



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE
TRANSPORTE EN EL PROCESO DE MOLDEO
POR INYECCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

QUÍMICA – MATERIALES – POLÍMEROS

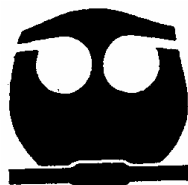
P R E S E N T A :

JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR

TUTOR:

DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. OCTAVIO MANERO BRITO.
Secretario: Dr. FRANCISCO LÓPEZ-SERRANO RAMOS.
Vocal: Dr. RAFAÉL HERRERA NÁJERA.
1er suplente: Dr. MARTÍN RIVERA TOLEDO.
2º suplente: Dr. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS.

Lugar donde se realizó la tesis:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA.

TUTOR DE TESIS:

Dr. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS.

FIRMA

SUSTENTANTE:

I. Q. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR.

FIRMA

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se lo dedico a mis padres Esteban y Guadalupe. Les agradezco infinitamente el haberme dado la vida, el amor y el apoyo incondicional que me han servido para lograr mis objetivos.

A mis hermanos Guadalupe, Manuel, Diana, José Luis y Ana Karen, por el apoyo. A mis sobrinos Paulina, Angélica, Alejandro y José Luis que han sido una fuente muy importante de motivación para mí.

Dedico especialmente éste trabajo en memoria de mi abuelo Miguel Aguilar Nieto.

A Edda Arias Castellanos, por todos los momentos compartidos, el amor y el apoyo brindados.

A las familias Aguilar y López, en especial a mis hermanos y sobrina Miguel Guerrero Aguilar, Bertha Cisneros Bedolla, Ximena Guererro Cisneros y Ricardo Guerrero Aguilar por todos las buenas experiencias y aprendizajes. A José Antonio Marín e Inés Rodríguez por todos los buenos consejos. A la familia Arredondo Aguilar por la confianza en un servidor y los consejos y experiencias compartidos.

A mis amigos.

Agradezco al Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos por darme la oportunidad de trabajar con él, por la dirección de éste trabajo, por la amistad y el apoyo brindados, y los conocimientos compartidos a lo largo de mis estudios de maestría.

Agradezco al Dr. Francisco López-Serrano Ramos por el apoyo para el desarrollo de éste trabajo, pero aún más importante, por la amistad y la oportunidad de seguir aprendiendo dentro y fuera del campo de la ingeniería química.

Agradezco al Dr. Octavio Manero Brito, al Dr. Rafael Herrera Nájera y al Dr. Martín Rivera Toledo por sus aportaciones a este trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo para el desarrollo de este trabajo mediante la beca de maestría que me fue otorgada durante el periodo de Agosto de 2007 hasta Agosto de 2009 y que asignada con los números de CVU/Becario: 229713/210695.

A la UNAM, por darme la oportunidad y el orgullo de pertenecer a ella y desarrollarme en todos los aspectos de mi vida.

ÍNDICE

ÍNDICE	5
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	7
RESUMEN	9
I. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO	11
II. INTRODUCCIÓN	
Moldeo por inyección con reacción química (MIRQ).	13
Modelado del MIRQ.	17
Ecuación constitutiva del fluido de segundo orden.	22
Métodos asintóticos en procesos de transporte – Análisis dimensional	27
III. SISTEMAS ANALIZADOS	30
IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
Balances fundamentales.	32
Ecuaciones de balance de masa.	34
Ecuaciones de balance de masa para uno de los reactivos.	36
Ecuaciones de balance de cantidad de movimiento.	38
Ecuación constitutiva del fluido de segundo orden y el tensor de esfuerzos.	41
Ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para un fluido de segundo orden.	47
El proceso de llenado isotérmico con reacción química.	50
V. PROPUESTA DE SOLUCIÓN – ANÁLISIS DIMENSIONAL	54
Variables características y variables adimensionales.	56
Adimensionalización de las ecuaciones de balance.	58
Análisis de orden de magnitud y suposiciones.	60

Problemas de condiciones a la frontera a resolver.	65
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS	67
VII. CONCLUSIONES	97
VIII. TRABAJO FUTURO	102
IX. REFERENCIAS	103
NOMENCLATURA	107
APÉNDICE A. Deducción de la expresión para la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden con la derivada convectiva superior de \underline{D} .	110
APÉNDICE B. Tensor de esfuerzos.	114
APÉNDICE C. Adimensionalización de las ecuaciones de balance para el MIRQ	128
APÉNDICE D. Resumen de Resultados.	135

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

Índice de figuras.

<i>Figura 2.1</i>	25
Comportamiento de los materiales a diferentes estados de deformación y elasticidad. Figura tomada de Macosko (1994).	
<i>Figura 3.1</i>	30
Molde en coordenadas cartesianas.	
<i>Figura 3.2</i>	30
Molde en coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 3.3</i>	31
Validez de los campos para las coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 6.1</i>	69
Presión adimensional a la entrada del molde, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 6.2</i>	70
Posición radial adimensional del frente de fluido, R'^* , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 6.3</i>	71
Ancho adimensional del molde, z' , en función de la velocidad adimensional, v' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 6.4</i>	73
Curvas de conversión, f , en el molde - ancho adimensional, z' , del molde en función del radio adimensional, r' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 6.5</i>	74
Curvas de grados de polimerización (pesos moleculares) en el molde - ancho adimensional, z' , del molde en función del radio adimensional, r' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.	
<i>Figura 6.6</i>	77
Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n .	
<i>Figura 6.7</i>	78
Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de λ en E .	
<i>Figura 6.8</i>	79
Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de λ y n en E .	

<i>Figura 6.9</i>	80
Distribución adimensional de velocidad en el molde, v' – anchura adimensional, z' , en función de la velocidad adimensional – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n .	
<i>Figura 6.10</i>	81
Curvas de conversión y de grados de polimerización en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio del molde, r' , – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n .	
<i>Figura 6.11</i>	85
Distribución adimensional de velocidad en el molde – anchura adimensional, z' , en función de la velocidad adimensional, v' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas, $n = 1$, efecto de We .	
<i>Figura 6.12</i>	86
Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio adimensional del molde, r' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de Da .	
<i>Figura 6.13</i>	88
Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio adimensional del molde, r' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de We y $DaWe$.	
<i>Figura 6.14</i>	91
Distribución adimensional de velocidad en el molde – anchura adimensional, z' , en función de la velocidad adimensional, v' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas, Efecto de n en E .	
<i>Figura 6.15</i>	92
Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio adimensional del molde, r' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de E y DaE .	
<i>Figura 6.16</i>	95
Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas rectangulares.	
<i>Figura 6.17</i>	96
Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función de la longitud adimensional del molde, x' – flujo volumétrico constante en coordenadas rectangulares. Efecto de Da .	
<i>Índice de tablas.</i>	
<i>Tabla 2-1</i>	13
Comparación de valores característicos entre MIRQ y MIT.	
<i>Tabla 2-2</i>	15
Sistemas estudiados en RIM.	
<i>Soluciones de los modelos.</i>	135

RESUMEN.

El objetivo principal de este trabajo es modelar, con la ecuación constitutiva para un fluido incompresible de segundo orden, el llenado isotérmico laminar de un molde (en coordenadas rectangulares y cilíndricas) en el que se lleva a cabo una reacción química de polimerización. En particular se buscó: 1) evaluar el efecto de la elasticidad en el proceso, 2) encontrar, mediante análisis dimensional y análisis de orden de magnitud, relaciones entre los mecanismos de transporte y la reacción química, 3) resolver analíticamente el modelo y 4) establecer bases cualitativas que permitan analizar situaciones más complejas para el proceso. Haciendo uso de las herramientas enunciadas en 2), se planteó un modelo sencillo con solución analítica, dado por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales lineales y las respectivas condiciones de frontera, para diversos casos: las dos geometrías mencionadas, operaciones a flujo volumétrico y a gradiente de presión constantes y los casos particulares de fluidos que se obtienen al simplificar la ecuación constitutiva – newtoniano, ley de la potencia, viscoelásticos con viscosidad constante y variable tipo ley de la potencia. Se encontró que: a) no se manifiestan las características elásticas en coordenadas rectangulares, b) el efecto de la elasticidad, operando a flujo volumétrico constante, sólo se observa en el aumento de la presión de operación, c) a gradiente de presión constante, la elasticidad altera la distribución de velocidades del fluido en la cavidad y, por lo tanto, la distribución de concentración, d) bajo este régimen de operación, se encontró un número adimensional que manifiesta la relación de la reacción química con la viscoelasticidad del fluido dado por el producto de los números de Damköhler y Weissenberg; en particular se observó que al aumentar este número adimensional se manifiestan más las características del polímero en el proceso (conversión y/o viscoelasticidad), e) el exponente de la ley de la potencia para la viscosidad puede tener un efecto parecido, para un fluido dilatante, al que provoca la viscoelasticidad en el flujo y para un fluido que presente adelgazamiento al corte, la variación de este parámetro puede enmascarar las manifestaciones viscoelásticas.

ABSTRACT.

In this work, it was modeled the isothermal and laminar mold filling for the reaction injection molding process using the incompressible second-order fluid constitutive equation that accounts for the viscoelastic contributions – in a very simple way – to the momentum diffusion. The objectives of this research were: 1) to evaluate the viscoelasticity effect in the process, 2) to find, using dimensional and order-of-magnitude analyses, relations among the transport mechanisms and the chemical reaction, 3) to solve analytically the resulting model and 4) to provide qualitative basis for more complex situation analyses. The model is given by a linear partial differential equation system and the corresponding boundary conditions for several cases: rectangular and cylindrical coordinates, constant volumetric flow and pressure gradient operations and the specific cases withdrawn by the constitutive equation simplification: Newtonian, power-law, viscoelastic with constant viscosity and with power-law variable viscosity fluids. It was found that: a) the fluid does not manifest its viscoelastic characteristics in the rectangular coordinates, b) only a pressure rise is observed respect to the Newtonian prediction for the viscoelastic fluids in the constant volumetric flow case, c) for the constant pressure gradient systems, the velocity and monomer concentration distributions were modified because of the fluid viscoelasticity and d) a dimensionless number was found that relates the viscoelasticity and chemical reaction by the Weissenberg and Damköhler product; this group predicts that the bigger it is the more evident the polymer-like characteristics of the material are observed in the process (conversion/viscoelasticity), e) the power-law index for the viscosity, n , can have an alike effect for dilatant behavior than the viscoelasticity and for the shear-thinning facet the model prediction could mask the fluid viscoelastic manifestations.

I. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO.

El objetivo de este trabajo es analizar, mediante el modelado matemático basado en técnicas de fenómenos de transporte, reología y ecuaciones diferenciales parciales, los mecanismos de transporte que están involucrados en el proceso de MIRQ, en particular en el llenado del molde. Los mecanismos de transporte que se presentan experimentalmente en este proceso son la transferencia de cantidad de movimiento, de energía y de masa con reacción química. Los esfuerzos de este trabajo están enfocados al tratamiento del proceso isotérmico, de manera que sólo se consideran los balances de masa (ecuación de continuidad) y de cantidad de movimiento. Se pretende:

- Develar el efecto de la viscoelasticidad en el proceso mediante el uso de la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden para describir el comportamiento del fluido que llena el molde. La selección de esta ecuación constitutiva se basa en su sencillez (el tensor de esfuerzos se encuentra despejado y no hay derivadas de éste en la expresión) y en que los términos de segundo orden en la ecuación constitutiva manifiestan efectos elásticos.
- Encontrar relaciones entre los mecanismos de transporte participantes en el proceso mediante los números adimensionales que aparecen; esto con el fin de establecer casos límite.
- Proponer un método de solución, en el cual el modelo resultante tenga solución analítica, para ver de forma clara en las expresiones de los campos que se obtienen de la solución las relaciones entre los mecanismos involucrados en el proceso.
- Establecer las bases cualitativas que permitan analizar los resultados de modelos más complejos, que generalmente requieren métodos numéricos por su naturaleza no lineal.

