras.



En las dos gráficas anteriores se tomaron los siguientes cuatro valores de temperatura 30,50, 75 y 90 °C. En la gráfica 4.2.3 se aprecia el punto de gelación en la cámara 90 a 90°C como ya se había explicado, así como la formación de un gel a 75°C. La gráfica 4.2.4 es una ampliación de las primeras 30 cámaras en donde se aprecia mejor el efecto de la temperatura, ya que al aumentar ésta el índice de polidispersidad disminuye como es de esperarse. Esta gráfica muestra claramente que la línea correspondiente a 90°C contiene los dos efectos, uno la disminución del índice de polidispersidad con la temperatura, hasta la cámara 19 (mínimo local), de donde a partir de ésta es el inicio de la formación del gel.

En las siguientes gráficas veremos el cambio de las concentraciones totales e individuales de diisocianatos y dioles a dos temperaturas diferentes, a lo largo del extrusor.

Gráficas 4.2.5 y 4.2.6 Variación de la concentración de especies a 50°C y 90°C respectivamente.

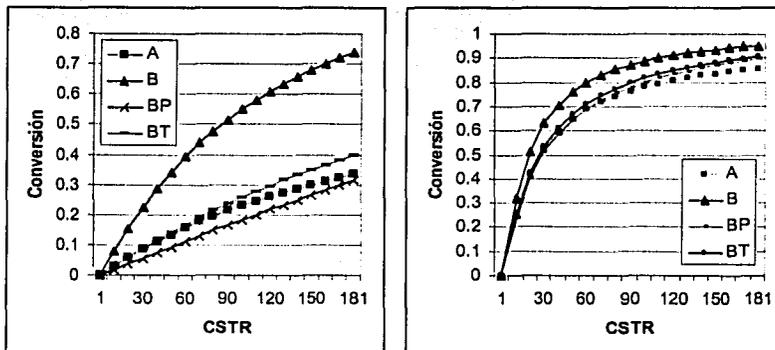


(A1 y A2) Diisocyanatos, (A) diisocyanatos totales, (B) Diol largo, (BP) diol corto, (BT) Dioles totales.

En las gráficas anteriores se aprecia perfectamente la desaparición o consumo de isocyanatos y dioles, en donde a mayor temperatura la rapidez de desaparición de especies aumenta. También se observa la relación estequiométrica entre las concentraciones de isocyanatos totales y dioles totales, el consumo de dioles totales es más rápido que los isocyanatos totales.

Es muy común analizar el avance de la reacción en función de la conversión de isocyanatos totales, dioles totales o alguna otra especie. En este caso, puede ser respecto al diol corto o largo. Las dos gráficas que se muestran a continuación, realizadas a dos diferentes temperaturas (50°C gráfica izquierda y 90°C derecha), indican la conversión de isocyanatos totales (A), dioles totales (BT), diol largo (B) y diol corto (BP) a lo largo del extrusor.

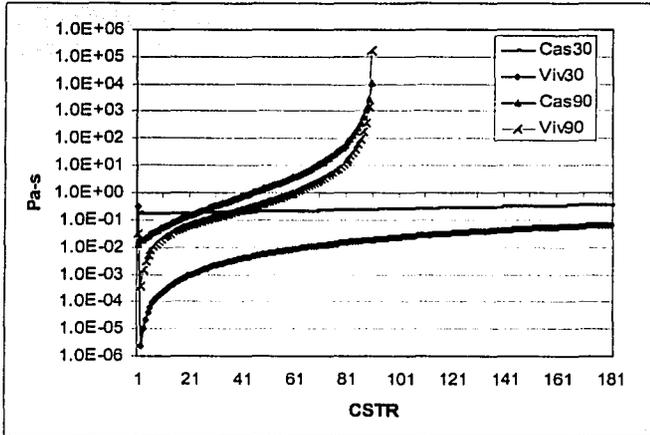
Gráficas 4.2.7.y 4.2.8. Conversión de especies a lo largo del extrusor.



De las gráficas anteriores observamos claramente que, con el incremento de la temperatura, se alcanzan mayores conversiones, independientemente de la especie. La conversión de dioles totales es superior a la de isocianatos totales, habiendo una pequeña diferencia. Es importante aclarar que el punto de gelación reportado en este trabajo está en función de dioles totales (0.78), ya que si tomamos de referencia los diisocianatos totales el punto de gelación se presenta a una conversión de 0.76 lo cual indica que hay un pequeño error en el modelo cinético ya que debería ser el mismo valor en ambos casos.

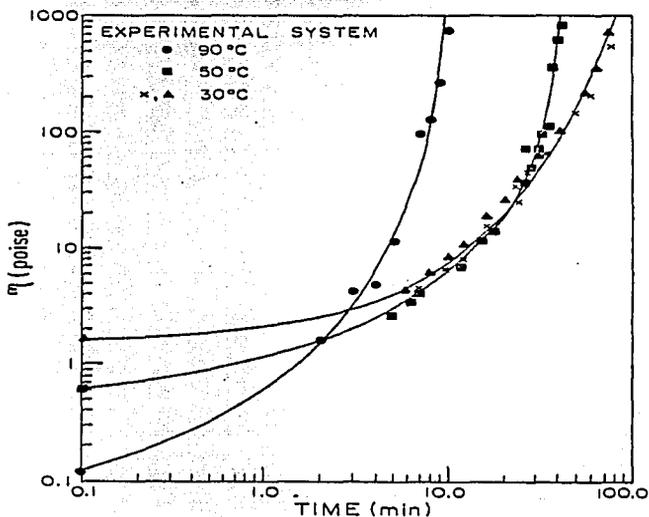
La propiedad más importante dentro de los procesos que involucran flujo es la viscosidad. En el capítulo 2 se mencionó que para el cálculo de viscosidad se tienen dos ecuaciones, la utilizada por Castro<sup>22</sup> en función del avance de la reacción y la temperatura, y por otro lado la correlación de Vivaldo-Lima et al<sup>3</sup>, en función del peso molecular y la concentración de uretanos totales elevados a cierto exponente. A continuación se ilustra el incremento de la viscosidad a dos diferentes temperaturas, "30 y 90°C", a lo largo del extrusor con ambas ecuaciones.

Gráfica 4.2.9 Variación de la viscosidad a lo largo del extrusor a diferentes temperaturas.



Las dos ecuaciones predicen el punto de gelación a 90°C. La diferencia entre los valores es relativamente pequeña, sin embargo a 30°C hay varios órdenes de magnitud de diferencia. Estos valores de viscosidad complicaban el cálculo de la presión, además de tener otros problemas para determinar la viscosidad inicial con la ec. de Vivaldo-Lima et al<sup>3</sup>. Con la ecuación de Castro<sup>22</sup>, en la gráfica anterior se observa que al aumentar la temperatura la viscosidad inicial disminuye como era de esperarse, resultando el efecto contrario con la ecuación de Vivaldo-Lima et al<sup>3</sup>.

Es de gran importancia tener valores adecuados para la viscosidad, ya que de ésta dependen otras variables, principalmente la presión generada a lo largo del extrusor. Por lo tanto utilizaremos la ecuación de Castro<sup>22</sup>, ya que comparando los valores calculados con datos experimentales, las predicciones cuantitativas son buenas (ver la siguiente figura tomada de Castro<sup>22</sup>).

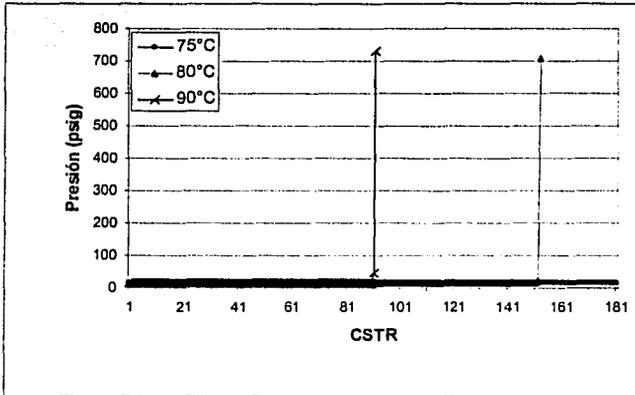
Figura 4.2. Aumento de la viscosidad a diferentes temperaturas.<sup>22</sup>

Como se observa de la figura anterior, al aumento de la temperatura disminuye la viscosidad inicial, posteriormente el incremento de la viscosidad se debe al avance de la reacción ya que, como se explicó en el capítulo 2, es independiente de la rapidez de corte.

Para el cálculo de la presión, además de la viscosidad, se necesitan valores para las constantes geométricas Q3A, Q3B y QTB, descritas en el capítulo tres. A continuación se observará la importancia de los valores de las constantes geométricas, iniciando con los valores originales calculados por Janssen<sup>1</sup> y se verá el efecto de éstas en la presión.

La siguiente gráfica muestra la generación de presión a lo largo del extrusor a 3 diferentes temperaturas.

Gráfica 4.2.10. Variación de la presión a lo largo del extrusor.

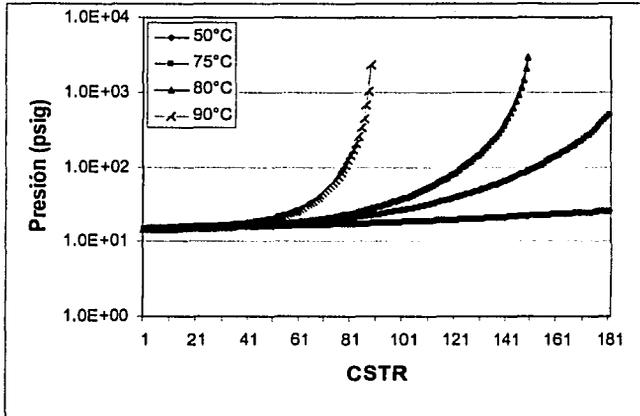


Como se observa, prácticamente no hay cambios apreciables de la presión hasta el punto de gelación, en los casos de 80 y 90°C. Para 75°C, la presión permanece constante en 15 psig y en este último caso también la viscosidad es muy baja. Se hará un análisis de sensibilidad para las tres constantes geométricas y así obtener mejores valores de presión a lo largo del extrusor. Al no tener datos experimentales para la presión de este tipo de sistemas, se tomó como referencia el trabajo de Bouilloux<sup>1</sup> para un sistema similar, con una cinética más simple y baja concentración de catalizador, el cual predice presiones de 400 a 500 psig a diferentes concentraciones de catalizador, a 26 rpm y 40 g/min.

En el trabajo de Stuber<sup>8</sup> se explica que el control de la presión depende fuertemente de Q3B y QTB. Modificaremos estas variables de manera proporcional respecto a los valores originales. Los valores asignados a las variables fueron Q3A=0.0052, Q3B=0.004 y QTB=0.0006.

La siguiente gráfica muestra el incremento de presión a lo largo del extrusor con los nuevos valores de las variables, a diferentes temperaturas y 25 rpm y 40 g/min.

Gráfica 4.2.11. Predicción de la presión a lo largo del extrusor.

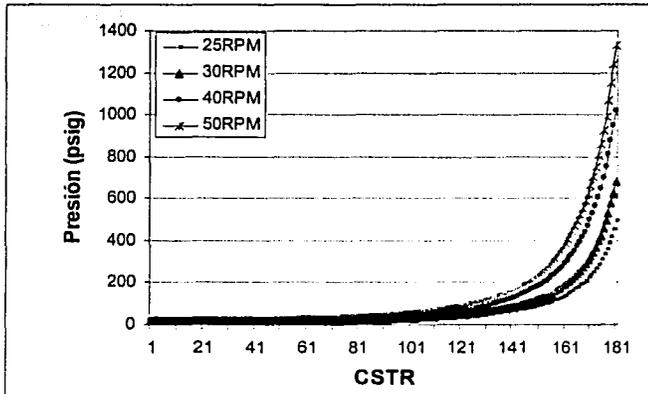


De la gráfica anterior observamos que el cambio de presión a temperaturas inferiores a 50°C es pequeño, debido a que la viscosidad también es muy baja. Pero al aumentar la temperatura, la presión aumenta considerablemente. A 80 y 90 °C las indeterminaciones de la presión se deben al punto de gelación.

Es necesario tener datos experimentales para poder proponer un conjunto de valores para las constantes geométricas, por eso, dentro del programa, se deja una opción para poder modificarlos externamente.

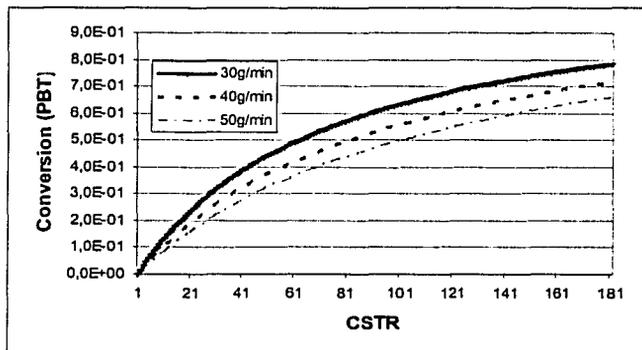
Ahora se mostrará el efecto de la rapidez de giro de los husillos en la presión. Para esto se seleccionaron las siguientes variables de operación: Flujo = 40 g/min, y T = 75°C.