El trabajo, en su estructura, está compuesto por las siguientes secciones: en el capítulo I, “Objetivos y estructura del trabajo”, que es la presente sección, se subrayan los alcances, objetivos y conformación del trabajo. En el capítulo II, “Introducción”, se hace una descripción del MIRQ, se enlistan los avances en su modelado y se describen la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden y el análisis dimensional. En el capítulo III, “Sistemas analizados”, se encuentran las geometrías consideradas y los esquemas que describen el proceso. El capítulo IV, “Planteamiento del problema”, contiene la presentación general del problema objeto de este trabajo mediante el resultado de aplicar los campos especificados a las ecuaciones de balance masa, cantidad de movimiento y la ecuación constitutiva. En el capítulo V, “Propuesta de solución al problema” se enumeran las suposiciones fundamentales que sirven para generar el modelo que describe al sistema considerado, se plantea una alternativa de solución con técnicas de fenómenos de transporte (análisis dimensional y análisis de órdenes de magnitud) que permite la solución analítica del problema (mediante método de separación de variables para ecuaciones diferenciales parciales) y se muestra el problema de condiciones de frontera obtenido. Los resultados y su análisis se exponen en el capítulo VI, “Resultados y análisis”, donde se hace énfasis en el rol de la viscoelasticidad en el MIRQ y las relaciones entre mecanismos de transporte que se observan. En el capítulo VII, “Conclusiones” se da respuesta a los objetivos del trabajo y se puntualizan otros hallazgos obtenidos. Por último, en el capítulo VIII, “Trabajo futuro”, se proponen puntos a atacar en etapas posteriores de la presente investigación.

II. INTRODUCCIÓN.

Moldeo por inyección con reacción química (MIRQ).

El MIRQ es un método de producción rápida de partes plásticas complejas a partir de monómeros u oligómeros hasta polímero. El sistema reactivo se combina mediante el mezclado por colisión de los componentes justo antes de entrar al molde. Como el llenado y curado de la parte plástica se hace a partir de sustancias con viscosidad muy baja, las presiones que se alcanzan de manera típica son muy bajas. Los polímeros sólidos se generan por entrecruzamiento o por separación de fases y el proceso es tan rápido que, usualmente, en menos de un minuto una parte sólida se puede obtener mediante este proceso (Macosko, 1989).

Hay una diferencia fundamental entre el MIRQ y el Moldeo por Inyección de Termoplásticos (MIT), proceso que se emplea usualmente para la manufactura de objetos hechos de plástico: en el MIT el producto terminado se genera por la inyección y posterior enfriamiento del polímero (termoplástico) fundido que entra al molde, mientras que para el MIRQ se obtiene un polímero termofijo mediante la inyección de la mezcla reactiva de monómeros en el molde y el curado una vez que éste está lleno. Algunas otras diferencias de operación con respecto a los valores típicos de ambos procesos y que son muy interesantes de contrastar sobre todo desde el punto de vista del proceso se encuentran en la Tabla 1-1 (Macosko, 1989).

Tabla 2-1. Comparación de valores característicos entre MIRQ y MIT.

	MIRQ	MIT
Temperatura (°C)		
Mezcla	40	200
Molde	70	25
Viscosidad (Pa s)	0.1 – 1	$10^2 - 10^5$
Presión de inyección (bar)	100	1000
Presión de unión del molde ($\text{ton/m}^2_{\text{superficie}}$)	50	3000

El proceso de MIRQ se puede descomponer en 8 operaciones individuales (Macosko, 1989):

1. Alimentación. Este primer paso en el proceso consiste en el almacenamiento en tanques de los componentes que se inyectarán y reaccionarán en el proceso.
2. Acondicionamiento. Consiste en el control de la temperatura y la dispersión de los reactivos mediante la recirculación del contenido de los contenedores a presiones bajas. La recirculación también se usa para inyectar gas inerte a la mezcla que servirá para compensar la reducción del volumen que ocurre en la operación de curado en el molde.
3. Medida a alta presión. Aquí se alimenta, a alta presión, la cantidad específica de reactivos para obtener la conversión completa de ellos en el proceso.
4. Mezclado. Medidas las cantidades de monómeros, éstas se mezclan perfectamente con un flujo volumétrico suficiente para promover un el mezclado, ya que éste es la fuerza promotora de la reacción.
5. Inyección. Una vez mezclados los reactivos se inyectan inmediatamente al molde, proceso en el cual se lleva a cabo cierta parte de la reacción de polimerización que libera energía y aumenta la temperatura del molde. Este paso generalmente dura menos de 5 segundos.
6. Curado. Ya que está lleno el molde, el polímero formado durante la etapa de llenado y los otros componentes de la mezcla original, se deja reaccionar el contenido hasta que éste tiene la resistencia mecánica necesaria para soportar la apertura del molde y la extracción del producto.
7. Extracción de la parte plástica.

8. Terminado. Este es el último paso del proceso y consiste en la remoción de rebabas producidas por las imperfecciones del molde, un paso más de curado (cuando es necesario), limpieza y pintado.

La mayor parte de los materiales producidos mediante el MIRQ provienen de poliuretanos y poliureas (Macosko, 1989). Los más comunes son los poliuretanos que se producen generalmente mediante la reacción de polimerización por pasos de una molécula orgánica que contiene al grupo funcional isocianato y otra al grupo alcohol. Las poliureas se obtienen mediante la reacción de isocianatos y aminas. Según el número de grupos funcionales que contenga cada monómero, se pueden tener diferentes grados de entrecruzamiento en el polímero lo que al final le confiere características físicas determinadas. Algunos sistemas que se estudian en el MIRQ se enumeran en la Tabla 1-2.

Tabla 2-2. Sistemas estudiados en MIRQ.

Sistema	Temperatura de la mezcla (°C).	Temperatura del molde (°C)	$\Delta T_{\text{exotérmica}}$ Adiabática (°C)	Tiempo del proceso (s)
Uretano	40	70	130	45
Urea	40	60	110	30
Nylon 6	90	135	40	90
Diciclopentadieno	35	60	170	30
Poliéster	25	120	100	60
Epóxico	60	120	150	90

Los productos obtenidos mediante el MIRQ han tenido un gran desarrollo en aplicaciones como partes automotrices (facias, paneles, descansabrazos, volantes, etc.), pero también se usan para fabricar objetos de: recreo (botas para esquiar, carros de golf, vehículos para nieve, etc.), agricultura, mueblería, electrónicos (carcasas de máquinas registradoras, marcos) entre algunos otros (Macosko, 1989). Estos objetos tienen una

gran variedad de aplicaciones debido a que tienen muchas características favorables, como (tomado de una presentación comercial, ver referencias: RIMMFG, 2010):

1. Partes grandes. Debido a la baja viscosidad de los componentes del MIRQ se pueden llenar fácilmente moldes para generar partes grandes.
2. Encapsulación. Este proceso tiene la capacidad de encapsular acero, aluminio, madera, plástico, componentes electrónicos, cableado, entre otros.
3. Espesor de pared variable. Las partes generadas pueden tener gran diversidad de espesores a lo largo ellas, debido a que el llenado del molde con forma compleja es fácil por la naturaleza de la mezcla reaccionante. Los intervalos de espesor se encuentran aproximadamente entre 0.25 y 1.125 pulgadas en una misma pieza.
4. La versatilidad de la forma de los moldes permite tener una gran flexibilidad en el diseño de las partes obtenidas, incluyendo pintura y otros acabados.
5. Las partes que conforman a una máquina de MIRQ son alrededor del 70% más baratas que las de una máquina de MIT, ya que las presiones y temperaturas a las cuales están sometidas las piezas son mucho menores.

Modelado del MIRQ.

Las contribuciones al modelado del MIRQ han sido muchas y con grandes variantes, debido a que el proceso tiene muchos puntos finos que tocar. Las aportaciones van desde análisis sencillos hasta soluciones numéricas complejas (diferencias finitas y elemento finito, por mencionar algunas) que involucran los tres fenómenos de transporte involucrados (transferencia de momentum, energía y masa con reacción química) y las operaciones unitarias más importantes dentro del proceso (como lo son el llenado del molde y el curado). Las contribuciones al modelado del MIRQ más importantes se mencionan a continuación:

Broyer y Macosko (1976) plantearon el proceso de curado como uno en general que considera casos específicos: curado en sí, laminado, moldeo de termofijos y MIRQ. Hicieron particular énfasis en el balance de energía donde desprecian la difusión y la convección de masa y obtienen un modelo para la evolución de la temperatura que la describe en su evolución transitoria. Determinaron que los parámetros adimensionales que caracterizan al aumento adiabático de la temperatura y el que relaciona a la rapidez de polimerización y la conducción de energía son los que tienen mayor impacto en la descripción del modelo. Afirmaron que la parte energética del proceso es la que manda y quedan como secundarias la contribución de la convección y la geometría.

Kamal y Ryan (1980) estudiaron el moldeo de sistemas reactivos que producen materiales termofijos con un modelo matemático que describe el llenado no isotérmico (considerando la disipación viscosa) con reacción química, en donde los efectos elásticos y de tensión superficial se desprecian. Además hicieron un estudio de las características de la mezcla reactiva a diversos avances de reacción y temperaturas y encontraron que existen muchos fenómenos que tienen efectos significativos en el proceso y que deben ser tomados en cuenta; entre ellos tenemos la reacción química y

los cambios de temperatura en el molde, que provocan que las propiedades físicas y químicas del material cambien durante toda la operación y que afectan las características del producto final.

Domine y Gogos (1980) trataron el flujo no isotérmico y transitorio de una mezcla reactiva, que en particular es para una reacción de poliuretanos lineales, y el curado del material (una vez lleno el molde rectangular). Además incluyeron la descripción del frente del flujo de forma heurística. La viscosidad está descrita por un fluido no newtoniano inelástico (modelo de Carreau). Obtuvieron resultados muy completos para los campos de velocidad, temperatura y conversión, además de develar los efectos de la reacción, la caracterización reológica de la mezcla (adelgazamiento al corte) y la duración del proceso (tiempos de llenado).

Biesenberger y Gogos (1980) hicieron un resumen de los problemas que se encuentran regularmente en las operaciones de procesamiento reactivo de polímeros y encontraron que generalmente hay complicaciones en cuestiones de transferencia de energía, pues el aumento de la temperatura afecta fuertemente a la reacción, y por consiguiente a las propiedades de los materiales resultantes, además de que hace falta información acerca de la relación entre la viscosidad y la reacción y la generación de mezclado y flujo para todo el intervalo de viscosidades que se encuentra en los procesos reactivos de polímeros.

Peebles y Corripio (1980) plantearon un modelo sencillo para la temperatura en el MIRQ, que considera una distribución uniforme de temperaturas en el molde y reacciones muy rápidas, con transferencia de energía lenta proveniente de la mezcla reactiva hacia el molde y pérdida calor despreciable hacia los alrededores. Los balances considerados para este efecto son los de masa y energía con reacción química. Ajustaron los parámetros que surgen del análisis del problema y resultó que los valores obtenidos

están en concordancia con los publicados por otros autores además de que el modelo, por su sencillez, puede ser acoplado a un control en línea de la máquina de inyección para detectar y corregir problemas térmicos que puedan causar fallas en los productos.

Castro et al. 1982b modelaron el flujo laminar en un tubo de una mezcla reactiva que produce un polímero termofijo, usando técnicas computacionales y analíticas, y obtuvieron descripciones para las operaciones a flujo volumétrico constante, en el cual determinaron el aumento de la presión necesario para mantener el flujo, y a presión constante, donde determinan la disminución del flujo volumétrico. Este tipo de flujo se puede tener en diversas partes de la máquina de inyección, como las tuberías de alimentación de la mezcla al molde.