Grafica 4.2.12. Variación de la presión a diferente rapidez de giro (RPM).

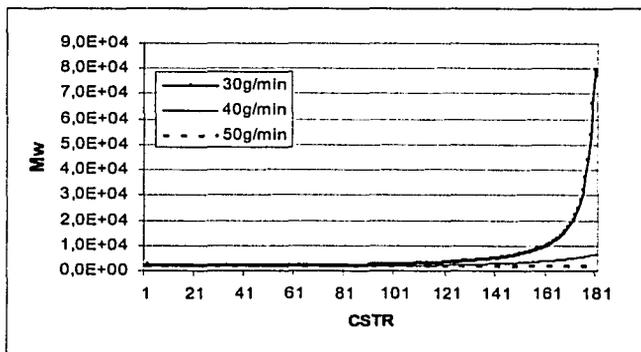


De la gráfica anterior, se observa que al aumentar la rapidez de rotación de los husillos, se genera una mayor presión a lo largo del extrusor debido a que se incrementa el flujo. Entonces lo que procede es analizar el cambio del flujo de alimentación, en la conversión y el peso molecular promedio en peso, estos dos efectos se observan a continuación. En la gráfica 4.2.13 se observa que a mayor flujo menor conversión, lo cual es correcto porque el tiempo de residencia es corto, entonces el tiempo de reacción también es corto lo que genera es obtener bajos pesos moleculares como se muestra en la gráfica 4.2.14.

## 4.2.13 Efecto del flujo de alimentación en la conversión de dioles totales (PBT)



## 4.2.14 Efecto del flujo de alimentación en el peso molecular Mw.



Todas las gráficas anteriores se realizaron con las concentraciones iniciales mostradas en la tabla 4.1.1, donde la relación (isocianatos totales) / (dioles totales) es igual a uno. En las simulaciones posteriores agregaremos un exceso ya sea de isocianatos o dioles para ver su efecto en el peso molecular.

### 4.3 Variación del Coeficiente de Desbalance Estequiométrico

El coeficiente de desbalance estequiométrico es la relación existente en un sistema reactivo entre las concentraciones iniciales de grupos funcionales involucrados en la reacción.

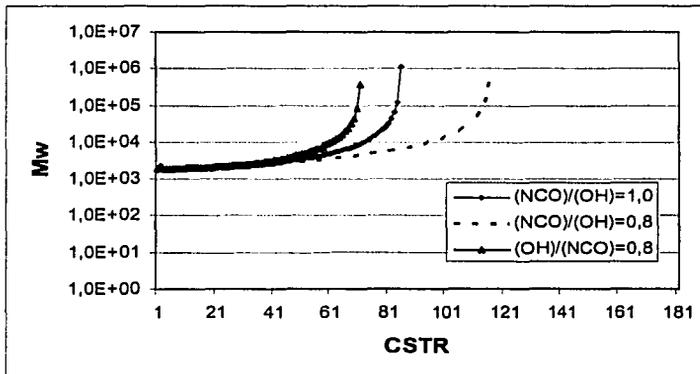
$$\frac{[-NCO]}{[-OH] + [-NH_2]} = C.I.E.$$

Las concentraciones en mol/l, utilizadas para el análisis del efecto del coeficiente de desbalance estequiométrico (C.I.E.), se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.3.1. Concentración de especies variando el C.I.E.

Parámetro	(NCO)/(OH)=0,8	(NCO)/(OH)=1,0	(OH)/(NCO)=0,8
[A0]	1.22088	1.5261	1.83132
[B20]	0.3051	0.3051	0.3051
[BP0]	1.22.10	1.2210	1.2210

Grafica 4.3.1. Variación del Mw con el cambio del C.I.E.



Las condiciones de operación de la gráfica anterior son las siguientes:  $T=90^{\circ}\text{C}$ , 25 rpm,  $Q=40$  g/min y las concentraciones de tabla 4.3.1. Se puede apreciar perfectamente en la

gráfica anterior que al haber un exceso de grupos isocianato que, el punto de gelación se anticipa, ésto se debe a que favorece la formación de alofanatos al igual que ramificaciones y reticulaciones.

#### 4.4 Introducción de Especies al Sistema Original

##### Incorporación de diamina

Analizaremos el efecto de agregar diamina al sistema. Este análisis se hará a 90°C, porque a esta temperatura se presenta el punto de gelación, además de alcanzar buenos niveles de conversión. Se agregará la diamina conservando el coeficiente de desbalance estequiométrico en 1.0. Las concentraciones iniciales del diol y el poliéster se disminuirán en proporción a la concentración de diamina añadida.

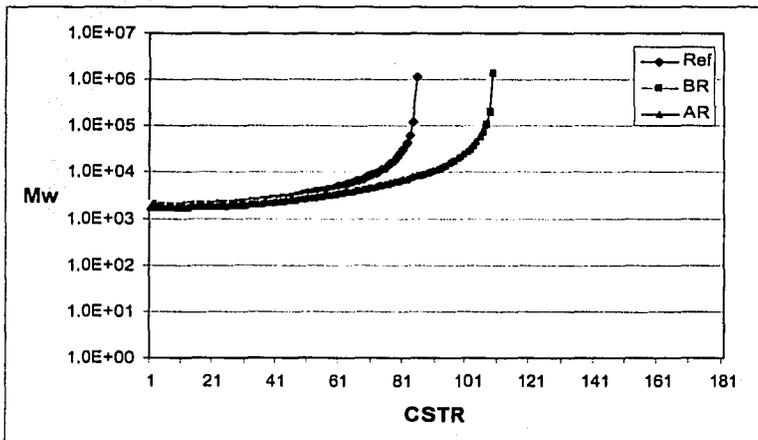
En la siguiente tabla se presentan los parámetros y concentraciones utilizados, donde se tomará como referencia al sistema sin diamina, y se estudiarán los casos de agregar diaminas de alta y baja reactividad.

Tabla 4.4.1. Parámetros y concentraciones iniciales para adición de diamina.

Parámetro	D2 Baja reactividad	90°C referencia	D2 Alta reactividad
$K_5$	0.1000	0.0000	1.0000
$K_6$	0.1000	0.0000	1.0000
$K_5^*$	0.01000	0.0000	0.1000
$K_6^*$	0.01000	0.0000	0.1000
$[A_1A_2]_0$	1.5261	1.5261	1.5261
$[B_2]_0$	0.27468	0.3152	0.27468
$[B^*_2]_0$	1.0989	1.2210	1.0989
$[D2]_0$	0.15252	0.0000	0.15252

La gráfica 4.4.1 muestra que al agregar diamina al sistema hay un retraso del punto de gelación respecto al sistema sin diamina (línea de referencia "Ref"), independientemente si la diamina es de alta (AR) o baja reactividad (BR). Ahora el punto de gelación se presenta a una conversión de 0.86 en la cámara 109. Además se tomaron otros valores para las constantes cinéticas al aumentar o disminuir un orden de magnitud respecto al valor propuesto, pero no se observaron cambio en las tendencias.

Gráfica 4.4.1. Incorporación de diamina al sistema.

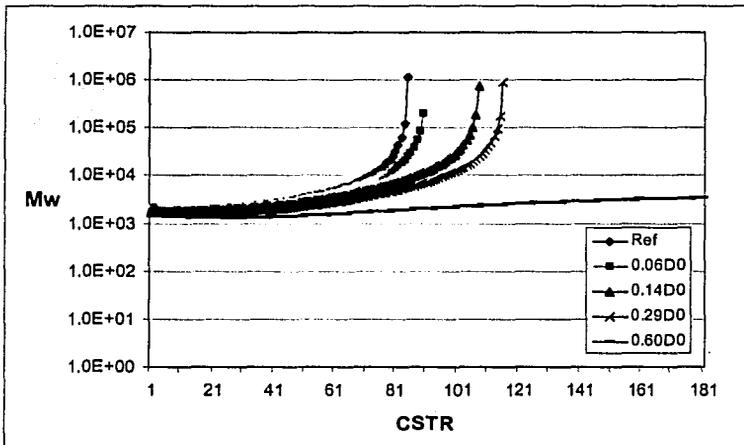


Ahora cambiaremos la concentración de la diamina, tomando los valores de las constantes cinéticas de la diamina de alta reactividad. En la siguiente tabla se muestran las concentraciones utilizadas para este análisis.

Tabla 4.4.2 Concentraciones utilizadas para analizar el efecto de la concentración de diamina.

Parámetro	90°C Ref.	0.06D0	0.14D0	0.29D0	0.60D0
$[A_1A_2]_0$	1.5261	1.5261	1.5261	1.5261	1.5261
$[B_2]_0$	0.3152	0.29944	0.28368	0.25216	0.18912
$[B^*_2]_0$	1.2210	1.15995	1.0989	0.9768	0.7326
$[D2]_0$	0.0000	0.06671	0.14352	0.29714	0.60438

Gráfica 4.4.2. Efecto de la concentración de diamina.



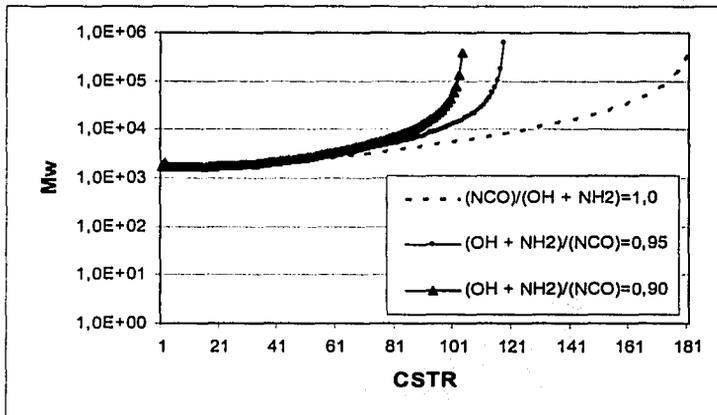
Como se observa en la gráfica anterior, al aumentar la concentración de diamina el punto de gelación se retrasa hasta llegar al grado de no presentarse. Las conversiones alcanzadas en los puntos de gelación son las siguientes: 0.78 sin diamina (Ref), 0.80, 0.85, 0.89 que corresponden a las concentraciones de diamina de las columnas 3,4 y 5 de la tabla 4.4.2.

Para terminar el análisis de agregar diamina al sistema, modificaremos el coeficiente de desbalance estequiométrico (C.I.E.), tomando los valores de la tercera columna de la tabla 4.4.2 siendo el sistema de referencia C.I.E = 1.0, se pondrá un exceso de la concentración de grupos isocianato de acuerdo a la siguiente tabla.

Tabla 4.4.3. Variación de C.I.E. incluyendo diamina.

Parámetro	C.I.E = 1.0	C.I.E = 0.95	C.I.E = 0.90
$[A_1A_2]_0$	1.5261	1.602405	1.67871
$[B_2]_0$	0.29944	0.29944	0.29944
$[B'_2]_0$	1.15995	1.15995	1.15995
$[D2]_0$	0.06671	0.06671	0.06671

Gráfica 4.4.3. Variación de C.I.E. incluyendo diamina



La gráfica anterior muestra que el exceso de diisocianatos favorece las ramificaciones presentándose un punto de gelación, al igual que el caso en donde no se incluía diamina. Cuando se hay una relación estequiométrica no se presenta tal punto, a diferencia de la gráfica 4.3.1, donde sólo había un retraso de éste. En el caso de añadir diamina el punto de gelación es 0.80 cuando hay exceso de diisocianatos, siendo éste el mismo

independientemente del exceso de diisocianatos, lo que significa que se alcanza una mayor conversión en menor tiempo al haber un exceso de diisocianatos para sistemas que incluyen diaminas.

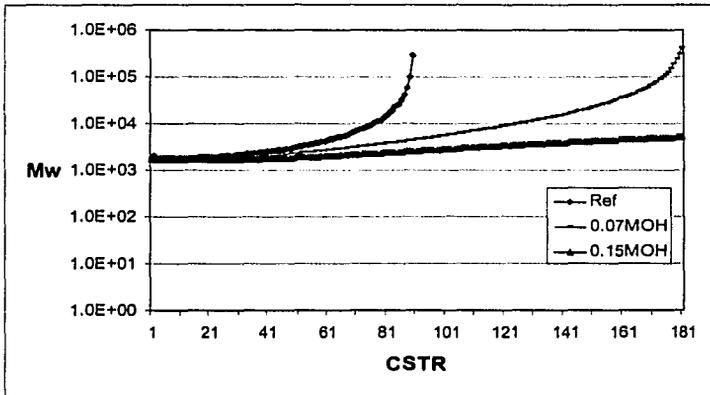
### Incorporación de multiol

Lo último que falta dentro de este estudio es incluir un agente multiol junto con todas las demás especies. Se hará un análisis similar al de diamina, con bajas concentraciones de diamina variando la concentración del multiol de acuerdo a la tabla 4.4.4. Posteriormente se modificará la relación estequiométrica al igual que los casos anteriores.

Tabla 4.4.4. Concentraciones para el estudio del agente multiol.

Parámetro	0.0Multiol	0.07Multiol	0.15Multiol
$[A_1A_2]_0$	1.5261	1.5261	1.5261
$[B_2]_0$	0.29944	0.284468	0.269496
$[B'_2]_0$	1.15995	1.101525	1.043995
$[D2]_0$	0.06671	0.0633745	0.057037
$[B_{F,1}]$	0.0000	0.0767325	0.155572

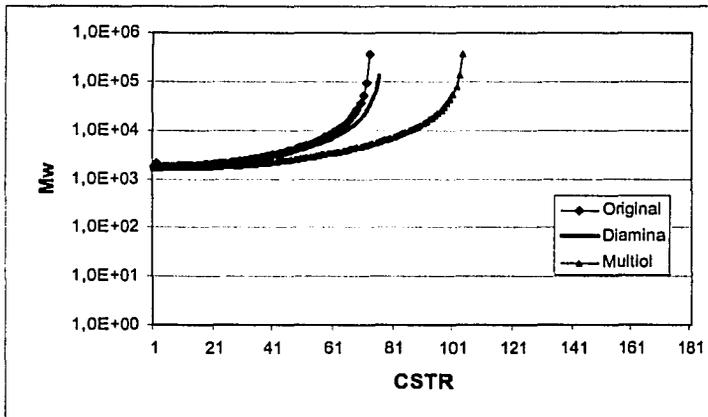
Gráfica 4.4.4. Efecto de agregar un agente multiol.



De la gráfica anterior observamos que a bajas concentraciones de multiol se alcanzan valores de pesos moleculares elevados, pero no hay indeterminaciones que indiquen puntos de gelación. Al aumentar la concentración del multiol conservando la relación estequiométrica (1.0), el peso molecular disminuye teniendo elevadas conversiones en ambos casos. Para terminar se agregará un exceso del 10% de la concentración de diisocianatos, para los siguientes tres casos:

1. Diisocianato (exceso) + diol corto + diol largo
2. Diisocianato (exceso) + diol corto + diol largo + diamina
3. Diisocianato (exceso) + diol corto + diol largo + diamina + multiol

Gráfica 4.4.5. Exceso de diisocianato para el sistema con todas las especies.



De la gráfica anterior, observamos que en los tres casos se presenta el punto de gelación, lo cual indica que el exceso de diisocianatos favorece a las ramificaciones, así como a la formación de grupos alofanato y biurea. Para los casos uno (línea "original") y dos la diferencia entre ellas es muy poca, aunque se esperaba que tuviera mayor influencia con la diamina, al igual que para el multiol. Esto se debe a la disminución de las concentraciones de los dioles para incluir la diamina y al agente multiol.

#### 4.5 Conclusiones

Los objetivos del presente trabajo para el desarrollo de un simulador del proceso de extrusión reactiva se alcanzaron, utilizando el modelo de aproximación al reactor ideal y considerando una cinética amplia para la producción de poliuretano no lineal. En base a los resultados analizados en los puntos anteriores se concluye lo siguiente.

1. Los resultados obtenidos para la validación del modelo son buenos respecto al trabajo teórico experimental de Castro. Se comprueba la existencia del punto de gelación, así como la independencia de éste con la temperatura, flujo de alimentación, coeficiente de desbalance estequiométrico y rapidez de giro de los husillos para sistemas ternarios de poliuretanos.
2. En el intervalo de temperatura de 30 – 90°C, los resultados del modelo cinético probabilístico son buenos para el cálculo de los pesos moleculares promedio, y de todas las concentraciones de las especies presentes.
3. El efecto de modificar el coeficiente de desbalance estequiométrico indica que al haber un exceso de diisocianatos, se favorece la formación de grupos alofanato y biurea, ramificaciones y el entrecruzamiento. Además de que se llevan a cabo más rápido las reacciones, es decir, se alcanzan mayores conversiones en menor tiempo.
4. Para el modelo de flujo se necesitan datos experimentales de presión a lo largo del extrusor a diferentes flujos de alimentación y revoluciones por minuto de los husillos (rpm), para poder comparar las predicciones y así proponer mejores valores para algunas constantes geométricas. Ya que por otro lado los efectos de variar el flujo de alimentación así como las rpm están de acuerdo con la teoría.
5. El estudio hecho con la incorporación de diamina y multiol fue totalmente cualitativo, por lo que también faltan datos experimentales para comparar las predicciones. En ambos casos de incorporar diamina y el agente multiol se esperaba que tuvieran un mayor efecto respecto al sistema original (MDI/Poliéster/1,4-Butanodiol).

6. El modelo de Janssen al igual que el método Macosko-Miller, utilizan algunas simplificaciones y son relativamente sencillos, pero la gran ventaja es que pueden aplicarse a problemas de importancia industrial obteniendo en ambos casos buenos resultados.

#### 4.6 Recomendaciones

Con base al estudio realizado se sugiere lo siguiente:

1. Analizar el caso no isotérmico para ver si es posible llevar a cabo todas las reacciones consideradas en este trabajo. Además de tener una mejor aproximación al caso real.
2. Dentro del modelo de flujo se pueden evaluar individualmente cada uno de los flujos fuga, para evitar algunas simplificaciones y así poder estudiar el efecto de cambiar algunas variables geométricas del extrusor.
3. Para el modelo cinético, se puede realizar un estudio para determinar el número mínimo de constantes cinéticas y evaluarlas experimentalmente.
4. La ecuación de Castro y Macosko para predecir el cambio de viscosidad, se considera independiente de la rapidez de corte. Para llegar a esta conclusión realizaron estudios en un reómetro de cono y plato en donde la temperatura de trabajo era muy baja. Por lo tanto se puede hacer un estudio similar a diferentes temperaturas y proponer una mejor ecuación.

PROGRAM TSE

C EN ESTE PROGRAMA SE DESARROLLA EL MODELADO DEL PROCESO DE EXTRUSION  
 C REACTIVA EN UN EXTRUSOR CONTRA-ROTATORIO PARA POLIURETANOS  
 C  
 C ESCRITO POR RENE O. VARGAS AGUILAR PARA EL DESARROLLO DE TESIS DE  
 C MAESTRIA EN LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM REALIZADA EN EL  
 C INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES IIM.  
 C  
 C EN ESTE PROGRAMA EL USUARIO DEBE DE PROPORCIONAR  
 C CONSTANTES DE FLUJO, CINETICAS E ITERATIVAS.  
 C ASI SE LLAMARA LA SUBROUTINA APROPIADA PARA RESOLVER EC'S. DE  
 C BALANCE.  
 C  
 C EL PARAMETRO ID ES EL NUMERO MAXIMO DE CSTRS PARA SER MODELADOS.  
 C EL PARAMETRO ID DEBE SER EL MISMO EN CADA SUBROUTINA.  
 C

```

PARAMETER (ID=181)
REAL*8 AL2,AL1,AD,AU1,B
DIMENSION X(ID),Y(ID)
DIMENSION QMN(ID),ZP(ID)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/OUTN/RPM,NOUT,DIEMAS,PDIE,DIE
COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QT,B,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
COMMON/PROP/FEED(12),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),QMW(ID)
COMMON/RDATA/RK
COMMON/MTRX/AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID)
COMMON/PDAT/Y1(ID),Y2(ID),Y3(ID),Y4(ID),Y5(ID),Y6(ID),Y7(ID),
@ Y8(ID),Y9(ID),Y10(ID),Y11(ID),Y12(ID)
COMMON/CONS/P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8,P9,P10,
@ Q1,Q2,Q33,Q4,Q5,Q6,Q7,Q8,Q9,Q10,R3
DIMENSION RHOEM(ID),visco(id)

```

c .....  
 c variables del modelamiento con macosko-miller  
 c .....

```

COMMON/MILL/BF0,DD0,EE0,FF0,ALF0,GG0,FNC,FEF,FMG
REAL PKV,PNV,PMV,TTA,TTB,TTT,SUMC
dimension A(ID),BT(ID),UTOT(ID),PA(ID),PA1(ID),PA2(ID),PA1S(ID),
@ PA2S(ID),PBT(ID),PB(ID)
DIMENSION PBPZ(ID),PBFZ(ID),PDZ(ID),PE(ID),PMAL(ID),PFZ(ID),
@ PGZ(ID),PUUT(ID),PBP(ID),PBF(ID),PD(ID),PF(ID),PG(ID)
DIMENSION BDEN(ID),BB(ID),BBP(ID),BBF(ID),BBD(ID),BE(ID),BF(ID),
@ BMAL(ID),BG(ID),BD(ID)
DIMENSION ADEN(ID),AA1(ID),AA2(ID),AA1S(ID),AA2S(ID)
DIMENSION PAMAS(ID),PAMEN(ID),PAMEN2(ID),PAMEN3(ID),PAMEN4(ID)
DIMENSION PBES(ID),BEMES(ID),DENOM(ID),GPC(ID),ANUM(ID),ANUME(ID),
@ SUMMC(ID),SUMCA(ID)
DIMENSION EMA1(ID),EMA1in(ID),EMA1out(ID),EMA2(ID),EMA2in(ID),
@ EMA2out(ID),EMA1S(ID),EMA1Sin(ID),EMA1Sout(ID),EMA2S(ID),
@ EMA2Sin(ID),EMA2Sout(ID),EMB(ID),EMBin(ID),EMBout(ID),
@ EMBP(ID),EMBPin(ID),EMBPout(ID),EMBF(ID),EMBFin(ID),
@ EMBFout(ID),EMD(ID),EMDin(ID),EMDout(ID),EME(ID),EMEin(ID),
@ EMFout(ID),EMF(ID),EMFin(ID),EMFout(ID),EMM(ID),EMMin(ID),
@ EMMout(ID),EMG(ID),EMGin(ID),EMGout(ID),EBFin(ID)

```

C  
 C ESTA SECCION DE CONSTANTES

c .....  
 c Alimentaciones para el macosko-miller  
 c .....

```

TC=90
TK=TC+273
IF(TC.LE.50)THEN
P1=302950.7265*EXP(-9725.41831/(1.987*TK))
P2=P1
P3=18.0037*EXP(-4477.814778/(1.987*TK))
P4=P3
P5=0.0
P6=0.0
P7=0.0
P8=0.0
P9=0.0
P10=0.0
Q1=3.93567E25*EXP(-41027.47661/(1.987*TK))
Q2=Q1
Q33=8784115.088*EXP(-12596.39839/(1.987*TK))
Q4=Q33
Q5=0.0
Q6=0.0
Q7=0.0
Q8=0.0
Q9=0.0
Q10=0.0
R3=0.00263
ENDIF

```

C  
 C

```

IF(TC.LE.90.OR.TC.GE.51)THEN
P1=540056.253*EXP(-10096.44548/(1.987*TK))
P2=P1
P3=6.22E9*EXP(-17096.26848/(1.987*TK))
P4=P3
P5=0.0
P6=0.0
P7=0.0
P8=0.0
P9=0.0
P10=0.0
Q1=1.705881652*EXP(-3545.896/(1.987*TK))
Q2=Q1
Q33=0.001375771*EXP(1893.668756/(1.987*TK))
Q4=Q33
Q5=0.0
Q6=0.0
Q7=0.0
Q8=0.0
Q9=0.0
Q10=0.0
R3=0.00263
ENDIF

```

C

IF(TC.GE.91)THEN

P1=445399.78\*EXP(-9957.4539/(1.987\*TK))  
 P2=P1  
 P3=8867587.68\*EXP(-12369.232/(1.987\*TK))  
 P4=P3  
 P5=0.0  
 P6=0.0  
 P7=0.0  
 P8=0.0  
 P9=0.0  
 P10=0.0  
 Q1=485630079.5\*EXP(-17586.98/(1.987\*TK))  
 Q2=Q1  
 Q33=2.5523\*EXP(3534.4988/(1.987\*TK))  
 Q4=Q33  
 Q5=0.0  
 Q6=0.0  
 Q7=0.0  
 Q8=0.0  
 Q9=0.0  
 Q10=0.0  
 R3=0.00263  
 ENDIF

c Pesos moleculares de las especies

PMA=250.0  
 PMB=2500.0  
 PMBP=90.0  
 PMBF=92.1  
 PMD=158.0  
 PME=59.0  
 PMF=58.0  
 PMMAL=101.0  
 PMG=100.0

C

c alimentaciones iniciales

A0=1.5261  
 B20=0.3051  
 BP0=1.221  
 BF0=0.0  
 DD0=0.0  
 EE0=0.0  
 FF0=0.0  
 ALF0=0.0  
 GG0=0.0  
 FNC=3.0  
 FEF=4.0  
 c FMG=20.0  
 FMG=0.0