Castro y Macosko (1982a) desarrollaron un modelo para el aumento en la presión, la conversión y los cambios de temperatura, durante el llenado del molde y el curado para moldes rectangulares en sistemas reactivos para poliuretanos lineales. Encontraron que la presión aumenta con el avance de reacción y tiene una funcionalidad lineal con el tiempo de llenado. Este aumento es crítico para cuando se tienen sistemas en los cuales se puede llegar al cambio de fase (cuando se alcanzan conversiones altas). Los resultados concuerdan con los datos experimentales. Se determinaron los grupos adimensionales que caracterizan a los fenómenos involucrados en el proceso, siendo el que caracteriza al gelado de la mezcla reactiva uno de los más importantes pues determina si el molde se llena o no. El modelo obtenido es general y se puede aplicar a cualquier sistema de polimerización que se pueda considerar en el MIRQ.

Pannone y Macosko (1988) estudiaron la cinética de polimerización de poliureas para aplicarlas al MIRQ mediante el análisis del aumento adiabático de temperatura. Encontraron que este sistema reactivo es más rápido que el de poliuretanos.

Hayes et al. (1991) estudiaron el problema del llenado no isotérmico de la cavidad haciendo uso de métodos numéricos, pero con propiedades físicas constantes, excepto la viscosidad que es función de la temperatura y la conversión. Consideraron las ecuaciones completas de Navier-Stokes, los balances de masa (para el reactivo) y de energía. En particular usaron técnicas de elemento finito para resolver el problema y obtuvieron resultados satisfactorios para moldes con formas complejas.

Lo et al. (1994a) hicieron un análisis del proceso de MIRQ en tres dimensiones para las etapas de llenado del molde y curado no isotérmicos usando técnicas numéricas. Tomaron en cuenta que las propiedades de la mezcla (viscosidad, conductividad térmica, constante cinética de reacción) son variables para todo el proceso. Los balances fundamentales considerados son: el de masa con reacción química para el reactivo, las ecuaciones de Navier-Stokes para el flujo de la mezcla reactiva (considerando el frente de flujo) y el balance de energía con disipación viscosa. Los resultados del modelo para las variables involucradas en la descripción del proceso se compararon con datos experimentales, para un molde rectangular en dos y tres dimensiones con buenos resultados. Este modelo incluso toma en cuenta la posible generación de burbujas de aire que puedan quedar atrapadas en la cavidad al igual que las regiones en donde pueda darse acumulación de energía, resultando en propiedades mecánicas diferentes a lo largo del producto. En una secuela (Lo et al. 1994b), los autores mostraron los resultados de aplicar el modelo descrito anteriormente para una geometría compleja (en forma de z) y con proporciones en el molde que caracterizan a aquellos sistemas con espesores grandes respecto a las otras dos dimensiones (largo y ancho). Sus resultados proveen información valiosa acerca de la operación de la máquina de inyección y la posible influencia de ésta en las características del material obtenido. En particular obtuvieron: (i) los puntos de temperatura alta, pues el peso molecular del polímero se ve afectado

por la rapidez de polimerización y ésta, a su vez, por la temperatura, (ii) la velocidad de la mezcla reactiva en el molde, que es importante pues el tiempo de residencia cambia, y por lo tanto las distribuciones de concentración en el molde al final del proceso de llenado y principio del curado de la pieza. Los autores también puntualizan que la orientación de la pieza tiene un efecto considerable en el proceso, pues puede ayudar al llenado del molde, y que la pieza quede sin defectos debidos al aire atrapado en el molde. El modelo también predice las partes del molde en donde la etapa de curado toma más tiempo, afectando la productividad del proceso. Este último punto da lugar a estudios de optimización.

Los procesos de inyección reactiva de espumas para producir partes de poliuretano de bajo peso y que resisten cargas importantes (Park y Joun, 1995) y la MIRQ reforzada (Tadmor y Gogos, 2006), que es un proceso en donde un molde que contiene una armadura de metal se llena con un una mezcla reactiva para producir una parte plástica reforzada con un alma de metal son de gran importancia aunque se encuentran fuera de alcance de este trabajo.

Ecuación constitutiva del fluido de segundo orden.

La ecuación constitutiva del fluido de segundo orden está dada por la siguiente expresión:

$$\underline{\underline{T}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta\underline{\underline{A}}_1 + \alpha_1\underline{\underline{A}}_2 + \alpha_2\underline{\underline{A}}_1^2 \quad (1-1)$$

donde $\underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T$ es la parte simétrica del gradiente de velocidades, $\underline{\underline{L}}$, $\underline{\underline{A}}_2$ es la derivada convectiva superior de $\underline{\underline{D}}$, que está dada por

$$\underline{\underline{A}}_2 = \underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \frac{\partial}{\partial t}\underline{\underline{D}} + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla \underline{\underline{D}} + \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{D}}, \underline{\underline{A}}_1^2$$

es el producto interior de $\underline{\underline{D}}$ consigo mismo, η es la viscosidad, α_1 y α_2 es el primer y segundo coeficientes de esfuerzos normales, respectivamente.

Es la ecuación constitutiva más sencilla que contiene información sobre las características elásticas del fluido y proviene de las ideas que dan base a la Expansión del Movimiento Retardado (Bird et al., 1987; Astarita y Marrucci, 1974). Como es sencillo de comprobar, al simplificar esta ecuación se obtiene la ecuación para el fluido newtoniano. Si se escribe una relación arbitraria del esfuerzo en función del tensor rapidez de deformación en una serie de potencias y se si trunca la serie en el término de orden uno, se tiene la ecuación de constitutiva del fluido newtoniano (donde $a_0 = p$ y $a_1 = \mu$). Al truncar la serie en los términos de orden dos, se obtiene la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden. Al truncarla en los términos de orden tres, se obtiene la correspondiente al fluido de tercer orden y así sucesivamente.

Este tipo de relaciones entre el esfuerzo y la rapidez de deformación han sido usadas por matemáticos y mecanicistas del medio continuo. Es correcta para procesos de flujo en los que la magnitud el tensor rapidez de deformación, y sus derivadas, son pequeñas (por limitaciones en los valores que puede tomar la viscosidad según el proceso de flujo). Este hecho implica que esta ecuación sea válida para valores

pequeños del número de Débora, $De = \frac{\lambda}{t_p}$, donde λ es el tiempo característico del

material y t_p es el tiempo del proceso, y en los casos en donde sea pertinente, también

para el número de Weissenberg, $We = \lambda \frac{V_c}{L_c}$, donde V_c y L_c son la velocidad y la

longitud características, respectivamente. Cabe mencionar que no hay empirismo en el desarrollo de estas ecuaciones de los fluidos ordenados, ya que es una expresión cuyo origen es teórico (Bird et al., 1987; Astarita y Marrucci, 1974).

Tomando en cuenta los argumentos hechos en el párrafo anterior, la expansión del movimiento retardado permite adentrarse y conocer los efectos que la elasticidad puede tener en un proceso (de forma cualitativa), como son (Bird et al., 1987): (i) el signo de los términos elásticos en las ecuaciones de movimiento, (ii) cómo la elasticidad puede resultar en flujos secundarios, (iii) el efecto de la elasticidad en la forma de las burbujas y la orientación de la partículas en fluidos viscoelásticos, (iv) el entendimiento y reconocimiento de los procedimientos matemáticos para tratar problemas no lineales y el papel que juegan las condiciones de frontera e iniciales en procesos que involucran el flujo de fluidos no newtonianos (Bird et al., 1987; Astarita y Marrucci, 1974).

La ecuación constitutiva del fluido de segundo orden es de poca aplicación industrial porque en las situaciones que se presentan en este nivel los efectos dominantes son los viscosos. Los fluidos ordenados no reproducen fielmente las curvas de viscosidad, η , en función de la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}$, para las condiciones de los procesos industriales. Es de poca aplicación para los químicos que estudian viscoelasticidad lineal ya que no describe toda la diversidad de fenómenos que dependen del tiempo (Bird et al. 1987; Astarita y Marrucci, 1974).

Una gran ventaja que tiene este tipo de ecuaciones es que tienen despejado el tensor de esfuerzos y no hay derivadas de este tensor en la expresión, de manera que se

pueden sustituir directamente en la ecuación de Cauchy para generar el balance de cantidad de movimiento para el fluido de orden n que ya incluya efectos elásticos (las ecuaciones análogas a las de Navier-Stokes, siendo estas ecuaciones un caso particular para cuando $n = 1$).

Algunos de los problemas que puede provocar el uso de la expansión del movimiento retardado fuera del límite de rapidez de deformación pequeñas son (Bird et al., 1987; Astarita y Marrucci, 1974):

- Curvas de esfuerzos cortante en función de la rapidez de corte con un máximo o valores negativos de la viscosidad.
- Se puede encontrar que el fluido de segundo orden es inestable en reposo a menos que se tomen valores irreales para los coeficientes de la ecuación constitutiva.
- Se puede requerir un mayor número de condiciones a la frontera por la aparición de derivadas con mayor orden en los términos elásticos.
- No se describen, ni siquiera de manera cualitativa, experimentos de relajación de esfuerzos.

Se puede usar la expansión del movimiento retardado para (Bird et al., 1987; Astarita y Marrucci, 1974; Larson, 1992; Denn, 2009):

- Investigar, de forma cualitativa, el comportamiento de los fenómenos de flujo polimérico, por ejemplo flujos secundarios.
- Comparar, con soluciones numéricas o aproximadas, el comportamiento descrito por ecuaciones constitutivas más realistas en situaciones que apliquen al fluido de segundo orden.

- Comparar, contra datos experimentales, para caracterizar el comportamiento de fluidos poliméricos mediante los valores de la viscosidad y de los coeficientes de esfuerzos normales.
- Explorar la naturaleza de los movimientos de partículas orientables y deformables en suspensiones con líquidos poliméricos como fase continua.

En la figura 1.1, tomada de Macosko (1994), se muestra el rango de aplicación para la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden en términos de la deformación y el número de Débora. Se debe notar que el intervalo de aplicación para el fluido de segundo es muy pequeño y que se encuentra en la transición entre el comportamiento newtoniano y la viscoelasticidad lineal, de manera que el uso de esta ecuación debe ser muy cauteloso aunque es recomendable tomarlo como un punto de referencia cualitativo para comparar y saber qué esperar con respecto a ecuaciones constitutivas más complejas que describan de mejor manera el comportamiento de fluidos viscoelásticos en flujo.

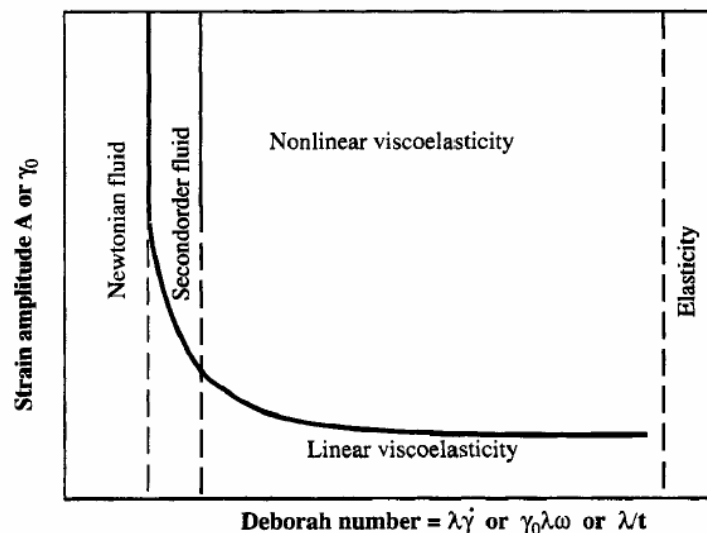


Figura 2.1. Comportamiento de los materiales a diferentes estados de deformación y elasticidad. Figura tomada de Macosko (1994). Nomenclatura: γ_0 es deformación, A es el esfuerzo, λ es el tiempo característico del fluido, ω es la frecuencia y t es el tiempo del proceso a analizar.

El fluido de segundo orden ha sido de gran utilidad en el modelado de operaciones de procesamiento de polímeros ya que, por las características descritas en los párrafos anteriores, es una ecuación constitutiva que permite evaluar los primeros efectos de la viscoelasticidad en los procesos sin obtener gran complicación – relativamente – en los modelos matemáticos resultantes (Denn, 2004; Larson, 1992; Petrie, 1976).