C

c variables para el calculo de la viscosidad

PKV=4.95910645E-5  
 PNV=2.0  
 PMV=2.0  
 B0=2\*B20+2\*BP0+FNC\*BF0

```

c .....
c
  CONT=0
C  DATA VM,VP/1.096,0.8327/
  ICASE=0
  RHOFED=0.8
c Alimentaciones para el modelo del extrusor
  FEED(1)=A0
  FEED(2)=A0
  FEED(3)=0
  FEED(4)=0
  FEED(5)=2*B20
  FEED(6)=2*BP0
  FEED(7)=FNC*BFO
  FEED(8)=2*DD0
  FEED(9)=FEF*EE0
  FEED(10)=FEF*FF0
  FEED(11)=FMG*ALF0
  FEED(12)=FMG*GG0
  Q3(1)=0.
C
C EN ESTA SECCION PROPORCIONA LOS VALORES INICIALES DE TODAS LAS
C CONSTANTES CONTROLABLES. ASI COMO LA MEJOR OPCION PARA LA EJECUCION
C DEL PROGRAMA O SU POSIBLE CAMBIO.
C
C -14
  FKS=1.
C -12
  N=181
  NSTEP=(N-1)/9
C -11
C -10
  IPRINT=2
  INPUT=5
C -9
Cc .....
Cc CREACION DE ARCHIVOS DE ALMACENAMIENTO DE DATOS
C
  1 CONTINUE
C  OPEN(2,FILE='amigo5.TXT')
C  OPEN(3,FILE='datos1.TXT')
C  OPEN(7,FILE='datos2.TXT')
Cc .....
Cc SUBROUTINA PARA ABRIR EL JUEGO DE CONSTANTES DE VELOCIDADES CINETICAS
Cc BASADAS SOBRE LAS CONDICIONES DE OPERACION.

266 CALL OPER(TC,A0,B20,BP0)
  DO 1002 I=1,N
    Y1(I)=FEED(1)
    Y2(I)=FEED(2)
    Y3(I)=FEED(3)
    Y4(I)=FEED(4)
    Y5(I)=FEED(5)
    Y6(I)=FEED(6)

```

```

Y7(I)=FEED(7)
Y8(I)=FEED(8)
  Y9(I)=FEED(9)
  Y10(I)=FEED(10)
  Y11(I)=FEED(11)
1002 Y12(I)=FEED(12)
C-7
c PRESION DE ALIMENTACION EN Pa
  PFEED=(6.895E3*15)
C-6
C REVOLUCIONES POR MINUTO
  RPM=25.
C-5
C FLUJO DE ALIMENTACION 40 g/min
  DIEMAS=40
C-4
C VOLUMEN DE UNA CAMARA O CSTR cm^3
  VOL=1.169

C CONSTANTES GEOMETRICAS DEL EXTRUSOR
C   Q3A=.052
  Q3A=0.0052
C-3
  SHEARF=1.
    preci=0.001
C-2
C   Q3B=80
  Q3B=0.004

C   QTB=1.
  QTB=0.0006
C   QTB=2000.
  FMECH=2.*RPM*VOL
  Q3AR=Q3A*RPM
C-1
  MSET=1

C
C JUEGO DE CONSTANTES PARA LA PRIMERA ITERACION
C
  ITERLO=1
  QDOLD=0.
-----
C EL PROGRAMA ESTARA MOSTRANDO EN PANTALLA LOS PARAMETROS UTILIZADOS
C ADEMAS DE ALMACENAR LA INFORMACION EN EL ARCHIVO LLAMADO DATOS.
C
  DO 4 IO=2,6,4
C
  WRITE (IO,*) 'FEED=',(FEED(I),I=1,12)
  WRITE (IO,*) '-10; FKS=      ',FKS
  WRITE (IO,*) '-9; N=        ',N
  WRITE (IO,*) '-8; TC=       ',TC
  WRITE (IO,*) '-7; A0,B20,BP0= ',A0,B20,BP0
  WRITE (IO,*) '-6; PFEED=    ',PFEED
  WRITE (IO,*) '-5; RPM=      ',RPM
  WRITE (IO,*) '-4; DIEMAS=   ',DIEMAS
  WRITE (IO,*) '-3; VOL,Q3A=   ',VOL,Q3A

```

```

WRITE (IO,*) '-2; Q3B,QTB=      ',Q3B,QTB
WRITE (IO,*) '-1; MSET=      ',MSET
4  CONTINUE
C
C EN LA ETIQUETA 70 ES DONDE EL USUARIO PODRA HACER COMBIOS DE
C ALGUN PARAMETRO
C
C   GOTO 70
C
C AQUI COMIENZA LA SECCION DE OPCIONES
C
C-----
C -10 DAR EL NUMERO DE CSTR'S
C
5  PRINT*,'DAR EL NUMERO DE CSTRS (DEFAULT=',N,')'
   READ(INPUT,*)N
   IF (INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)N
   IF(N.GT.ID)THEN
     WRITE(*,*)N ES MUY GRANDE --LO PERMITIDO=',ID
     IF(INPUT.EQ.1) GOTO 99
     GOTO 5
   ENDIF
   WRITE(2,*)N
   NSTEP=(N-1)/9
   GOTO 70
C-----
C -8  DAR LA TEMPERATURA EN CELCIUS
C
20 PRINT*,'DAR TC (DEFAULT=',TC,')'
   READ (INPUT,*)TC
   IF (INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)TC
   WRITE(2,*)TC
   CALL OPER(TC,A0,B20,BP0)
   WRITE(*,*)'FEED',P1,P3,Q1,Q33
   GOTO 26
C-----
C -7  DAR CONCENTRACIONES INICIALES DE ISOCIANATOS Y DIOLES
C
25 PRINT*,'DAR A0,B20,BP0 (DEFAULT=',A0,B20,BP0,')'
   READ(INPUT,*)A0,B20,BP0
   IF (INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)A0,B20,BP0
   WRITE(2,*)A0,B20,BP0
C
C LA SUBROUTINA OPER PROPORCIONA LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD CINETICA
C BASADAS EN LAS NUEVAS CONDICIONES DE OPERACION.
C
26 CALL OPER(TC,A0,B20,BP0)
   DO 28 IO=6,4
28  WRITE(IO,*)'FEED',(FEED(I),I=1,12)
   GOTO 70
C-----
C -6  PROPORCIONAR LA PRESION DE ALIMENTACION PFEED
C
30 PRINT*,'DAR PFEED (DEFAULT=',PFEED,')'
   READ(INPUT,*)PFEED
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)PFEED

```

```
WRITE(2,*)PFEED
GOTO 70
```

```
C-----
C -5 PROPORCIONAR LAS REVOLUCIONES POR MINUTO RPM
```

```
C
35 PRINT*, 'DAR LAS RPM (DEFAULT=,RPM,)'
   READ(INPUT,*)RPM
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)RPM
   WRITE(2,*)RPM
   FMECH=2.*RPM*VOL
   Q3AR=Q3A*RPM
   GOTO 70
```

```
C-----
C -4 PROPORCIONAR EL FLUJO EN LA BOQUILLA (DIEMAS)
```

```
C
40 PRINT*, 'DAR DIEMAS (DEFAULT=,DIEMAS,)'
   READ(INPUT,*)DIEMAS
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)DIEMAS
   WRITE(2,*)DIEMAS
   GOTO 70
```

```
C-----
C -3 PROPORCIONAR PARAMETROS DE FLUJO
```

```
C
45 PRINT*, 'DAR VOL,Q3A (DEFAULT=,VOL,Q3A,)'
   READ(INPUT,*)VOL, Q3A
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)VOL,Q3A
   WRITE(2,*)VOL,Q3A
   FMECH=2.*RPM*VOL
   Q3AR=Q3A*RPM
   GOTO 70
```

```
C-----
C -2 PROPORCIONAR PARAMETROS DE FLUJO
```

```
C
55 PRINT*, 'DAR Q3B,QT B (DEFAULT=,Q3B,QT B,)'
   READ(INPUT,*)Q3B,QT B
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)Q3B,QT B
   WRITE(2,*)Q3B,QT B
   GOTO 70
```

```
C-----
C -1 DAR LA OPCION PARA LA SUPOSICION INICIAL
C VER SUBROUTINA PGMSET PARA DESCRIPCION DE OPCIONES.
```

```
C
60 PRINT*, 'DAR MSET INDICA VALORES SIN CAMBIOS (DEFAULT=,MSET,)'
   READ(INPUT,*)MSET
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)MSET
C SI MSET NO ES EL APROPIADO
   IF(MSET.LT.1.OR.MSET.GT.2) THEN
     WRITE(6,*)'DEFAUL DE MSET 1'
     MSET=1
   ENDIF
   WRITE(2,*)MSET
   GOTO 70
```

```
C-----
C -11 DAR FKS - FACTOR PARA AJUSTAR LAS CONSTANTE CINETICA
```

```
C
67 PRINT*, 'DAR FKS (DEFAULT=,FKS,)'
```

```

READ(INPUT,*)FKS
IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)FKS
WRITE(2,*)FKS
GOTO 26

```

```

C-----
C ITERMX>0 : PROCEDER
C ITERMX=0 : PARA
C ITERMX<0 : NUEVOS PARAMETROS DE OPERACION
70 PRINT*,DAR OPCION,<0-NUEVOS PARAM.,=0-PARAR,>0= MAS ITERAC.
  READ(INPUT,*)ITERMX
  IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)ITERMX
  IF(ITERMX.LE.0) THEN
    IF(QDOLD.NE.0.) THEN
      WRITE(6,101)ICASE
      WRITE(2,101)ICASE
      ITERLO=1
      QDOLD=0.
    ENDIF
    WRITE(2,*)ITERMX
    IF(ITERMX.EQ.0)GOTO 99
    L=(-1)*ITERMX
    GOTO (60,55,45,40,35,30,25,20,5,67),L
    STOP 888
  ELSE
    IF (QDOLD.EQ.0.)THEN

```

C

C LA SUBROUTINA PGMSET DA LOS VALORES INICIALES SIN HACER NINGUNA  
 C MODIFICACION EN LAS ALIMENTACIONES

C

```

CALL PGMSET(ICASE,MSET)
ICASE=ICASE+1
WRITE(6,100)ICASE
WRITE(2,100)ICASE
IF(IPRINT.NE.0)THEN
  WRITE(IPRINT,*) VALORES INICIALES'
ENDIF
ENDIF
WRITE(2,*)ITERMX
ENDIF
ITERHI=ITERLO+ITERMX-1

```

C-----

C COMIENZA A RESOLVER EL LAZO

C

```

DO 90 ITER=ITERLO,ITERHI

```

C-----

C PARAMETROS DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD

C

C RHO(I) ES LA DENSIDAD EN EL ITH CSTR EN (GMS/CM<sup>3</sup>)  
 C VIS(I) ES LA VISCOSIDAD EN EL ITH CSTR EN Pa-s

C

```

DO 77 I=1,N
  VIS(I)=10000
77 RHO(I)=1.3

```

```

C
  DO 668 I=1,N
668  RHOEM(I)=(A(I)*PMA+Y5(I)*PMB+Y6(I)*PMBP+UTOT(I)*PME+
  @ Y11(I)*PMMAL)/1000

c
79  QDIE=DIEMAS/RHO(N)
-----
C LA SUBROUTINA MBALAN RESUELVE LOS BALANCES DE MASA PARA LA VEL. DE
C FLUJO DADA, DENSIDADES Y VISCOSIDADES (UTILIZANDO LOS PARAMETROS DE
C FLUJO Y CINETICOS). MBALAN REGRESA LA DISTRIBUCION DE LA PRESION EN
C (PSIG) Y DEL FLUJO EN (CM^3/MIN) PARA TODOS LOS CSTRS.
C
81  continue
  CALL MBALAN

C
C DESPUES DE LA CONVERGENCIA DEL SISTEMA DE ECUACIONES SE PROCEDE AL
C CALCULO DE LOS PESOS MOLECULARES CON EL MET. MACOSKO-MILLER Y SE
C ALMACENAN LOS DATOS DE LAS PRINCIPALES VARIABLES EN LOS SIGUIENTES
C ARCHIVOS.
  if(contra.eq.10)then

C ARCHIVO PROPS.TXT ALMACENA DATOS DE PRESION Y VISCOSIDAD
  DO I=1,N
  OPEN(4,FILE='PROPS.TXT')
  WRITE(4,*)I,P(I),VIS(I),PBT(I)

C
C ARCHIVO CONVERSION.TXT ALMACENA LOS DATOS DE LA CONVERION DE:
C DIOL LARGO (Pb) Y DIOL CORTO (Pbp) Y DIOLES TOTALES (PBT)
  OPEN(2,FILE='CONVERSION.TXT')
  WRITE(2,*)I,PB(I),PBP(I),PBT(I)

C
C ARCHIVO PESOS.TXT GURADO LOS PESOS PROMEDIO EN PESO (QMW) Y
C PROMEDIO EN NUMERO (QMN)
  OPEN(3,FILE='PESOS.TXT')
  WRITE(3,*)I,QMW(I),QMN(I),ZP(I)

C EL ARCHIVO URETANOS GUARDA LA CONCENTRACION DE GRUPOS ISOCIANATO
C TOTALES (A) Y DE URETANOS TOTALES O POLIMERO (UTOT)
  OPEN(7,FILE='URETANOS.TXT')
  WRITE(7,*)I,A(I),UTOT(I)

  OPEN(8,FILE='FLUJO.TXT')
  WRITE(8,*)I,QMW(I),PBT(I)

  ENDDO

  goto 825
endif
-----
C LA SUBROUTINA LINEAR RESUELVE LOS BALANCES DE COMPONENTE SUPONIENDO
C QUE LAS ECUACIONES DE BALANCE SON APROXIMADAMENTE LINEALES.

C AQUI LINEAR RESUELVE EL BALANCE DE LA PRIMERA EC. DE CAMBIO AI
C