Métodos asintóticos en procesos de transporte – Análisis dimensional.

El análisis de escalamiento o de órdenes de magnitud se define como un método sistemático para adimensionalizar las variables dependientes e independientes, así como sus derivadas, en un conjunto de ecuaciones que describen un proceso físico. El sistema adimensional de ecuaciones que resulta, representa la expresión paramétrica mínima del proceso. Lo que significa que cualquier cantidad que se quiera conocer del sistema será, a lo más, función de las variables y los números adimensionales obtenidos mediante el proceso de adimensionalización. Esta representación es útil porque permite identificar las variables (dependientes e independientes) y los grupos adimensionales que contienen las relaciones entre los fenómenos que tienen lugar en el proceso. Además, los números adimensionales facilitan el escalamiento de los procesos ya sea de escala pequeña a gran escala o viceversa mediante los principios de similitud geométrica y dinámica (Krantz, 2007).

Los métodos asintóticos son procedimientos sistemáticos basados en los análisis dimensional y de orden de magnitud de las ecuaciones diferenciales parciales no lineales de la teoría de los fenómenos de transporte (transferencia de cantidad de movimiento, energía y masa) que permiten su solución aproximada y que consisten en la obtención de modelos a través de la simplificación de las ecuaciones a través de los números adimensionales que contienen. Más importante que las soluciones que se pueden obtener mediante estos procedimientos, es que su utilización exige la comprensión de la interrelación entre la matemática y la física involucrada en el tratamiento de los problemas. Así, una de las contribuciones de los métodos asintóticos es el gran entendimiento que se logra de la naturaleza de los fenómenos físicos que tienen lugar en un proceso en particular. Parte esencial es la identificación de las escalas y procesos característicos y la adimensionalización de las ecuaciones de balance, debido

a que mediante estos dos pasos se caracterizan los hechos físicos y fenómenos que toman parte en el sistema que se estudia y la magnitud de los coeficientes que resultan es lo que determina la importancia (relativa) de los fenómenos físicos participantes (Leal, 1992).

Por otro lado, la aplicación de los métodos asintóticos, mediante la adimensionalización de las ecuaciones de balance, proporcionan mucha información sobre la naturaleza del problema, incluso sin haber resuelto las ecuaciones de balance o haber considerado una geometría específica. En general, los factores geométricos sólo tendrán influencia en la magnitud de los coeficientes resultantes de la adimensionalización sin alterar la forma en la que éstos se expresan en los balances. Por lo tanto, mediante el análisis asintótico se pueden catalogar algunos problemas que difieren en geometría, en términos de las relaciones entre los mecanismos de transporte expresadas en los números adimensionales. Si los procesos y las ecuaciones de balance que establecen sus principios son sencillos, el análisis de los efectos de los números adimensionales (que son constantes que se pueden determinar mediante medidas experimentales) se puede hacer vía la solución analítica de las ecuaciones. Incluso, cuando éstas son muy complejas como para permitir su solución analítica, las relaciones entre los mecanismos siguen invariantes, de manera que se puede obtener información de la inspección de las ecuaciones y los parámetros resultantes (los números adimensionales) pueden ser determinados, en principio, mediante datos experimentales (Leal, 1992)

Por lo dicho en párrafos anteriores, los métodos asintóticos contribuyen de manera importante al conocimiento y solución de los procesos cuando se aplican a problemas de transporte, ya que proveen de un método sistemático para simplificar las ecuaciones de balance y así obtener soluciones analíticas, además de dar un marco

propicio para el entendimiento a profundidad de los fenómenos que ocurren en el proceso estudiado. Pero este hecho debe ser utilizado con mesura ya que las soluciones obtenidas sólo son aplicables a los casos límite de las que son producto y que se generaron bajo suposiciones hechas acerca del proceso. Por lo tanto, las expresiones que se obtienen no garantizan que éstas sean únicas (incluso dentro del rango de las suposiciones hechas) ni que sean representativas de la situación física real que se tiene en el proceso estudiado. De manera que los métodos asintóticos no son la herramienta que por sí sola permitirá el análisis completo y objetivo del problema a resolver sino que sirven para conocer la naturaleza física de los fenómenos involucrados y delimitar el problema en cuanto a su aparición e influencia en el proceso. Estas técnicas se deben complementar con otras como las de estabilidad, computacionales (que son aproximadas también pero permiten la solución de las ecuaciones diferenciales completas) y experimentos (Leal, 1992).

Otras aplicaciones del análisis de orden de magnitud tienen impacto en investigación y desarrollo de tecnologías (Krantz, 2007). La aplicación de estos métodos permite la valoración de nuevos procesos mediante el cálculo de su desempeño usando valores estimados.

Considerando todos los puntos descritos en esta sección, en este trabajo se pretende modelar el proceso de llenado isotérmico laminar de la cavidad por un fluido viscoelástico— caracterizado por la ecuación del fluido de segundo orden — para el proceso de MIRQ. El problema se analizó usando técnicas de análisis dimensional y se obtuvo un modelo sencillo que describe — al menos de manera cualitativa — las variables involucradas en el MIRQ y las relaciones entre los parámetros adimensionales que caracterizan la transferencia de cantidad de movimiento y masa con reacción química en el proceso.

III. SISTEMAS ANALIZADOS.

El proceso de llenado del molde que se estudia en este trabajo se plantea para dos sistemas de coordenadas – cartesianas y cilíndricas –, para los cuales se tomaron los campos de velocidad, presión y gravedad usuales en la literatura (Macosko, et al. 1982; Middleman, 1970) y que se especifican en el siguiente capítulo.

- a) *Coordenadas rectangulares.* En esta configuración se llena un molde en forma de lámina, como el que muestra en la figura 3.1:

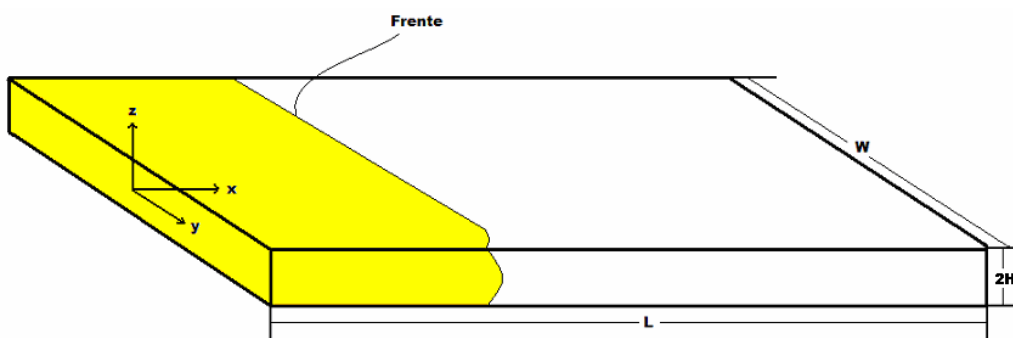


Figura 3.1. Molde en coordenadas cartesianas.

- b) *Coordenadas cilíndricas.* En sistema está constituido por un molde en forma de disco que se llena por el centro y el movimiento del fluido se verifica en dirección radial, como se muestra en la figura 3.2.

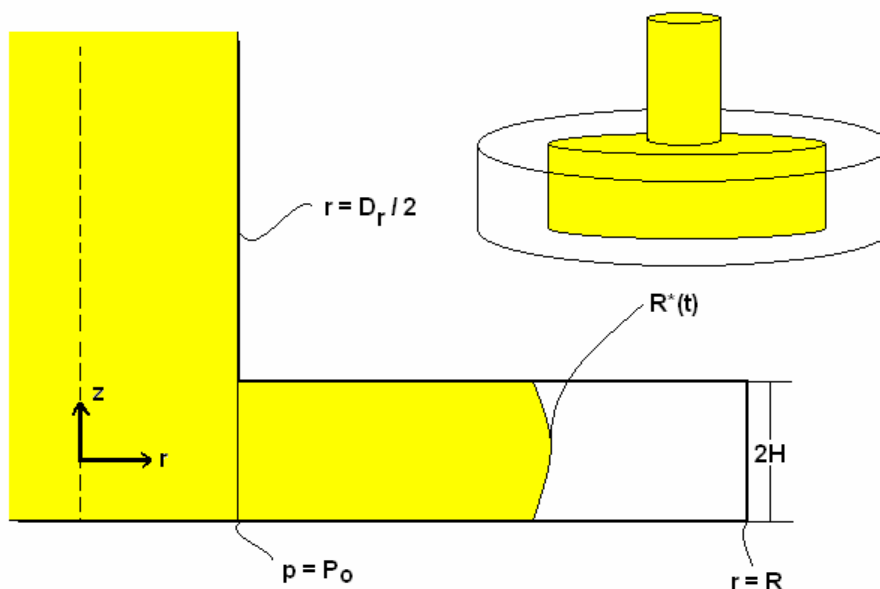


Figura 3.2. Molde en coordenadas cilíndricas.

Para este arreglo, es necesario hacer una precisión acerca del alcance de análisis hecho en este trabajo: el estudio es válido para el intervalo radial $\frac{D_r}{2} \leq r \leq R$ y se considera que el flujo está totalmente desarrollado, de manera que los efectos de frontera por la entrada del fluido al molde son inexistentes en el modelo (figura 3.3).

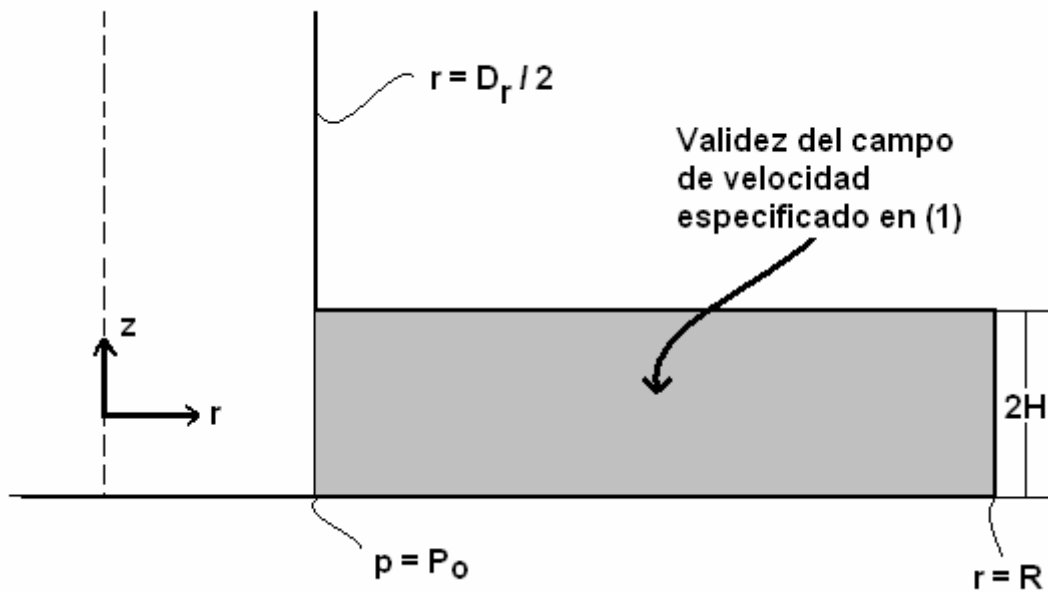


Figura 3.3. Validez de los campos para las coordenadas cilíndricas.

IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Balances fundamentales.

Cualquier proceso de la naturaleza debe respetar los principios de conservación, que están plasmados en las ecuaciones de conservación de masa (ecuación de continuidad), de cantidad de movimiento lineal (ecuación de Cauchy) y de energía (balance de energía). El trabajo que se presenta en este documento tiene como objetivo principal modelar, con la ecuación constitutiva para el fluido de segundo orden, el llenado isotérmico de un molde, proceso en el cual se verifica una reacción química de polimerización. Los balances a considerar son:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \underline{v} = 0 \quad (4-1)$$

$$\rho \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \rho \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} = \nabla \cdot \underline{T} + \rho \underline{g} \quad (4-2)$$

Las ecuaciones (4-1) y (4-2) son generales y se aplican a cualquier fluido en flujo laminar e isotérmico. Para particularizar el fluido en cuestión debemos especificar una ecuación constitutiva que relaciona los esfuerzos y las deformaciones a las que está sometido.