```

```

qiqo=y1(n)
write(*,*)qiqo

```

215 continue

```

L=1
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.1)THEN
DO 131 I=1,N
131 Y1(I)=B(I)
ENDIF

```

C  
CAQUI LINEAR RESUELVE LA 2DA EC. DE BAL. A2

```

C
L=2
CALL LINEAR (L,X)
IF(L.EQ.2)THEN
DO 132 I=1,N
132 Y2(I)=B(I)
ENDIF

```

C  
C-----  
C ECUACION DE CAMBIO DE A1P

```

C
L=3
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.3)THEN
DO 133 I=1,N
133 Y3(I)=B(I)
ENDIF

```

C  
C-----  
CC ECUACION DE CAMBIO DE A2P

```

C
L=4
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.4)THEN
DO 134 I=1,N
134 Y4(I)=B(I)
ENDIF

```

C DIOL LARGO  
L=5  
CALL LINEAR(L,X)  
IF(L.EQ.5)THEN  
DO 135 I=1,N  
135 Y5(I)=B(I)  
ENDIF

C DIOL CORTO  
L=6  
CALL LINEAR(L,X)  
IF(L.EQ.6)THEN  
DO 136 I=1,N  
136 Y6(I)=B(I)  
ENDIF

```
C MULTIOL
  L=7
  CALL LINEAR(L,X)
  IF(L.EQ.7)THEN
    DO 137 I=1,N
137  Y7(I)=B(I)
  ENDIF
```

```
C DIAMINA
  L=8
  CALL LINEAR(L,X)
  IF(L.EQ.8)THEN
    DO 138 I=1,N
138  Y8(I)=B(I)
  ENDIF
```

```
C URETANO
  L=9
  CALL LINEAR(L,X)
  IF(L.EQ.9)THEN
    DO 139 I=1,N
139  Y9(I)=B(I)
  ENDIF
```

```
C UREA
  L=10
  CALL LINEAR(L,X)
  IF(L.EQ.10)THEN
    DO 140 I=1,N
140  Y10(I)=B(I)
  ENDIF
```

```
C ALOFANATOS
  L=11
  CALL LINEAR(L,X)
  IF(L.EQ.11)THEN
    DO 141 I=1,N
141  Y11(I)=B(I)
  ENDIF
```

```
C BIUREA
  L=12
  CALL LINEAR(L,X)
  IF(L.EQ.12)THEN
    DO 142 I=1,N
142  Y12(I)=B(I)
  ENDIF
```

```
difer=abs(qiqo-y1(n))
write(*,*)difer,difer
do i=1,n
enddo
```

```
if(difer.gt.preci)then
goto 90
else
```

```

    goto 143
    endif
143 continue
C-----
C
    DO 88 I=1,N
CC
C PARA EL ERROR
C
C*****
C*****
C*****
C CALCULO DEL PESO MOLECULAR CON MACOSKO-MILLER
C*****
    A(i)=Y1(I)+Y2(I)
    BT(i)=Y5(I)+Y6(I)+Y7(I)
    UTOT(i)=Y9(I)+Y10(I)+Y11(I)+Y12(I)
c *****
    PA(i)=1-A(i)/(2*A0)
    PA1(i)=1-Y1(I)/(2*A0)
    PA2(i)=1-Y2(I)/(2*A0)
    PA1S(i)=Y3(I)/(2*A0)
    PA2S(i)=Y4(I)/(2*A0)
c *****
    PBT(i)=1-BT(i)/B0
    PB(i)=1-Y5(I)/(2*B20)
C RESTRICCION PARA LA PRIMERA ITERACIÓN
    IF(BP0.EQ.0.0)THEN
        TTA=1E-40
    ELSE
        TTA=BP0
    ENDIF
Cc *****
    PBPZ(i)=1-Y6(I)/(2*TTA)
    IF(BP0.EQ.0.0)THEN
        PBP(i)=0.0
    ELSE
        PBP(i)=PBPZ(i)
    ENDIF
c *****
    IF(BF0.EQ.0.0)THEN
        TTB=1E-40
    ELSE
        TTB=BF0
    ENDIF
c *****
    PBFZ(i)=1-Y7(I)/(FNC*TTB)
    IF(BF0.EQ.0.0)THEN
        PBF(i)=0.0
    ELSE
        PBF(i)=PBFZ(i)
    ENDIF
c *****
    IF(DD0.EQ.0.0)THEN

```

```

TTC=1E-40
ELSE
TTC=DD0
ENDIF
c .....
PDZ(i)=1-Y8(I)/(2*TTC)
IF(DD0.EQ.0.0)THEN
PD(i)=0.0
ELSE
PD(i)=PDZ(i)
ENDIF
C
PE(i)=Y9(I)/B0
PMAL(i)=Y11(I)/B0
C
PFZ(i)=Y10(I)/(2*TTC)
if(DD0.EQ.0.0)THEN
PF(i)=0.0
ELSE
PF(i)=PFZ(i)
ENDIF
C
PGZ(i)=Y12(I)/(2*TTC)
if(DD0.EQ.0.0)THEN
PG(i)=0.0
ELSE
PG(i)=PGZ(i)
ENDIF
C
c .....
C
PUUT(i)=PE(i)+PF(i)+PMAL(i)+PG(i)
BDEN(i)=Y5(I)+Y6(I)+Y7(I)+Y8(I)+Y9(I)+Y10(I)+Y11(I)+Y12(I)
BB(i)=Y5(I)/BDEN(i)
BBP(i)=Y6(I)/BDEN(i)
BBF(i)=Y7(I)/BDEN(i)
BD(i)=Y8(I)/BDEN(i)
BE(i)=Y9(I)/BDEN(i)
BF(i)=Y10(I)/BDEN(i)
BMAL(i)=Y11(I)/BDEN(i)
BG(i)=Y12(I)/BDEN(i)
C
c .....
C
ADEN(i)=Y1(I)+Y2(I)+Y3(I)+Y4(I)
AA1(i)=Y1(I)/ADEN(i)
AA2(i)=Y2(I)/ADEN(i)
AA1S(i)=Y3(I)/ADEN(i)
AA2S(i)=Y4(I)/ADEN(i)
C
c .....
PAMAS(i)=PA1(i)*AA1(i)+PA1S(i)*AA1S(i)+PA2(i)*AA2(i)+
@ PA2S(i)*AA2S(i)
PAMEN(i)=PA1S(i)*AA1S(i)+PA2(i)*AA2(i)+PA2S(i)*AA2S(i)-
@ PA1(i)*(1-AA1(i))
PAMEN2(i)=(PA1(i)-PA2(i))*AA1(i)+(PA1S(i)-PA2S(i))*AA1S(i)+

```

```

@ (PA2S(i)-PA2(i))*AA2S(i)
PAMEN3(i)=(PA1(i)-PA1S(i))*AA1(i)+(PA2(i)-PA1S(i))*AA2(i)+
@ (PA2S(i)-PA1S(i))*AA2S(i)
PAMEN4(i)=(PA1(i)-PA2S(i))*AA1(i)+(PA2(i)-PA2S(i))*AA2(i)+
@ (PA1S(i)-PA2S(i))*AA1S(i)
c .....
PBES(i)=PB(i)*BB(i)+PBP(i)*BBP(i)+(FNC-1)*PBF(i)*BBF(i)+
@ PD(i)*BD(i)+(FEF-1)*PE(i)*BE(i)+(FEF-1)*PF(i)*BF(i)+
@ (FMG-1)*(PMAL(i)*BMAL(i)+PG(i)*BG(i))
BEMES(i)=BB(i)*PMB+BBP(i)*PMBP+BBF(i)*PMBF+BD(i)*PMD+BE(i)*PME+
@ BF(i)*PMF+BMAL(i)*PMMAL+BG(i)*PMG
DENOM(i)=PAMAS(i)*PBES(i)-1
GPC(i)=-DENOM(i)
C .....
c .....
C ..... MACOSKO MILLER .....
c ..... IN-OUT .....
Cc .....
EMA1in(I)=(PMA*(PAMEN(I)*PBES(I)-1)-PA1(I)*BEMES(I))/DENOM(I)
EMA2in(I)=(PMA*(PAMEN2(I)*PBES(I)-1)-PA2(I)*BEMES(I))/DENOM(I)
EMA1Sin(I)=(PMA*(PAMEN3(I)*PBES(I)-1)-PA1S(I)*BEMES(I))/DENOM(I)
EMA2Sin(I)=(PMA*(PAMEN4(I)*PBES(I)-1)-PA2S(I)*BEMES(I))/DENOM(I)
EMBin(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-PB(I)*BB(I))*PMB-PB(I)*
@ (BEMES(I)-BB(I)*PMB))-(PB(I)*PMA+PMB))/DENOM(I)
EMBPin(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-PBP(I)*BBP(I))*PMBP-PBP(I)*
@ (BEMES(I)-BBP(I)*PMBP))-(PBP(I)*PMA+PMBP))/DENOM(I)
EBFin(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-(FNC-1)*PBF(I)*BBF(I))*PMBF-
@ ((FNC-1)*PBF(I)*(BEMES(I)-(FNC-1)*BBF(I)*PMBF))-
@ ((FNC-1)*PBF(I)*PMA+PMBF))
EMBFin(I)=EBFin(I)/DENOM(I)
EMDin(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-PD(I)*BD(I))*PMD-PD(I)*
@ (BEMES(I)-BD(I)*PMD))-(PD(I)*PMA+PMD))/DENOM(I)
EMEIn(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-(FEF-1)*PE(I)*BE(I))*PME-
@ PE(I)*((FEF-1)*BEMES(I)-(FEF-1)*BE(I)*PME))-((FEF-1)*PE(I)*PMA+
@ PME))/DENOM(I)
EMFIn(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-(FEF-1)*PF(I)*BF(I))*PMF-
@ PF(I)*((FEF-1)*BEMES(I)-(FEF-1)*BF(I)*PMF))-((FEF-1)*PF(I)*PMA+
@ PMF))/DENOM(I)
EMMin(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-(FMG-1)*PMAL(I)*BMAL(I))*PMMAL-
@ PMAL(I)*((FMG-1)*BEMES(I)-(FMG-1)*BMAL(I)*PMMAL))-((FMG-1)*
@ PMAL(I)*PMA+PMMAL))/DENOM(I)
EMGin(I)=(PAMAS(I)*((PBES(I)-(FMG-1)*PG(I)*BG(I))*PMG-PG(I)*
@ ((FMG-1)*BEMES(I)-(FMG-1)*BG(I)*PMG))-((FMG-1)*PG(I)*PMA+PMG))/
@ DENOM(I)
ANUM(I)=PMA*PBES(I)+BEMES(I)
C .....
EMA1out(I)=-PA1(I)*ANUM(I)/DENOM(I)
EMA2out(I)=-PA2(I)*ANUM(I)/DENOM(I)
EMA1Sout(I)=-PA1S(I)*ANUM(I)/DENOM(I)
EMA2Sout(I)=-PA2S(I)*ANUM(I)/DENOM(I)
ANUME(I)=PMA+PAMAS(I)*BEMES(I)
EMBout(I)=-PB(I)*ANUME(I)/DENOM(I)
EMBPout(I)=-PBP(I)*ANUME(I)/DENOM(I)
EMBfout(I)=-PBF(I)*ANUME(I)/DENOM(I)
EMDout(I)=-PD(I)*ANUME(I)/DENOM(I)
EMEout(I)=-PE(I)*ANUME(I)/DENOM(I)

```

EMFout(I)=-PF(I)\*ANUME(I)/DENOM(I)  
 EMMout(I)=-PMA(L(I))\*ANUME(I)/DENOM(I)  
 EMGout(I)=-PG(I)\*ANUME(I)/DENOM(I)

C

EMA1(I)=EMA1in(I)+EMA1out(I)  
 EMA2(I)=EMA2in(I)+EMA2out(I)  
 EMA1S(I)=EMA1Sin(I)+EMA1Sout(I)  
 EMA2S(I)=EMA2Sin(I)+EMA2Sout(I)  
 EMB(I)=EMBin(I)+EMBout(I)  
 EMBP(I)=EMBPin(I)+EMBPout(I)  
 EMBF(I)=EMBFin(I)+EMBFout(I)  
 EMD(I)=EMDin(I)+EMDout(I)  
 EME(I)=EMEin(I)+EMEout(I)  
 EMF(I)=EMFin(I)+EMFout(I)  
 EMM(I)=EMMin(I)+EMMout(I)  
 EMG(I)=EMGin(I)+EMGout(I)

C

SUMC=2\*A0+B0+2\*DD0+(EE0+FF0)\*FEF+(ALF0+GG0)\*FMG  
 SUMMC(I)=(Y1(I)+Y2(I)+Y3(I)+Y4(I))\*PMA+Y5(I)\*PMB+Y6(I)\*PMBP+  
 @ Y7(I)\*PMBF+Y8(I)\*PMD+Y9(I)\*PME+Y10(I)\*PMF+Y11(I)\*PMMAL+  
 @ Y12(I)\*PMG

C

Cc .....