También se deben puntualizar las variables dependientes y su funcionalidad con respecto a las variables independientes: las tres coordenadas del espacio y el tiempo. Para el sistema rectangular se tiene:

$$\underline{v} = (v_x, v_z, v_y) = [v_x(t, z), 0, 0]$$

$$p = p(x, z)$$

$$\underline{g} = (g_x, g_z, g_y) = [0, -g, 0]$$

$$C_A = C_A(x, z, t)$$

donde las variables dependientes son: \underline{v} es el la velocidad del fluido, p es la presión, y C_A es la concentración del reactivo A. \underline{g} es la aceleración de la gravedad. Las variables independientes son: t es el tiempo, x es la dirección del espacio en donde se lleva a cabo el movimiento, z es la dirección del gradiente de velocidades y y es la dirección neutral.

Para el sistema cilíndrico:

$$\underline{v} = (v_r, v_z, v_\theta) = [v_r(t, r, z), 0, 0]$$

$$p = p(r, z)$$

$$\underline{g} = (g_r, g_z, g_\theta) = [0, -g, 0]$$

$$C_A = C_A(r, z, t)$$

Para este caso las variables independientes son: r es la dirección del espacio en donde se lleva a cabo el movimiento, z es la dirección del gradiente de velocidades y θ es la dirección neutral.

Ecuaciones de balance de masa.

a) Coordenadas rectangulares.

La ecuación de balance de masa para coordenadas cartesianas es (Bird et al., 2007):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0 \quad (4-3)$$

Si se aplica el campo de velocidad dado y se supone que el fluido es incompresible:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \quad (4-4)$$

La ecuación (4-4) es el balance de masa para un fluido incompresible que llena un molde rectangular.

b) Coordenadas cilíndricas.

La ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas es (Bird et al., 2007):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = 0$$

Al aplicar el campo de velocidades propuesto se obtiene:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r v_r) = 0 \quad (4-5)$$

La ecuación (4-5) es la ecuación de continuidad para un fluido incompresible que llena un molde cilíndrico obedeciendo el campo de velocidades tipo en el proceso de MIRQ y MIT.

Ecuaciones de balance de masa para uno de los reactivos.

Este balance está dado por:

a) *Coordenadas rectangulares.*

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = -D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \right) + R_A \quad (4-6)$$

Al aplicar el campo de concentración especificado anteriormente y suponiendo que no hay transporte de monómero por difusión se obtiene:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = R_A \quad (4-7)$$

b) *Coordenadas cilíndricas.*

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = -D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} \right] + R_A \quad (4-8)$$

Si se aplica el campo de concentración de reactivo y la misma suposición que se hizo para el caso rectangular:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = R_A \quad (4-9)$$

Las expresiones (4-7) y (4-9) son los balances de masa (o moles) para uno de los reactivos. Sólo falta especificar la forma de la rapidez con que el monómero desaparece del sistema. Según Macosko et al. (1982), la siguiente expresión describe las características de la cinética de polimerización de poliuretanos lineales:

$$R_A = -kC_A^2 \quad (4-10)$$

Al introducir esta expresión en las ecuaciones de balance para uno de los monómeros, se obtiene el esquema completo para la masa del reactivo. De aquí, contando ya con la solución, se pueden calcular otras cantidades como el avance de reacción, los pesos moleculares promedio en número y promedio en peso y la polidispersidad del polímero.

Ecuaciones de balance de cantidad de movimiento.

Las ecuaciones de Cauchy (expresadas en sus componentes) para los sistemas abordados son (según la convención reológica):

a) *Coordenadas rectangulares.*

Dirección del movimiento:

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + \rho g_x \quad (4-11)$$

Dirección del gradiente:

$$\rho \frac{Dv_z}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \rho g_z \quad (4-12)$$

Dirección neutral:

$$\rho \frac{Dv_y}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + \rho g_y \quad (4-13)$$

Al aplicar el campo de velocidad para estas coordenadas se obtiene:

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad (4-14)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} - \rho g \quad (4-15)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \quad (4-16)$$

b) *Coordenadas cilíndricas.*

Dirección del movimiento:

$$\rho \frac{Dv_r}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zr}}{\partial z} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \rho g_r \quad (4-17)$$

Dirección del gradiente:

$$\rho \frac{Dv_z}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rz})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \rho g_z \quad (4-18)$$

Dirección del neutral:

$$\rho \frac{Dv_\theta}{Dt} = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} + \frac{\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}}{r} + \rho g_\theta \quad (4-19)$$

De la aplicación del campo especificado resulta:

$$\rho \frac{Dv_r}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zr}}{\partial z} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \quad (4-20)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rz})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} - \rho g \quad (4-21)$$

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} + \frac{\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}}{r} \quad (4-22)$$

Las ecuaciones (4-14) – (4-16) y (4-20) – (4-22) son los balances de cantidad de movimiento que siguen las suposiciones fundamentales de este trabajo, pero que aun no contienen la información acerca del tipo de fluido. Para obtener los componentes del tensor de esfuerzos que aparecen en estas ecuaciones, se debe calcular el gradiente de velocidad y aplicarlo a la ecuación constitutiva en cuestión, aquella del fluido de segundo orden.

Ecuación constitutiva del fluido de segundo orden y el tensor de esfuerzos.

En este trabajo se presentará el análisis para el fluido de segundo orden, cuya ecuación constitutiva es (Massoudi et al., 2008):

$$\underline{\underline{\tau}} = \eta(I_{\underline{\underline{D}}}, II_{\underline{\underline{D}}}, III_{\underline{\underline{D}}})\underline{\underline{A}}_1 + \alpha_1(I_{\underline{\underline{D}}}, II_{\underline{\underline{D}}}, III_{\underline{\underline{D}}})\underline{\underline{A}}_2 + \alpha_2(I_{\underline{\underline{D}}}, II_{\underline{\underline{D}}}, III_{\underline{\underline{D}}})\underline{\underline{A}}_1^2 \quad (4-23)$$

que da cuenta de la contribución viscosa, que es no lineal.

En la ec. (4-23), $\underline{\underline{\tau}}$ es el tensor de esfuerzos, $\underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T$ es la parte simétrica del tensor de gradiente de velocidades, $\underline{\underline{L}}$, o tensor rapidez de deformación, $\underline{\underline{A}}_2$ es la derivada convectiva superior de $\underline{\underline{A}}_1$ -que se especificará en las páginas siguientes-, $\underline{\underline{A}}_1^2$ es el producto interior de $\underline{\underline{A}}_1$ consigo mismo, $\eta(I_{\underline{\underline{D}}}, II_{\underline{\underline{D}}}, III_{\underline{\underline{D}}})$ es la función viscosidad, que lleva explícita su funcionalidad con los invariantes del gradiente de velocidades, $\alpha_1(I_{\underline{\underline{D}}}, II_{\underline{\underline{D}}}, III_{\underline{\underline{D}}})$ es el primer coeficiente de esfuerzos normales y $\alpha_2(I_{\underline{\underline{D}}}, II_{\underline{\underline{D}}}, III_{\underline{\underline{D}}})$ es el segundo coeficiente de esfuerzos normales.

Para este trabajo el tensor gradiente de velocidades estará definido como (Aris, 1989):

$$L_{ij} = (\nabla \underline{v})_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (4-24)$$

Y para las dos geometrías consideradas se tiene:

a) *Coordenadas rectangulares.*

$$\underline{\underline{L}}_R = (\nabla \underline{v})_R = \begin{pmatrix} (\nabla \underline{v})_{xx} & (\nabla \underline{v})_{xz} & (\nabla \underline{v})_{xy} \\ (\nabla \underline{v})_{zx} & (\nabla \underline{v})_{zz} & (\nabla \underline{v})_{zy} \\ (\nabla \underline{v})_{yx} & (\nabla \underline{v})_{yz} & (\nabla \underline{v})_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial z} & \frac{\partial v_x}{\partial y} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial z} & \frac{\partial v_y}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-25)$$

b) *Coordenadas cilíndricas.*

$$\underline{\underline{L}}_C = (\nabla \underline{v})_C = \begin{pmatrix} (\nabla \underline{v})_{rr} & (\nabla \underline{v})_{rz} & (\nabla \underline{v})_{r\theta} \\ (\nabla \underline{v})_{zr} & (\nabla \underline{v})_{zz} & (\nabla \underline{v})_{z\theta} \\ (\nabla \underline{v})_{\theta r} & (\nabla \underline{v})_{\theta z} & (\nabla \underline{v})_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} \\ \frac{\partial v_z}{\partial r} & \frac{\partial v_z}{\partial z} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & \frac{\partial v_\theta}{\partial z} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-26)$$

El tensor rapidez de deformación y la derivada convectiva superior están definidos como:

$$\underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \quad (4-27)$$

$$\overset{\Delta}{(\bullet)} = \frac{\partial}{\partial t} (\bullet) + \underline{v} \cdot \nabla (\bullet) + (\bullet) \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot (\bullet) \quad (4-28)$$

La aplicación de las definiciones en (4-24), (4-27) y (4-28) a (4-23) proporcionan la siguiente expresión para ecuación constitutiva del fluido de segundo orden (para la deducción, ver el Apéndice A):

$$\underline{\underline{\tau}} = \eta(\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \alpha_2 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + (2\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + (\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T \quad (4-29)$$

La ecuación (4-29) contiene operaciones (productos interiores y derivadas) del gradiente de velocidades y su transpuesto. El cálculo de los gradientes de velocidad para los campos correspondientes en las dos geometrías (rectangulares y cilíndricas, respectivamente) según (4-25) y (4-26) resulta:

$$\underline{\underline{L}}_R = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-30)$$

$$\underline{\underline{L}}_C = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-31)$$

Y los gradientes de velocidad transpuestos:

$$\underline{\underline{L}}_R^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-32)$$

$$\underline{\underline{L}}_C^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-33)$$

Con las expresiones de los gradientes de velocidad para las dos coordenadas [ecuaciones (4-30) – (4-33)] se pueden calcular los tensores de esfuerzo para las dos geometrías, al sustituirlos en (4-29) y realizar las operaciones se obtiene (ver Apéndice B)

a) *Coordenadas rectangulares.*

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xz} & \tau_{xy} \\ \tau_{zx} & \tau_{zz} & \tau_{zy} \\ \tau_{yx} & \tau_{yz} & \tau_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_2 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-34)$$

Por la hipótesis de Weissenberg, que está basada en observaciones experimentales, $\alpha_2 = 0$ (Bird et al., 1987):

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xz} & \tau_{xy} \\ \tau_{zx} & \tau_{zz} & \tau_{zy} \\ \tau_{yx} & \tau_{yz} & \tau_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & 2\alpha_1 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-35)$$

b) *Coordenadas cilíndricas.*

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{rr} & \tau_{rz} & \tau_{r\theta} \\ \tau_{zr} & \tau_{zz} & \tau_{z\theta} \\ \tau_{\theta r} & \tau_{\theta z} & \tau_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + (4\alpha_1 + 3\alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \alpha_2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \right] & \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (3\alpha_1 + 2\alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (3\alpha_1 + 2\alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-36)$$

Como generalmente $\alpha_2 = 0$:

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{rr} & \tau_{rz} & \tau_{r\theta} \\ \tau_{zr} & \tau_{zz} & \tau_{z\theta} \\ \tau_{\theta r} & \tau_{\theta z} & \tau_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + 4\alpha_1 \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 & \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + 3\alpha_1 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + 3\alpha_1 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 2\alpha_1 \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-37)$$

Las ecuaciones (4-35) y (4-37) son las expresiones de los tensores de esfuerzos para los dos sistemas en cuestión en este trabajo. Sus componentes se deben introducir en los balances cantidad de movimiento correspondientes (en coordenadas rectangulares y cilíndricas) para describir completamente el comportamiento de la mezcla reactiva en el proceso de llenado. La descripción completa permite encontrar las distribuciones de velocidad, presión y composición en el molde.

Ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para el fluido de segundo orden.

Para obtener las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para el fluido de segundo orden, se deben sustituir los componentes del tensor de esfuerzos en las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento simplificadas para cada geometría.

a) *Coordenadas rectangulares.*

Las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para este sistema coordenado, una vez aplicados los campos, son las (4-14) – (4-16). Al sustituir los componentes del tensor de esfuerzo para estas coordenadas [ecuación (4-35)] y hacer algunas operaciones se obtiene:

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right\} \quad (4-38)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} - \rho g \quad (4-39)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} \quad (4-40)$$

Las ecuaciones (4-38) – (4-40) son las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para el fluido de segundo orden incompresible para llenado de un molde rectangular que cumple con los campos típicos en el MIRQ [ecuaciones (3-1) – (3-3)]. Se debe notar que estas ecuaciones son generales en el sentido de las propiedades del fluido, η y α_1 , ya que, en particular en la ecuación (4-38), se observa que éstas son variables. Si las propiedades se consideran constantes se obtiene:

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \alpha_1 \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \quad (4-41)$$

que es la ecuación de balance de cantidad de movimiento que se considera en este trabajo para la descripción del flujo de la mezcla reactiva en el MIRQ.

a) *Coordenadas cilíndricas.*

Las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento para el sistema cilíndrico son las (4-20) – (4-22). Al sustituir los componentes del tensor de esfuerzos, expresado en la ecuación (4-37), en los balances de cantidad de movimiento mencionados se obtiene:

$$\rho \frac{Dv_r}{Dt} = -\frac{\partial P}{\partial r} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\alpha_1 r \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + 4\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\alpha_1 r \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\alpha_1 \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + 3\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_1 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \quad (4-42)$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} - \rho g \quad (4-43)$$

$$0 = \frac{\partial p}{\partial \theta} \quad (4-44)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales no lineal considera que las propiedades físicas son variables. Si las propiedades físicas se suponen constantes se tiene:

$$\rho \frac{Dv_r}{Dt} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \alpha_1 \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right) + 3\alpha_1 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + 2\eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + 2\alpha_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + 4\alpha_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 \right] \quad (4-45)$$

El proceso de llenado isotérmico con reacción química.

Ya que se tienen expresados de manera simplificada todos los balances fundamentales [en este caso los de masa (y de reactivo) y de cantidad de movimiento para el fluido de segundo orden] se pueden establecer los problemas de condiciones a la frontera (CF)/inicial (CI) que describen al proceso, y que constan de los sistemas de ecuaciones diferenciales, y de las CI y CF que establecen hechos físicos conocidos del sistema. La solución de cada uno de los problemas de CF/CI proporcionan los campos de velocidad, presión y concentración que caracterizan al sistema.

Los problemas de condiciones a la frontera/inicial para los dos sistemas considerados son:

a) *Coordenadas rectangulares.*

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \quad (4-4)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} - \rho g \quad (4-39)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} \quad (4-40)$$

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} + \alpha_1 \frac{D}{Dt} \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \quad (4-46)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = -kC_A^2 \quad (4-42)$$

CI. No hay fluido dentro del molde a $t = 0$.

- CF1. $x = 0, p = p_0$ La presión a la entrada del molde está definida.
- CF2. $z = 0, \frac{\partial v_x}{\partial z} = 0$ No hay flux de cantidad de movimiento en el centro del molde.
- CF3. $z = \pm H, v_x = 0$ Condición de adherencia y simetría del problema.
- CF4. $z = H, p = 0$ La presión en la parte superior del molde es nula.
- CF5. $x = 0, C_A = C_{A0}$ La concentración de reactivo a la entrada del molde es la inicial.

a) *Coordenadas cilíndricas.*

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) = 0 \quad (4-5)$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} - \rho g \quad (4-43)$$

$$0 = \frac{\partial p}{\partial \theta} \quad (4-44)$$

$$\rho \frac{D v_r}{D t} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \alpha_1 \frac{D}{D t} \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right) + 3\alpha_1 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + 2\eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + 2\alpha_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{D}{D t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + 4\alpha_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 \right] \quad (4-45)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = -k C_A^2 \quad (4-47)$$

CI. No hay fluido dentro del molde a $t = 0$.

CF1. $r = \frac{D_r}{2} = R_r$, $p = p_0$ La presión a la entrada del molde está definida.

CF2. $z = 0$, $\frac{\partial v_r}{\partial z} = 0$ No hay flux de cantidad de movimiento en el centro del molde.

CF3. $z = \pm H$, $v_r = 0$ Condición de adherencia y simetría del problema.

CF4. $z = H$, $p = 0$ La presión en la parte superior del molde es cero.

CF5. $r = \frac{D_r}{2} = R_r$, $C_A = C_{A0}$ La concentración de reactivo a la entrada del molde es la inicial.

Los dos problemas de CF/CI están constituidos por un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales que no se pueden resolver de forma analítica. Es necesario proponer una técnica para la solución aproximada de estos problemas y obtener una descripción del proceso de MIRQ cuando se considera un fluido de segundo orden.

V. PROPUESTA DE SOLUCIÓN.

En esta sección se plantea una estrategia de solución para los problemas de CI/CF que describen el proceso de MIRQ para un fluido de segundo orden. Estos problemas están expresados en la sección anterior [ecuaciones (4-4), (4-39), (4-40), (4-46), (4-42) y las CI/CF para la geometría plana y (4-5), (4-43), (4-44), (4-45), (4-47) y las CI/CF para la cilíndrica), en donde podemos notar que el problema a resolver es muy complejo ya que las ecuaciones resultantes son diferenciales parciales y no lineales, siendo el mayor obstáculo para su solución analítica la no linealidad, sin tomar en cuenta que el problema de MIRQ es específico e involucra otros fenómenos como la transferencia de energía (problema no isotérmico) y el estudio del frente del flujo de fluido en el molde, los cuales hacen el análisis del problema en cuestión aún más complejo. Si se quiere resolver el problema completo, se deben implementar métodos numéricos avanzados – como lo son elemento finito, volumen finito y diferencias finitas (Hayes et al., 1991; Lo et al., 1994 a y b), entre otros – que proporcionan soluciones aproximadas a problemas complejos mediante la discretización de los sistemas en estudio. Otras técnicas que dan soluciones aproximadas y que tienen fundamento en soluciones analíticas son las que involucran el análisis dimensional y el escalamiento (Macosko, 1989; Castro y Macosko, 1982). Estas técnicas hacen uso de los valores característicos de las variables en el sistema estudiado y dan valores a los números adimensionales que caracterizan relaciones entre mecanismos involucrados en el proceso. Como resultado, se obtienen ecuaciones adimensionales que contienen parámetros –con sentido físico, en particular números adimensionales – cuyo valor permite hacer simplificaciones en las ecuaciones que delinean casos asintóticos, la mayoría de los cuales pueden ser resueltos con técnicas matemáticas analíticas.

En este trabajo se propone la solución de las ecuaciones de balance que describen al proceso de MIRQ mediante el uso del análisis dimensional y el análisis de órdenes de magnitud. Para hacerlo es necesario (i) especificar las variables características del sistema, (ii) adimensionalizar las ecuaciones de balance y las condiciones de frontera, (iii) hacer un análisis de órdenes de magnitud de los términos en las ecuaciones de balance y (iv) hacer suposiciones razonables (basadas en la naturaleza del fenómeno y de hechos físicos) que permitan simplificar las ecuaciones de manera que se puedan aplicar técnicas matemáticas analíticas, (v) obtener una descripción objetiva (cualitativa) del proceso de MIRQ, mediante los campos obtenidos, y (vi) comparar, en la medida de lo posible, los resultados analíticos aproximados – de los casos asintóticos – con resultados o situaciones experimentales y/o provenientes de otros ejercicios teóricos numéricos.

Variables características y variables adimensionales.

Se definen a las variables características de acuerdo los sistemas geométricos descritos en el capítulo III de este documento.

a) *Coordenadas rectangulares.*

- Tiempo característico: es el tiempo de llenado del molde, t_f . El tiempo

adimensional está dado como $t' = \frac{t}{t_f}$.

- Velocidad característica: es la velocidad promedio de llenado, \bar{v}_x , que se calcula

como la longitud del molde entre el tiempo de llenado, $\bar{v}_x = \frac{L}{t_f}$. La velocidad

adimensional es $v_x' = \frac{v_x}{\bar{v}_x}$.

- Longitud característica: La longitud característica se toma como la mitad del alto de molde (por simetría), H , para las tres direcciones del movimiento. Esta es la dirección del gradiente de velocidades en las dos geometrías. La variables

adimensionales de longitud son: $z' = \frac{z}{H}$, $x' = \frac{x}{H}$, $y' = \frac{y}{H}$.

- Presión característica: es el flux difusivo característico de cantidad de movimiento – que también puede interpretarse como la fuerza viscosa

característica del sistema, $\eta \frac{\bar{v}_x}{H}$. Esto se toma ya que el fluido newtoniano es la

referencia obligada en trabajos en donde hay un flujo (Middleman, 1997; Castro y Macosko, 1982; Macosko, 1989). Por lo tanto, la presión adimensional es

$$P' = \frac{P}{\eta \frac{\bar{v}_x}{H}}$$

- Aceleración de la gravedad característica: está denotada por g_c y es la aceleración de la gravedad en la Tierra. La gravedad adimensional es $g' = \frac{g}{g_c}$.

b) *Coordenadas cilíndricas.*

Las variables características y adimensionales para estas coordenadas son análogas a las de rectangulares:

- Tiempo característico: t_f . Tiempo adimensional $t' = \frac{t}{t_f}$.
- Velocidad característica: $\bar{v}_r = \frac{R}{t_f}$. Velocidad adimensional: $v_r' = \frac{v_r}{\bar{v}_r}$.
- Longitud característica: H , para las direcciones axial y radial. Variables adimensionales de posición: $r' = \frac{r}{H}$ y $z' = \frac{z}{H}$
- Presión característica: $\eta \frac{\bar{v}_r}{H}$. Presión adimensional es $P' = \frac{P}{\eta \frac{\bar{v}_r}{H}}$.
- Aceleración de la gravedad característica: g_c . Gravedad adimensional es $g' = \frac{g}{g_c}$.

Adimensionalización de las ecuaciones de balance.

Al adimensionalizar los problemas de CI/CF que describen al proceso de MIRQ con las variables adimensionales recién expuestas se obtiene (para el proceso de adimensionalización ver el Apéndice C):

a) *Coordenadas rectangulares.*

$$\frac{\partial v_x'}{\partial x'} = 0 \quad (5-1)$$

$$\text{Re} \frac{H}{L} \frac{Dv_x'}{Dt'} = -\frac{\partial p'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 v_x'}{\partial z'^2} + \text{De} \frac{D}{Dt'} \left(\frac{\partial^2 v_x'}{\partial z'^2} \right) \quad (5-2)$$

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial z'} - \text{Ga} g' \quad (5-3)$$

$$0 = \frac{\partial p'}{\partial y'} \quad (5-4)$$

$$v_x' \frac{\partial C_A'}{\partial x'} = -\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{1}{t_R} C_A'^2 \quad (5-5)$$

CF1. $x'=0, p'=p_0'$.

CF2. $z'=0, \frac{\partial v_x'}{\partial z'}=0$.

CF3. $z'=\pm 1, v_x'=0$.

CF4. $z'=1, p'=0$.