C CALCULO DE LOS PESOS MOLECULARES Y VISCOSIDAD

c

QMn(I)=(PMA\*2\*A0+PMB\*2\*B0+PMBP\*2\*BP0+FNC\*PMBF\*BF0+2\*PMD\*DD0+  
 @ FEF\*PME\*EE0+FEF\*PMF\*FF0+FMG\*ALF0\*PMMAL+FMG\*GG0\*PMG/  
 @ (SUMC-2\*PA(I)\*A0)  
 SUMCA(I)=(Y1(I)\*EMA1(I)+Y2(I)\*EMA2(I)+Y3(I)\*EMA1S(I)+  
 @ Y4(I)\*EMA2S(I))\*PMA  
 QMw(I)=(SUMCA(I)+Y5(I)\*EMB(I)\*PMB+Y6(I)\*EMBP(I)\*PMBP+Y7(I)\*  
 @ EMBF(I)\*PMBF+Y8(I)\*EMD(I)\*PMD+Y9(I)\*EME(I)\*PME+Y10(I)\*EMF(I)\*  
 @ PMF+Y11(I)\*EMM(I)\*PMMAL+Y12(I)\*EMG(I)\*PMG)/SUMMC(I)

ZP(I)=QMw(I)/QMn(I)

C VERIFICAR UNIDADES

c ECUACION DE VIVALDO ET AL.

visco(I)=4.96e-5\*QMw(I)\*\*2\*utot(I)\*\*2

C ECUACION UTILIZADA POR CASTRO PARA CALCULAR EL CAMBIO DE VISCOSIDAD

C A LO LARGO DEL EXTRUSOR EN Pa-s

vis(i)=0.1\*4.1e-7\*exp(9140.2/(1.987\*tk))\*(0.80/(0.80-pbt(i)))\*\*

@ (4-2\*pbt(i))

c

if(vis(i).gt.90000.or.vis(i).lt.0)then

if(pbt(i).gt.0.7988)then

vis(i)=1e5

endif

C

write(2,\*)i,qmw(i),qmn(i),vis(i)

C

C .....

C

c

EROR=ABS(EERR-P(N))

C

88 CONTINUE

```

89 CONTINUE
   RMSE=SQRT(RMSE)/FLOAT(N)
C
C IMPRIME LOS RESULTADOS DE LAS ITERACIONES.
C
  WRITE(IPRINT,*)'ITER=',ITER,QDIE=',QDIE
  QDOLD=QDIE
C
C-----
C FIN DEL LAZO
C
  goto 92
90 CONTINUE
  ITERLO=ITER
  WRITE(6,*)'CASE',ICASE,'NO CONVERGE EN LA ITERACION=', ITERHI
  GOTO 94

92 CONTINUE
  contra=10
  aqui=5
  if(aqui.eq.5)then
    goto 81
  endif
825 continue
  ITERLO=ITER+1
  WRITE(6,*)'CASE',ICASE,'**CONVERGE** EN ITERATION=',ITER

94 CONTINUE

c    DO 96 I=1,N,NSTEP
c96 continue

C
C MUESTRA LOS VALORES DE LAS VARIABLES MAS IMPORTANTES EN PANTALLA
C
  WRITE(6,200)'CSTR',( I,I= 1,N,NSTEP)
C P IS PRESSURES IN PSIG.
  WRITE(6,201)'PRES',(P (I),I= 1,N,NSTEP)
C PSO ES LA FRACCION DE ISOCIANATOS
  WRITE(6,202)'QMN',(QMN(I),I= 1,N,NSTEP)
  WRITE(6,202)'QMW',(QMW(I),I= 1,N,NSTEP)
  WRITE(6,205)'PBP',(PBP(I),I= 1,N,NSTEP)
  DIEQ=QDIE*VIS(N)/P(N)
C
  EFF=QDIE/FMECH*100.
  TIEMP=VOL*(N-1)/QDIE
C MUESTRA EL VALOR DE LA BOQUILLA (QDIE), LA EFICIENCIA DE BOMBEO(EFF)
C EL VOLUMEN PROM., EL TIEMPO DE RESIDENCIA (VAVTIM), EL ULTIMO CSTR
C CON REACCION (LSTRXN)
C
  DO 98 IO=6,4
  WRITE(IO,*)'QDIE=',QDIE,' EFF=', EFF,' TIEMP=',TIEMP
98 CONTINUE
  GOTO 70
99 IF(INPUT.EQ.9)STOP

```

```

PRINT*,'PAUSA HASTA PULSAR UNA TECLA'
PAUSE
STOP
100 FORMAT(30('*'),' INICIO DE CASO',I3,1X,30('*'))
101 FORMAT(30('*'),' FIN DE CASO',I3,1X,30('*'))
200 FORMAT(A4,10I7)
201 FORMAT(A4,10F7.0)
202 FORMAT(A4,1P10E7.0)
205 FORMAT(A4,10F7.3)
210 FORMAT(A4,10F7.3)
300 FORMAT(A4,10I7)
301 FORMAT(A4,10F7.0)
302 FORMAT(A4,10F7.2)
305 FORMAT(A4,10F7.3)
310 FORMAT(A4,10F7.3)
400 FORMAT(I4,1P7E11.3)
END
C*****
C*****
SUBROUTINE MBALAN
C
C LA SUBRUTINA MBALAN CALCULA LOS BALANCES DE MASA.
C
PARAMETER(ID=181)
REAL*8 AL2,AL1,AD,AU1,B,DT,D3
INTEGER LSTRXN,NORXN
DIMENSION DT(ID),D3(ID)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/OUTN/R,PM,NOUT,DIEMAS,PDIE,DIE
COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QTB,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
COMMON/PROP/FEED(12),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),QMW(ID)
COMMON/MTRX/AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID)
COMMON/CONS/P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8,P9,P10,
@ Q1,Q2,Q3,Q4,Q5,Q6,Q7,Q8,Q9,Q10,R3
C
C LAS VISCOSIDADES APARENTES PARA LOS BALANCES SE CALCULARON
C PREVIAMENTE CON UNIDADES PA-S Y POR UNIDADES EN PA-MIN
C
I=2
DT(2)=QTB*RHO(2)/VIS(I)
DO 10 I=3,N
DT(I)=QTB*RHO(I)/VIS(I)
D3(I)=Q3B*RHO(I)/VIS(I)
10 CONTINUE
AL2(2)=0.
AL2(1)=0.
AL1(1)=0.
AU1(N)=0.
C
C LA PRESION EN EL PRIMER CSTR ES IGUAL A LA PRESION DE ALIMENTACION.
C
I=1
AD(I)=1.
AU1(I)=0.

```

```

B(I)=PFEED
C
C BALANCE DE FLUGO MASICO AL FINAL DEL 2DO CSTR.
I=2
I1=I+1
AL2(I)=0.
AL1(I)=(-1)*2.*D3(I1)-DT(I)
AD(I)=+DT(I)
AU1(I)=+2.*D3(I1)
B(I)=FMECH*RHO(I)-2.*Q3AR*RHO(I1)-DIEMAS
C
C BALANCE DE FLUJO MASICO AL FINAL DEL CSTR 3...N-1
C
DO 20 I=3,NM1
I1=I+1
AL2(I)=(-1)*D3(I)
AL1(I)=(-1)*D3(I1)-DT(I)
AD(I)=D3(I)+DT(I)
AU1(I)=D3(I1)
20 B(I)=(FMECH-Q3AR)*RHO(I)-Q3AR*RHO(I1)-DIEMAS
C
C BALANCE DE FLUJO MASICO AL FINAL DEL CSTR N.
C
I=N
AL2(I)=(-1)*2.*D3(N)
AL1(I)=(-1)*DT(N)
AD(I)=2.*D3(N)+DT(N)
B(I)=(FMECH-2.*Q3AR)*RHO(N)-DIEMAS
C
C LA SUBROUTINA BAND4D3 RESUELVE UNA MATRIZ DE BANDA LA CUAL TIENE
C LA DIAGONAL EN LA TERCERA POSICION.
C NOTA: TODAS LA VARIABLES DE LA MATRIZ SON DE DOBLE PRECISION.
C
CALL BAND4D3(N,AL2,AL1,AD,AU1,B)
C
C CALCULA LOS FLUJOS DE ENTRADA Y SALIDA PARA CADA CSTR.
C
QT(2)=DT(2)/RHO(2)*(B(2)-B(1))
Q3(2)=(Q3AR*RHO(3)+D3(2)*(B(3)-B(1)))/RHO(2)
QOUT(2)=QT(2)-FMECH
QIN(2)=(DIEMAS+Q3(2)*RHO(2))/RHO(1)
C
QOUT(1)=(-1)*QIN(2)
QIN(1)=DIEMAS/RHOFED
C
DO 50 I=3,N
I1=I-1
I2=I-2
QT(I)=DT(I)/RHO(I)*(B(I)-B(I1))
Q3(I)=Q3AR+D3(I)/RHO(I)*(B(I)-B(I2))
QOUT(I)=QT(I)-FMECH
50 QIN(I)=(-1)*QOUT(I1)-Q3(I1)
QOUT(N)=(-1)*QIN(N)*RHO(NM1)/RHO(N)
C
C.....
C ALMACENAR LA PRESION EN UN ARREGLO SIMPLE (P) CON UNIDADES (PSIG)

```

```

C
DO 60 I=1,N
60 P(I)=B(I)/6.895E3
C ALMACENA LOS VALORES DE DENSIDAD, PRESION Y VISCOSIDAD INDICANDO
C LA ETAPA A LA QUE CORRESPONDE
C WRITE(IPRINT,*)'CAMBIO DE DENSIDAD Y PRESION EN CADA CAMARA '
WRITE(IPRINT,*)' N DENSIDAD PRESION VISCOSIDAD'
c DO 51 I=1,N
c 51 WRITE(*,*)I, RHO(I),P(I),VIS(I)
RETURN
END
C.....
SUBROUTINE LINEAR(L,X)
C
C LA SUBRUTINA LINEAR UTILIZA UNA EXPANSION DE TYLOR ALREDEDOR DEL
C ULTIMO VALOR DE LA FUNCION (BAL. POR COMP.) Y UTILIZA LA DERIVADA DE
C LA FUNCION PARA CALCULAR DONDE LA FUNCION ES CERO.
C
PARAMETER(ID=181)
REAL*8 AL2,AL1,AD,AU1,B
DIMENSION GEN(ID),DERIV(ID),X(ID)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QTB,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
COMMON/PROP/FEED(I2),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),QMW(ID)
COMMON/PDAT/Y1(ID),Y2(ID),Y3(ID),Y4(ID),Y5(ID),Y6(ID),Y7(ID),
@ Y8(ID),Y9(ID),Y10(ID),Y11(ID),Y12(ID),PCO(ID),RCO(ID),PS0(ID)
COMMON/MTRX/AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID)
C
C LA SUBRUTINA RATE REGRESA LA VELOCIDADES DE REACCION Y LAS
C DERIVADAS DE LA VELOCIDAD DE REAC. DEL COMPONENTE LTH.
C
CALL RATE(L,GEN,DERIV)
C
C ARREGLO DE LA MATRIZ TRIDIAGONAL
C
I=1
AD(I)=1.
AU1(I)=0.
X(I)=FEED(L)
B(I)=X(I)
C
IF(L.EQ.1)THEN
DO 909 I=2,N
909 X(I)=Y1(I)
ENDIF
IF(L.EQ.2)THEN
DO 910 I=2,N
910 X(I)=Y2(I)
ENDIF
IF(L.EQ.3)THEN
DO 911 I=2,N
911 X(I)=Y3(I)
ENDIF
IF(L.EQ.4)THEN
DO 912 I=2,N