CF5. $x'=0, C_A'=1$

Donde $\text{Re} = \frac{\bar{\rho} v_x H}{\eta}$, $\text{De} = \frac{\lambda}{t_f}$, $\text{Ga} = \frac{\rho g_c H}{\eta \frac{v_x}{H}}$, son los números de Reynolds, Débora, y

Galilei, respectivamente. λ es el tiempo característico del fluido.

b) *Coordenadas cilíndricas.*

$$\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} (r' v_r') = 0 \quad (5-6)$$

$$\begin{aligned} \text{Re} \frac{H}{R} \frac{Dv_r'}{Dt'} = -\frac{\partial P'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 v_r'}{\partial z'^2} + De \frac{D}{Dt'} \left(\frac{\partial^2 v_r'}{\partial z'^2} \right) + 3We \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \frac{\partial v_r'}{\partial z'} \right) + \\ + 2 \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right) + 2De \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left[r' \frac{D}{Dt'} \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right) \right] + 4We \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left[r' \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5-7)$$

$$0 = -\frac{\partial P'}{\partial z'} - Gag' \quad (5-8)$$

$$0 = \frac{\partial \phi'}{\partial \theta} \quad (5-9)$$

$$v_r' \frac{\partial C_A'}{\partial r'} = -\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{1}{t_R} C_A'^2 \quad (5-10)$$

$$\text{CF1. } r' = \frac{R_r}{H}, \quad p' = p_0'$$

$$\text{CF2. } z' = 0, \quad \frac{\partial v_r'}{\partial z'} = 0$$

$$\text{CF3. } z' = \pm 1, \quad v_r' = 0$$

$$\text{CF4. } z' = 1, \quad p' = 0$$

$$\text{CF5. } r' = \frac{R_r}{H}, \quad C_A' = 1$$

Donde $\text{Re} = \frac{\rho \bar{v}_r H}{\eta}$, $De = \frac{\lambda}{t_f}$, $We = \lambda \frac{\bar{v}_r}{H}$ y $Ga = \frac{\rho g_c H}{\eta \frac{v_r}{H}}$ son los números de Reynolds,

Débora, Weissenberg y Galilei, respectivamente.

Las ecuaciones (5-1) – (5-10) y sus respectivas condiciones de frontera son los modelos para los dos sistemas estudiados. Este formato permite hacer estimaciones acerca de los órdenes de magnitud de los términos en las ecuaciones mediante la asignación de valores a los números adimensionales y relaciones geométricas.

Análisis de orden de magnitud y suposiciones.

1. El primer hecho físico a considerar en este análisis es que la variable característica de longitud en dirección del gradiente, H , es mucho menor que la variable característica en la dirección del movimiento, L y R , en coordenadas rectangulares y cartesianas, respectivamente. De manera que se cumple:

$$0 < \frac{H}{L} \ll 1 \text{ y } 0 < \frac{H}{R} \ll 1 \quad (5-11)$$

2. Se aplica la aproximación de lubricación para despreciar los términos inerciales en las ecuaciones de balance de cantidad de movimiento (Denn, 1980; Castro y

Macosko, 1982). Esto se puede hacer porque el producto $Re \frac{H}{R}$ es muy pequeño

($Re \frac{H}{R} \ll 1$) (Ver Apéndice C). Esto implica que el mecanismo dominante en la

transferencia de cantidad de movimiento es el difusivo para las condiciones de proceso que se consideran en este trabajo.

3. La tercera consideración es que el tiempo característico del material es muy

pequeño con respecto al tiempo de llenado: $\lambda \ll t_f$ o $\frac{\lambda}{t_f} = De \ll 1$. Además se

ha obtenido que para las coordenadas cilíndricas.

$$\frac{De}{We} = \frac{\frac{\lambda}{t_f}}{\lambda \frac{v_r}{H}} = \frac{H}{t_f v_r}$$

Si utilizamos la definición de la velocidad promedio, $\bar{v}_r = \frac{R}{t_f}$:

$$\frac{De}{We} = \frac{\frac{\lambda}{t_f}}{\lambda \frac{v_r}{H}} = \frac{H}{t_f \frac{R}{t_f}} = \frac{H}{R}$$

De manera que, por el primer hecho considerado en párrafos anteriores, se tiene:

$$\frac{De}{We} = \frac{H}{R} \ll 1$$

Lo cual está de acuerdo con los valores típicos de las funciones materiales y gradientes de velocidades en las operaciones de inyección de polímeros indican que la relación entre los números de Débora y Weissenberg es muy pequeña (Bird et al., 1987; Rodriguez, 1983). Así que la contribución elástica más significativa es la asociada con los términos que tienen al número de Weissenberg.

4. Por último, y como consecuencia de la primera suposición, se tiene que los efectos de la aceleración de la gravedad considerados en el modelo en las ecuaciones (5-3) y (5-8) no serán importantes ya que la columna de fluido dentro del molde es muy pequeña y no ejercerá una presión significativa en la dirección del gradiente de velocidades.

Si se aplican todos los hechos y restricciones a las ecuaciones (5-1) – (5-10) y a las condiciones de frontera se obtienen los siguientes:

a) *Coordenadas rectangulares.*

$$\frac{\partial v_x'}{\partial x'} = 0 \quad (5-1)$$

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 v_x'}{\partial z'^2} \quad (5-12)$$

$$\frac{L}{H} v_x' \frac{\partial C_A'}{\partial x'} = -t_f k C_{A0} C_A'^2 \quad (5-13)$$

$$\text{CF1. } x' = 0, p' = p_0'$$

$$\text{CF2. } z' = 0, \frac{\partial v_x'}{\partial z'} = 0.$$

$$\text{CF3. } z' = \pm 1, v_x' = 0.$$

$$\text{CF4. } x' = 0, C_A' = 1$$

b) *Coordenadas cilíndricas.*

$$\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} (r' v_r') = 0 \quad (5-6)$$

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 v_r'}{\partial z'^2} + 3We \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \frac{\partial v_r'}{\partial z'} \right) + 2 \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right) + 4We \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left[r' \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right)^2 \right] \quad (5-14)$$

$$\frac{R}{H} v_r' \frac{\partial C_A'}{\partial r'} = -t_f \frac{1}{\frac{1}{kC_{A0}}} C_A'^2 \quad (5-15)$$

$$\text{CF1. } r' = \frac{R_r}{H}, \quad p' = p_0'$$

$$\text{CF2. } z' = 0, \quad \frac{\partial v_r'}{\partial z'} = 0$$

$$\text{CF3. } z' = \pm 1, \quad v_r' = 0$$

$$\text{CF5. } r' = \frac{R_r}{H}, \quad C_A' = 1$$

Existen algunas precisiones que deben hacerse con respecto a las ecuaciones de balance para el monómero [ecuaciones (5-13) y (5-15)] y la de balance de cantidad de movimiento para las coordenadas cilíndricas [ecuación (5-14)].

Respecto de las ecuaciones de balance de monómero, la ecuación (5-13) se multiplica

por $\frac{H}{L}$ y se considera la definición de la velocidad promedio para este trabajo se tiene:

$$v_x' \frac{\partial C_A'}{\partial x'} = -\frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{1}{\frac{1}{kC_{A0}}} C_A'^2$$

donde $\dot{\gamma} = \frac{\bar{v}_x}{H}$ es el gradiente de velocidades característico asociado a la difusión de

cantidad de movimiento. Además, se puede definir un número de Damköhler de la siguiente manera:

$$Da = \frac{\text{Tiempo característico de difusión de cantidad de movimiento}}{\text{tiempo característico de reacción}} = \frac{\frac{1}{\dot{\gamma}}}{\frac{1}{kC_{A0}}}$$

Así:

$$v_x' \frac{\partial C_A'}{\partial x'} = -Da C_A'^2 \quad (5-16)$$

Si se hace algo análogo con la ecuación (5-15) se obtiene:

$$v_r' \frac{\partial C_A'}{\partial r'} = -Da C_A'^2 \quad (5-17)$$

para la cual el gradiente de velocidades característico asociado a la transferencia de

cantidad de movimiento por difusión está dado por $\dot{\gamma} = \frac{\bar{v}_r}{H}$.

Respecto del balance de cantidad de movimiento, ecuación (5-14), se puede notar que sigue siendo una ecuación diferencial parcial no lineal, así que debemos encontrar argumentos para simplificarla más.

De la ecuación de continuidad [ecuación (5-6)] :

$$\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} (r' v_r') = \frac{1}{r'} \left(v_r' \frac{\partial r'}{\partial r'} + r' \frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right) = \frac{1}{r'} \left(v_r' + r' \frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right) = 0$$

$$\frac{\partial v_r'}{\partial r'} = -\frac{v_r'}{r'} \quad (5-18)$$

Sustituyendo (5-18) en el cuarto término del lado derecho de ecuación de movimiento en r , [ecuación (5-14)]:

$$\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right) = \frac{v_r'}{r'^2} \quad (5-19)$$

Ahora sustituyendo (5-18) en el último término del lado derecho de ecuación de movimiento en r , [ecuación (5-14)]:

$$\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left[r' \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right)^2 \right] = -3 \frac{v_r'^2}{r'^3} \quad (5-20)$$

Al comparar las ecuaciones (5-19) y (5-20):

$$\frac{\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left[r' \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right)^2 \right]}{\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right)} = \frac{-3 \frac{v_r'^2}{r'^3}}{\frac{v_r'}{r'^2}} = -3 \frac{v_r'}{r'} \approx 3 \frac{\bar{v}_r}{H}$$

5. Del resultado en la línea anterior, podemos ver que el término no lineal es más importante que el término lineal, de manera que podemos escribir el balance de cantidad de movimiento de la siguiente manera:

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 v_r'}{\partial z'^2} + 3We \frac{\partial}{\partial z'} \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \frac{\partial v_r'}{\partial z'} \right) + 4We \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left[r' \left(\frac{\partial v_r'}{\partial r'} \right)^2 \right] \quad (5-21)$$

Así se indica que los términos que tienen más importancia en la descripción de la parte difusiva elástica son los que contienen al número de Weissenberg aunque la ecuación (5-21) sigue siendo no lineal. Para estimar la contribución de los términos difusivos elásticos se calculó su magnitud usando sus expresiones en variables características (Slattery, 1999) (las cuales, en este caso, son equivalentes para los dos términos) y se introdujeron en la ecuación de balance de cantidad de movimiento sin adimensionalizar. La adimensionalización posterior de esta ecuación y la aplicación de los criterios enunciados arriba resulta en:

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 v_r'}{\partial z'^2} - We \quad (5-22)$$

que ya es una ecuación diferencial parcial lineal, que puede resolverse mediante técnicas analíticas.

De esta manera, se ha llegado a un modelo aproximado que describe el proceso de flujo de la mezcla reactiva de MIRQ cuando se toma en cuenta la viscoelasticidad del material en cuestión mediante la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden.

Problemas de condiciones a la frontera a resolver.

Los problemas de CF a resolver son:

a) Coordenadas rectangulares.

$$\frac{\partial v_x'}{\partial x'} = 0 \quad (5-1)$$

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial x'} + \frac{\partial^2 v_x'}{\partial z'^2} \quad (5-12)$$

$$v_x' \frac{\partial C_A'}{\partial x'} = -Da C_A'^2 \quad (5-16)$$

$$\text{CF1. } x'=0, p'=p_0'$$

$$\text{CF2. } z'=0, \frac{\partial v_x'}{\partial z'} = 0.$$

$$\text{CF3. } z'=\pm 1, v_x'=0.$$

$$\text{CF4. } x'=0, C_A'=1$$

b) Coordenadas cilíndricas.

$$\frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} (r' v_r') = 0 \quad (5-6)$$

$$0 = -\frac{\partial p'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 v_r'}{\partial z'^2} - We \quad (5-22)$$

$$v_r' \frac{\partial C_A'}{\partial r'} = -Da C_A'^2 \quad (5-17)$$

$$\text{CF1. } r' = \frac{R_r}{H}, p' = p_0'$$

$$\text{CF2. } z'=0, \frac{\partial v_r'}{\partial z'} = 0$$

$$\text{CF3. } z'=\pm 1, v_r'=0$$

$$\text{CF4. } r' = \frac{R_r}{H}, C_A'=1$$

Las ecuaciones más demandantes en cuestión de la técnica analítica para su solución son las de balance de cantidad de movimiento. Estas dos ecuaciones [(5-12) y (5-22)] se pueden resolver mediante el método de separación de variables (MVS) (Farlow, 1993) para ecuaciones diferenciales parciales lineales, ya que las condiciones de frontera para la derivada de mayor orden en ellas son homogéneas. Una vez resuelto este balance, la distribución de velocidades resultante se sustituye en la ecuación de balance de masa para el reactivo y se resuelve la ecuación diferencial ordinaria resultante. De ahí se pueden calcular otras cantidades, como el avance de reacción y los pesos moleculares promedio en número y promedio en peso del polímero que se forma durante el llenado el molde. El resultado de este procedimiento se muestra en el Apéndice D y de manera gráfica en el siguiente capítulo, junto con su análisis.