```

```

912 X(I)=Y4(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.5)THEN
    DO 913 I=2,N
913 X(I)=Y5(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.6)THEN
    DO 914 I=2,N
914 X(I)=Y6(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.7)THEN
    DO 915 I=2,N
915 X(I)=Y7(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.8)THEN
    DO 916 I=2,N
916 X(I)=Y8(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.9)THEN
    DO 917 I=2,N
917 X(I)=Y9(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.10)THEN
    DO 918 I=2,N
918 X(I)=Y10(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.11)THEN
    DO 919 I=2,N
919 X(I)=Y11(I)
    ENDIF
    IF(L.EQ.12)THEN
    DO 920 I=2,N
920 X(I)=Y12(I)
    ENDIF

```

```

C
NM1=N-1
DO 13 I=2,NM1
AL1(I)=QIN(I)
AD(I)=QOUT(I)+VOL*DERIV(I)
AU1(I)=Q3(I+1)
X(I)=VOL*(DERIV(I)*X(I)-GEN(I))
13 B(I)=X(I)

```

```

C
I=N
AL1(I)=QIN(I)
AD(I)=QOUT(I)+VOL*DERIV(I)
X(I)=VOL*(DERIV(I)*X(I)-GEN(I))
B(I)=X(I)

```

```

C
C LA SUBROUTINA BAND3D2 RESUELVE UNA MATRIZ TRIDIAGONAL.
C

```

```

CALL BAND3D2(N,AL1,AD,AU1,B)
RETURN
END

```

```

C.....

```

SUBROUTINE RATE(L,GEN,DERIV)

C  
 C LA SUBRUTINA RATE DA LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD CINETICA PARA  
 C TODOS LOS COMPONENTES DE REACCION. CUANDO SE LLAMA, ESTA REGRESA  
 C LA VELOCIDAD DE REACCION, Y LA DERIVADA DE VELOCIDAD DE REACCION  
 C CON RESPECTO ASI MISMO PARA EL COMPONENTE L.

C  
 PARAMETER(ID=181)  
 REAL RK  
 DIMENSION GEN(ID),DERIV(ID)  
 COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT  
 COMMON/PDAT/Y1(ID),Y2(ID),Y3(ID),Y4(ID),Y5(ID),Y6(ID),Y7(ID),  
 @ Y8(ID),Y9(ID),Y10(ID),Y11(ID),Y12(ID)  
 COMMON/RDAT/RK  
 COMMON/CONS/P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8,P9,P10,  
 @ Q1,Q2,Q33,Q4,Q5,Q6,Q7,Q8,Q9,Q10,R3

C  
 C SELECCIONA LA ECUACION DE REACCION APROPIADA.

C  
 GOTO(10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110,120),L

C  
 C .....

C DESAPARICION DE ISOCIANATOS

10 DO 15 I=1,N  
 DERIV(I)=-P1\*(Y5(I)+R3\*Y9(I))-P3\*Y6(I)-P9\*Y7(I)-  
 @ P5\*Y8(I)-P7\*Y10(I)  
 15 GEN(I)=-P1\*Y1(I)\*(Y5(I)+R3\*Y9(I))-P3\*Y1(I)\*Y6(I)-P9\*Y1(I)\*Y7(I)-  
 @ P5\*Y1(I)\*Y8(I)-P7\*Y1(I)\*Y10(I)  
 RETURN

C  
 C DESAPARICION DE ISOCIANATOS

20 DO 25 I=1,N  
 DERIV(I)=-P2\*(Y5(I)+R3\*Y9(I))-P4\*Y6(I)-P10\*Y7(I)  
 @ -P6\*Y8(I)-P8\*Y10(I)  
 25 GEN(I)=-P2\*Y2(I)\*(Y5(I)+R3\*Y9(I))-P4\*Y2(I)\*Y6(I)-P10\*Y2(I)\*  
 @ Y7(I)-P6\*Y2(I)\*Y8(I)-P8\*Y2(I)\*Y10(I)  
 RETURN

C  
 C ISOCIANATOS UNIDOS A UNA CADENA POLIMERICA

30 DO 35 I=1,N  
 DERIV(I)=P2\*Y2(I)\*Y5(I)+P4\*Y2(I)\*Y6(I)+P6\*Y2(I)\*Y8(I)+  
 @ R3\*P2\*Y2(I)\*Y9(I)+P8\*Y2(I)\*Y10(I)+P10\*Y2(I)\*Y7(I)-Q1\*Y5(I)  
 @ -R3\*Q1\*Y9(I)-Q33\*Y6(I)-Q5\*Y8(I)-Q7\*Y10(I)-P9\*Y7(I)  
 35 GEN(I)=P2\*Y2(I)\*Y5(I)+P4\*Y2(I)\*Y6(I)+P6\*Y2(I)\*Y8(I)+  
 @ R3\*P2\*Y2(I)\*Y9(I)+P8\*Y2(I)\*Y10(I)+P10\*Y2(I)\*Y7(I)-Q1\*Y3(I)\*  
 @ Y5(I)-R3\*Q1\*Y3(I)\*Y9(I)-Q33\*Y3(I)\*Y6(I)-Q5\*Y3(I)\*Y8(I)-  
 @ Q7\*Y3(I)\*Y10(I)-P9\*Y3(I)\*Y7(I)  
 RETURN

C  
 C ISOCIANATOS UNIDOS A UNA CADENA POLIMERICA

C  
 40 DO 45 I=1,N  
 DERIV(I)=P1\*Y1(I)\*Y5(I)+P3\*Y1(I)\*Y6(I)+P5\*Y1(I)\*Y8(I)+R3\*P1\*Y1(I)\*

```

@ Y9(I)+P7*Y1(I)*Y10(I)+P9*Y1(I)*Y7(I)-Q2*Y5(I)-R3*Q2*Y9(I)
@ -Q4*Y6(I)-Q6*Y8(I)-Q8*Y10(I)-P10*Y7(I)
45 GEN(I)=P1*Y1(I)*Y5(I)+P3*Y1(I)*Y6(I)+P5*Y1(I)*Y8(I)+R3*P1*Y1(I)*
@ Y9(I)+P7*Y1(I)*Y10(I)+P9*Y1(I)*Y7(I)-Q2*Y4(I)*Y5(I)-R3*Q2*Y4(I)*
@ Y9(I)-Q4*Y4(I)*Y6(I)-Q6*Y4(I)*Y8(I)-Q8*Y4(I)*Y10(I)-
@ P10*Y4(I)*Y7(I)
RETURN

```

```

C
C *****
C RAP. DE DESAPARICIÓN DE GRUPOS HIDROXILOS (LARGOS)

```

```

50 DO 55 I=1,N
  DERIV(I)=(-1)*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I))-Q1*Y3(I)-Q2*Y4(I)
55 GEN(I)=-Y5(I)*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I))-Q1*Y3(I)*Y5(I)-Q2*Y4(I)*Y5(I)
RETURN

```

```

C
C RAP. DE DESAPARICIÓN DE GRUPOS HIDROXILOS (CORTOS)

```

```

C
60 DO 65 I=1,N
  DERIV(I)=(-1)*(P3*Y1(I)+P4*Y2(I))-Q33*Y3(I)-Q4*Y4(I)
65 GEN(I)=-Y6(I)*(P3*Y1(I)+P4*Y2(I))-Q33*Y3(I)*Y6(I)-Q4*Y4(I)*Y6(I)
RETURN

```

```

C
C RAP. DE DESAPARICIÓN DE GRUPOS HIDROXILOS (MULTIOL)

```

```

C
70 DO 75 I=1,N
  DERIV(I)=(-1)*(P9*Y1(I)+P10*Y2(I))-Q9*Y3(I)-Q10*Y4(I)
75 GEN(I)=-Y7(I)*(P9*Y1(I)+P10*Y2(I))-Q9*Y3(I)*Y7(I)-
@ Q10*Y4(I)*Y7(I)
RETURN

```

```

C
C RAP DE DESAPARICIÓN DE DIAMINAS

```

```

C
80 DO 85 I=1,N
  DERIV(I)=(-1)*(P5*Y1(I)+P6*Y2(I))-Q5*Y3(I)-Q6*Y4(I)
85 GEN(I)=-Y8(I)*(P5*Y1(I)+P6*Y2(I))-Q5*Y3(I)*Y8(I)-Q6*Y4(I)*Y8(I)
RETURN

```

```

C
C *****
C RAP DE PROD. DE URETANOS

```

```

C
90 DO 95 I=1,N
  DERIV(I)=Y5(I)*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I))+Q1*Y3(I)*Y5(I)+Q2*Y4(I)*Y5(I)+
@ Y6(I)*(P3*Y1(I)+P4*Y2(I))+Q33*Y3(I)*Y6(I)+Q4*Y4(I)*Y6(I)-
@ R3*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I))+Q1*Y3(I)+Q2*Y4(I)
95 GEN(I)=Y5(I)*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I))+Q1*Y3(I)*Y5(I)+Q2*Y4(I)*Y5(I)+
@ Y6(I)*(P3*Y1(I)+P4*Y2(I))+Q33*Y3(I)*Y6(I)+Q4*Y4(I)*Y6(I)-
@ R3*Y9(I)*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I))+Q1*Y3(I)+Q2*Y4(I)
RETURN

```

```

C
C RAP DE PROD. DE UREA

```

```

100 DO 105 I=1,N
  DERIV(I)=Y8(I)*(P5*Y1(I)+P6*Y2(I))+Q5*Y3(I)*Y8(I)+Q6*Y4(I)*Y8(I)-
@ (P7*Y1(I)+P8*Y2(I))+Q7*Y3(I)+Q8*Y4(I)

```

```
105 GEN(I)=Y8(I)*(P5*Y1(I)+P6*Y2(I))+Q5*Y3(I)*Y8(I)+Q6*Y4(I)*Y8(I)-
@ Y10(I)*(P7*Y1(I)+P8*Y2(I)+Q7*Y3(I)+Q8*Y4(I))
RETURN
```

C

C RAP DE PROD DE ALOFANATOS

```
110 DO 115 I=1,N
    DERIV(I)=0
115 GEN(I)=R3*Y9(I)*(P1*Y1(I)+P2*Y2(I)+Q1*Y3(I)+Q2*Y4(I))
RETURN
```

C RAP DE PRO. DE BIURETAS.

```
120 DO 125 I=1,N
    DERIV(I)=0
125 GEN(I)=Y10(I)*(P7*Y1(I)+P8*Y2(I)+Q7*Y3(I)+Q8*Y4(I))
RETURN
END
```

C

```
C*****
C*****
```

SUBROUTINE OPER(TC,A0,B20,BP0)

C

C SUBROUTINA OPER:

C PROPORCIONA LAS CONSTANTES CINETICAS EN BASE A LA TEMPERATURA DE ALIMENTACION.

C

C PROPORCIONA LAS ALIMENTACIONES DE LAS CORRIENTES EN FUNCION DE LA TEMPERATURA O CUANDO HAY CAMBIOS EN LAS ALIMENTACIONES INICIALES

C

```
PARAMETER(ID=181)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/OUTN/RPM,NOUT,DIEMAS,PDIE,DIE
COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QTB,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
COMMON/PROP/FEED(I2),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),QMW(ID)
COMMON/PDAT/Y1(ID),Y2(ID),Y3(ID),Y4(ID),Y5(ID),Y6(ID),Y7(ID),
@ Y8(ID),Y9(ID),Y10(ID),Y11(ID),Y12(ID)
COMMON/CONS/P1,P2,P3,P4,P5,P6,P7,P8,P9,P10,
@ Q1,Q2,Q33,Q4,Q5,Q6,Q7,Q8,Q9,Q10,R3
COMMON/MILL/BF0,DD0,EE0,FF0,ALF0,GG0,FNC,FEF,FMG
```

```
*****
*****
```

C

NM2=N-2

```

NM1=N-1
TK=TC+273
C INTERPOLACION PARA TEMPERATURAS ENTRE 0 Y 50 °C
IF(TC.LE.50)THEN
  P1=302950.7265*EXP(-9725.41831/(1.987*TK))
  P2=P1
  P3=18.0037*EXP(-4477.814778/(1.987*TK))
  P4=P3
  P5=0.0
  P6=0.0
  P7=0.0
  P8=0.0
  P9=0.0
  P10= 0.0
  Q1=3.93567E25*EXP(-41027.47661/(1.987*TK))
  Q2=Q1
  Q33=8784115.088*EXP(-12596.39839/(1.987*TK))
  Q4=Q33
  Q5=0.0
  Q6=0.0
  Q7=0.0
  Q8=0.0
  Q9=0.0
  Q10=0.0
  R3=0.00263
ENDIF

```

```

C
IF(TC.LE.90.OR.TC.GE.51)THEN
  P1=540056.253*EXP(-10096.44548/(1.987*TK))
  P2=P1
  P3=6.22E9*EXP(-17096.26848/(1.987*TK))
  P4=P3
  P5=0.0
  P6=0.0
  P7=0.0
  P8=0.0
  P9=0.0
  P10= 0.0
  Q1=1.705881652*EXP(-3545.896/(1.987*TK))
  Q2=Q1
  Q33=0.001375771*EXP(1893.668756/(1.987*TK))
  Q4=Q33
  Q5=0.0
  Q6=0.0
  Q7=0.0
  Q8=0.0
  Q9=0.0
  Q10=0.0
  R3=0.00263
ENDIF

```

```

C
IF(TC.GE.91)THEN
  P1=445399.78*EXP(-9957.4539/(1.987*TK))

```

```

P2=P1
P3=8867587.68*EXP(-12369.232/(1.987*TK))
P4=P3
P5=0.0
P6=0.0
P7=0.0
P8=0.0
P9=0.0
P10= 0.0
Q1=485630079.5*EXP(-17586.98/(1.987*TK))
Q2=Q1
Q33=2.5523*EXP(3534.4988/(1.987*TK))
Q4=Q33
Q5=0.0
Q6=0.0
Q7=0.0
Q8=0.0
Q9=0.0
Q10=0.0
R3=0.00263
ENDIF
C
c WRITE(*,*)P1,P3,Q1,Q33
28 CONTINUE
FEED(1)=A0
FEED(2)=A0
FEED(3)=0
FEED(4)=0
FEED(5)=2*B20
FEED(6)=2*BP0
FEED(7)=FNC*BF0
FEED(8)=2*DD0
FEED(9)=FEF*EE0
FEED(10)=FEF*FF0
FEED(11)=FMG*ALF0
FEED(12)=FMG*GG0
B0=2*B20+2*BP0+FNC*BF0
C BF0,DD0,EE0,FF0,ALF0,GG0,FNC,FEF,FMG
C WRITE(IPRINT,*)VALORES DE LAS ALIMENTACIONES '
C PAUSE
C STOP 999
cc 25 LSTRXN=I
cc NORXN=LSTRXN+I
C WRITE(IPRINT,*)RESIDENCIA TR, CONCENTRACION DE ISOCI. PS0 '
C WRITE(IPRINT,*) N TR PS0 RCO '
C DO 251 I=1,N
C 251 WRITE(2,*)I, TR(I), PS0(I), RCO(I)
RETURN
END
C.....
SUBROUTINE BAND4D3(N,AL2,AL1,AD,AU1,B)
C
C LA SUBRUTINA BAN4D3 RESUELVE UNA MATRIZ CON UN ANCHO DE BANDA DE 4
C LA CUAL TIENE 2 BANDAS ABAJO DE LA DIAGONAL PRINCIPAL Y UNA ARRIBA
C N SON LAS VARIABLES DESCONOCIDAS

```

C EL VECTOR AL2 CONTIENE LA BANDA 2 QUE ESTA ABAJO DE LA DIAGONAL P.  
 C AL VECTOR AL1 CONTIENE LA BANDA 1 QUE ESTA ABAJO DE LA DIAGONAL P.  
 C EL VECTOR AD CONTIENE A LA BANDA PRINCIPAL  
 C EL VECTOR AU1 CONTIENE LA BANDA 1 SOBRE LA DIAGONAL P.  
 C EL VECTOR B CONTIENE DEL LADO DERECHO EL VECTOR SOLUCION  
 C TODOS LOS VALORES ESTAN CALCULADOS CON DOBLE PRECISION.

C  
 PARAMETER(ID=181)  
 REAL\*8 AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID),Y

C ELIMINA EL TRIANGULO INFERIOR

DO 10 I=1,N-2  
 J=I+1  
 Y=(-1)\*AL1(J)/AD(I)  
 AD(J)=AD(J)+Y\*AU1(I)  
 B(J)=B(J)+Y\*B(I)  
 J=I+2  
 Y=(-1)\*AL2(J)/AD(I)  
 AL1(J)=AL1(J)+Y\*AU1(I)  
 B(J)=B(J)+Y\*B(I)

10 CONTINUE

C ELIMINA EL ULTIMO RENGLON

I=N-1  
 J=N  
 Y=(-1)\*AL1(J)/AD(I)  
 AD(J)=AD(J)+Y\*AU1(I)  
 B(J)=B(J)+Y\*B(I)

C SUSTITUCION DE LOS RENGLORES PRINCIPALES

DO 20 I=N,2,-1  
 B(I)=B(I)/AD(I)  
 J=I-1  
 B(J)=B(J)-B(I)\*AU1(J)

20 CONTINUE

C SUSTITUCION DEL PRIMER RENGLON

B(1)=B(1)/AD(1)  
 RETURN  
 END

C\*\*\*\*\*

SUBROUTINE BAND3D2(N,AL1,AD,AU1,B)

C

C LA SUBROUTINA BAND3D2 RESUELVE UNA MATRIZ TRIDIAGONAL

C N ES EL NUMERO DE VARIABLES DESCONOCIDAS

C EL VECTOR AL1 CONTIENE LA BANDA 1 ABAJO DE LA DIAGONAL PRINC.

C EL VECTOR AD CONTIENE LA DIAGONAL PRIC.

C EL VECTOR AU1 CONTIENE LA BANDA 1 ARRIBA DE LA DIAGONAL PRINC.

C EL VECTOR B CONTIENE DEL LADO DERECHO/ EL VECTOR SOLUCION

C

PARAMETER(ID=181)  
 REAL\*8 AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID),Y

C ELIMINACION DEL TRIANGULO INFERIOR

DO 10 I=1,N-1  
 J=I+1  
 Y=(-1)\*AL1(J)/AD(I)

```

AD(J)=AD(J)+Y*AU1(I)
B(J)=B(J)+Y*B(I)
10 CONTINUE
C SUSTITUCION DE LOS PRINCIPALES RENGLONES
DO 20 I=N,2,-1
  B(I)=B(I)/AD(I)
  J=I-1
  B(J)=B(J)-B(I)*AU1(J)
20 CONTINUE
C SUSTITUCION DEL PRIMER RENGLON
B(1)=B(1)/AD(1)
RETURN
END
C*****
SUBROUTINE PGMSET(ICASE,MSET)
C
C INIDICA QUE LA SIMULACION SE LLEVARA A CABO SIN CAMBIO CON
C LOS VALORES PREESTABLECIDOS
C NOTE: MSET=1 O 2
C
  PARAMETER(ID=181)
  COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
  COMMON/PROP/FEED(12),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),QMW(ID)
  COMMON/PDAT/Y1(ID),Y2(ID),Y3(ID),Y4(ID),Y5(ID),Y6(ID),Y7(ID),
  @ Y8(ID),Y9(ID),Y10(ID),Y11(ID),Y12(ID)
C
C MSET=1
C
  IF(MSET.EQ.1)THEN
    IF(ICASE.EQ.0)THEN
      WRITE(6,*)* INICIAR CON LOS VALORES ESTABLECIDOS *
      GOTO 69
    END IF
  ENDIF
C
C MSET=2
C
  62 IF(MSET.EQ.2)THEN
    WRITE(6,*)* INICIAR CON LOS VALORES PREESTABLECIDOS *
  ENDIF
  69 CONTINUE

  RETURN
  END

```

## **Bibliografía**

- 1.- Janssen, L. P. B. M; **Twin Screw Extrusion**, New York 1978.
- 2.- Gupta S. K., Kumar A., **Reaction Engineering of Step Growth Polymerization**. Plenum Press; New York, 1987
- 3.- 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**. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 2431
- 4.- Macosko C. W., Miller D. R. **A new Derivation of average molecular Weight of nonlinear Polymers**, Macromolecules, 1976, 2 (9), 199.
- 5.- Macosko C. W., Miller D. R. **A new Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers**, Macromolecules, 1976, 2 (9), 206
- 6.- Xanthos M., **Reactive Extrusion, Principles and Practice**. Hanser Publisher Munich, Viena, New York, Barcelona 1992.
- 7.- Stuber, N. P.; Tirrel, M. **Continuous Polymerization studies in a Twin-Screw Extruder**. Polym. Proc. Eng. 1985, 3, 71
- 8.- Stuber, N. P. ; Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1986. **Studies of continuous Methylmethacrylate polymerization in a Twin-Screw extruder**.
- 9.- Hyun M. E. and Kim S. C. **A study on the Reactive Extrusion Process of Polyurethane**. Polym. Eng. Sci. 1988, 28(11), 743
- 10.- Ganzenveld K. J. And Janssen L. P. B. M. **Scale-Up of Counter-Rotating Closely Intermeshing Twin Screw Extruder Without an With Reactions**. Polym. Eng. Sci. 1990, 30(23), 1529
- 11.- Bouilloux A. and Macosko C. W. **Urethane Polymerization in a Counterrotating Twin-Screw Extruder**. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2431
- 12.- Ganzenveld K. J. And Janssen L. P. B. M., **A Mixing Model for Multicomponent Reactions in Twin Screw Extruders Applied to the Polymerization of Urethanes**. Polym. Eng. Sci. 1992 32(7), 457
- 13.- . A. Jongbloed, R. K. S. Mulder, and L. P. B. M. Janssen. **The Copolymerization of Methacrylates in a Counter-Rotating Twin-Screw Extruder**. Polym. Eng. Sci. 1995, 35(7), 587
- 14.- Vargas Aguilar R. O. **Tesis Ing. Quím. Universidad Nacional Autónoma de México**, 2001.

- 15.- Enciclopedia del plástico IMPI 1997
- 16.- Woods G., **The ICI Polyurethanes** book 2° ed., Published jointly by ICI Polyurethanes and Wiley, 1990.
- 17.- Flory P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York
- 18.- W. H. Stockmayer. **Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers.** J. Chem. Phys.,1943, 11, 45
- 19.- W. H. Stockmayer. **Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers (II General Crosslinking).** J. Chem. Phys., 1944 12, 125
- 20.- M. Gordon. **Good's Theory of Cascade Processes Applied to the Statistics of Polymer Distributions.** Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1962, 268, 240
- 21.- D. R. Miller and C. Sarmoria. **"In-Out"Recursive Probability Modeling of Branched Step-Growth Polymerizations.** Polym. Eng. Sci.1988, 38(4), 535
- 22.- Castro J. M. **Ph. D. Thesis**, Department of Chemical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, MN.1981
- 23.- Macosko C. W. **Fundamentals of Reaction Injection Molding.** Hanser; Munich , 1989.
- 24.- H. A. Jongbloed, **PhD thesis**, Rijksuniversiteit of Groningen, The Netherlands 1995.
- 25.- Rauwendal C. **"Polymer Extrusion"** Third edition, Vienna, New York, Hanser 1994.
- 26.- Castro J. M., Macosko C. W. and Perry S. J. **Viscosity changes during Urethane Polymerization with Phase Separation.** Polym. Commun. 1984, .25, 82.
- 27.- López-Serrano F., Castro J. M., Macosko C. W., Tirrel M., **Recursive Approach to Copolymerization Statistics.** Polymer 1980, 21, 263
- 28.- Jaramillo Soto G. Tesis. Ing. Quím. Universidad Nacional Autónoma de México, 2001
- 29.- Dotson N. A., Galván R, Laurence R. L. y Tirrel M. **Polymerization Process Modeling.** VCH Publisher, Inc. New York, 1996.
- 30.- Castro J. M., López Serrano F., Camargo R. E., Macosko C. W., and Tirrel M. **Onset of Phase Separation in Segmented Urethane Polymerization.** J. Appl. Polym. Sci. 1981 . 26, 2067
- 31.- Lipshitz S. D. and Macosko C. W. **Rheological Changes During a Urethane Network Polymerization.** Polym. Eng. Sci. 1976, 16(12), 803

32.- Takao Ando. **Effect of Reaction Temperature on Polyurethane Formation in Bulk.** Polymer J. 1993, 25(11), 1207

33.- Ramos L. F. **Extrusión de Plásticos, principios básicos.** Ed. Limusa, 1993.

34.- White J. L. **Twin Screw Extrusion Technology and Principles.** Hanser, Munich 1991.