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la solución del problema del llenado isotérmico del molde con reacción química. Uno de los primeros resultados, que se obtuvo sin resolver los problemas de condiciones a la frontera/iniciales (Leal, 1992) que expresan los balances de cantidad de movimiento fundamentales y sus CI/CF simplificados con las suposiciones enunciadas en capítulos anteriores, es que los efectos de la elasticidad sólo se presentan en el sistema caracterizado por las coordenadas cilíndricas (el proceso de llenado radial de un molde en forma de disco). Por este hecho y, para ser congruentes con uno de los objetivos del trabajo, se presenta primero el análisis de resultados para el sistema cilíndrico. Las soluciones de los problemas de condiciones a la frontera se encuentran en las tablas contenidas en el Apéndice D, donde se tienen tablas comparativas que involucran soluciones para (i) el fluido newtoniano (que se toma como referencia ya que en la mayoría de los trabajos sobre MIRQ reportados con anterioridad se considera este tipo de fluido) (Macosko, 1989), para (ii) un fluido de segundo orden que tiene viscosidad y el primer coeficiente de esfuerzos normales constantes, para (iii) un fluido ley de la potencia y para (iv) un fluido de segundo orden cuya viscosidad varía conforme al modelo de ley de la potencia y con coeficiente elástico constante. En esa comparación también se contrastan los resultados para los dos geometrías (rectangular y cilíndrica) y las dos formas de operación del proceso (a flujo volumétrico y presión constantes). En las páginas siguientes se muestran los resultados de manera gráfica. Cabe señalar que esta representación y los resultados dejan ver de forma aislada los efectos de cada variable y factor dentro del proceso, situación que se pudo obtener gracias la técnica aproximada usada en la solución del problema que proporciona un modelo simple que describe todos los factores involucrados de forma, al menos, cualitativa.

Coordenadas cilíndricas.

Flujo volumétrico constante.

A nivel industrial, las máquinas de procesamiento de polímeros por inyección trabajan, generalmente, a flujo volumétrico constante (Middleman, 1977; Macosko, 1989). Para lograr este tipo de operación, debe haber una fuente que lo permita y es la presión con la que se alimenta al fluido que entra al molde. Si pensamos en la materia que entra al molde durante el proceso, nos damos cuenta que a medida que se llena el molde, cuesta más trabajo introducir la misma cantidad de materia (que tiene un volumen) por unidad de tiempo. Así, para mantener el flujo volumétrico constante hacia el molde, la presión de alimentación debe aumentar conforme pasa el tiempo hasta que se llena la cavidad. En la figura 6.1 se muestra la predicción de la presión adimensional a la entrada del molde en función del tiempo de llenado adimensional. Se puede observar que la presión aumenta conforme se llena el molde. La línea roja corresponde a la respuesta para un fluido newtoniano y las líneas azul y verde corresponden a fluidos viscoelásticos con viscosidad constante que tienen un coeficiente de esfuerzos normales mayor (los efectos elásticos se manifiestan más), respectivamente, y que genera que el número de Weissenberg sea más grande. Así, el modelo predice que el efecto del aumento de la elasticidad del fluido en el proceso de llenado a flujo volumétrico constante será que aumente la presión de alimentación. Este resultado es completamente lógico ya que el término de la ecuación diferencial que involucra a la elasticidad proviene de un esfuerzo normal. Se puede observar que a We tan pequeños como 0.1, los efectos en el aumento de la presión ya son apreciables. Además hay que notar que el aumento con respecto a fluido newtoniano para $We = 1$ se nota desde el principio del llenado, de manera que la elasticidad de fluido puede ser importante durante todo el proceso.

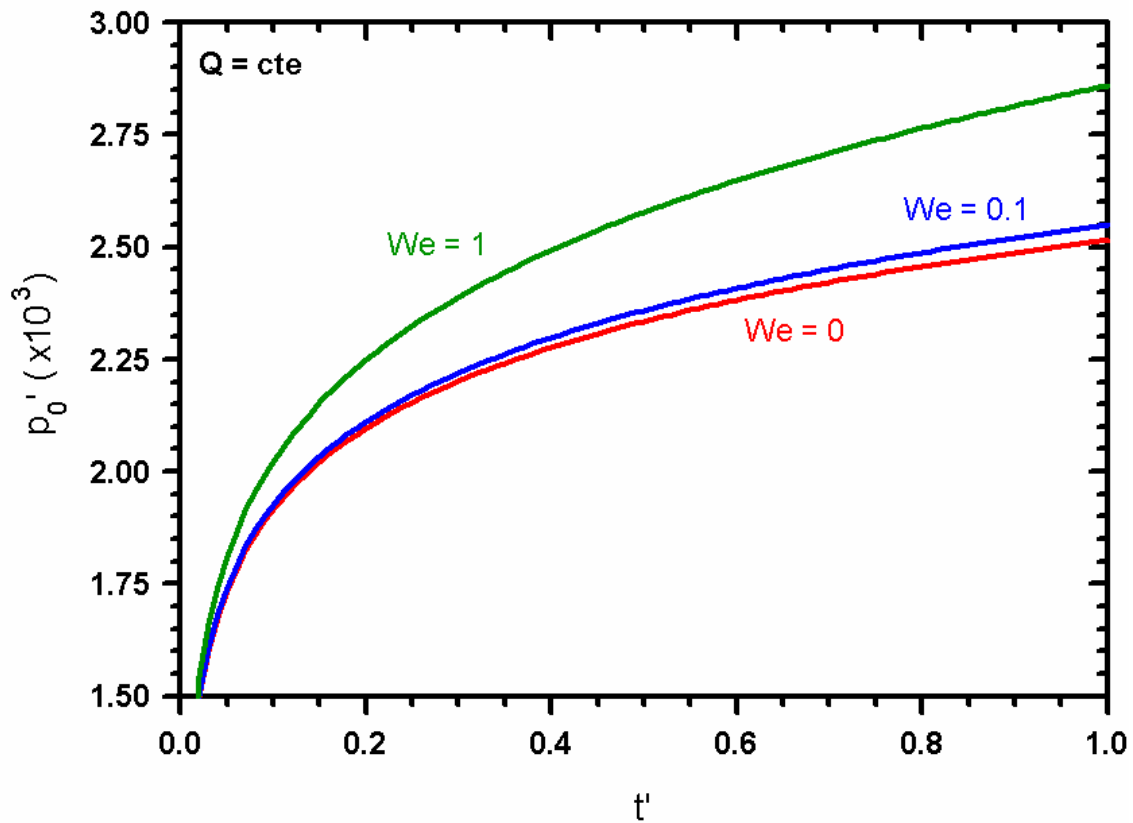


Figura 6.1. Presión adimensional a la entrada del molde, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de We .

En la figura 6.2 se muestra la posición adimensional del frente de fluido en el molde en función del tiempo adimensional de llenado. El modelo predice que la posición del frente para cualquier fluido no cambiará en la operación a flujo volumétrico constante, ya que esta situación genera que entre el mismo volumen de fluido por unidad de tiempo. Una predicción muy parecida para el flujo del frente en el proceso de MIRQ no isotérmico se obtuvo por (Kamal y Ryan, 1980), de manera que el modelo que se presenta aquí reproduce ciertas características de modelos más complejos.

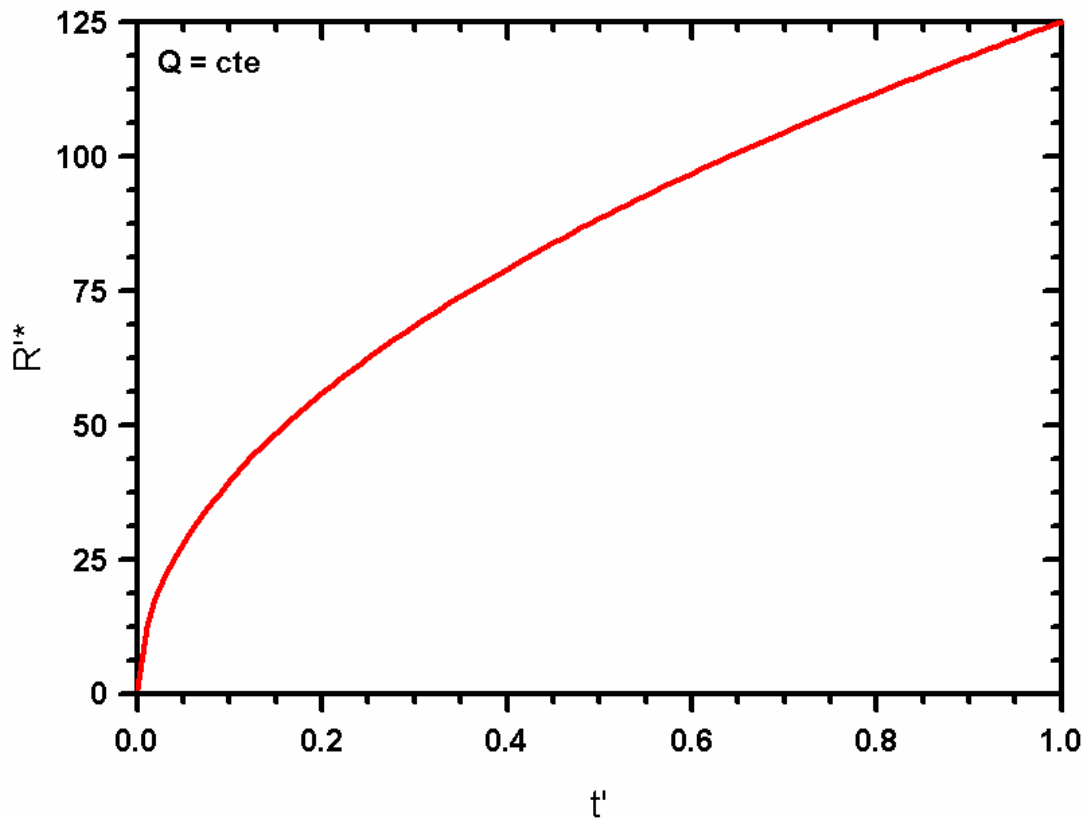


Figura 6.2. Posición radial adimensional del frente de fluido, R'^* , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.

En la figura 6.3 se muestran las distribuciones de velocidad adimensional en la cavidad. La configuración del gráfico muestra en el eje de las ordenadas la anchura del molde (dirección del gradiente de velocidades por corte), en las abscisas la velocidad y las diferentes curvas representan la distribución de velocidades a ciertas posiciones radiales adimensionales, de manera que se representa un corte transversal el molde. El modelo deja ver que la velocidad del fluido disminuirá y su perfil se hace más plano a medida que éste entra en el molde (que el radio aumenta). Esto es completamente lógico ya que al ir avanzando en el molde, el fluido encuentra un área de flujo más grande cada vez, así que para obtener el mismo flujo volumétrico la velocidad debe disminuir. Para esta forma de operación ocurre lo mismo que con la posición del frente, ya que cualquier fluido avanzará en el molde con el mismo flujo volumétrico y lo que

promoverá ese movimiento será la presión necesaria para obtener el flujo volumétrico deseado.

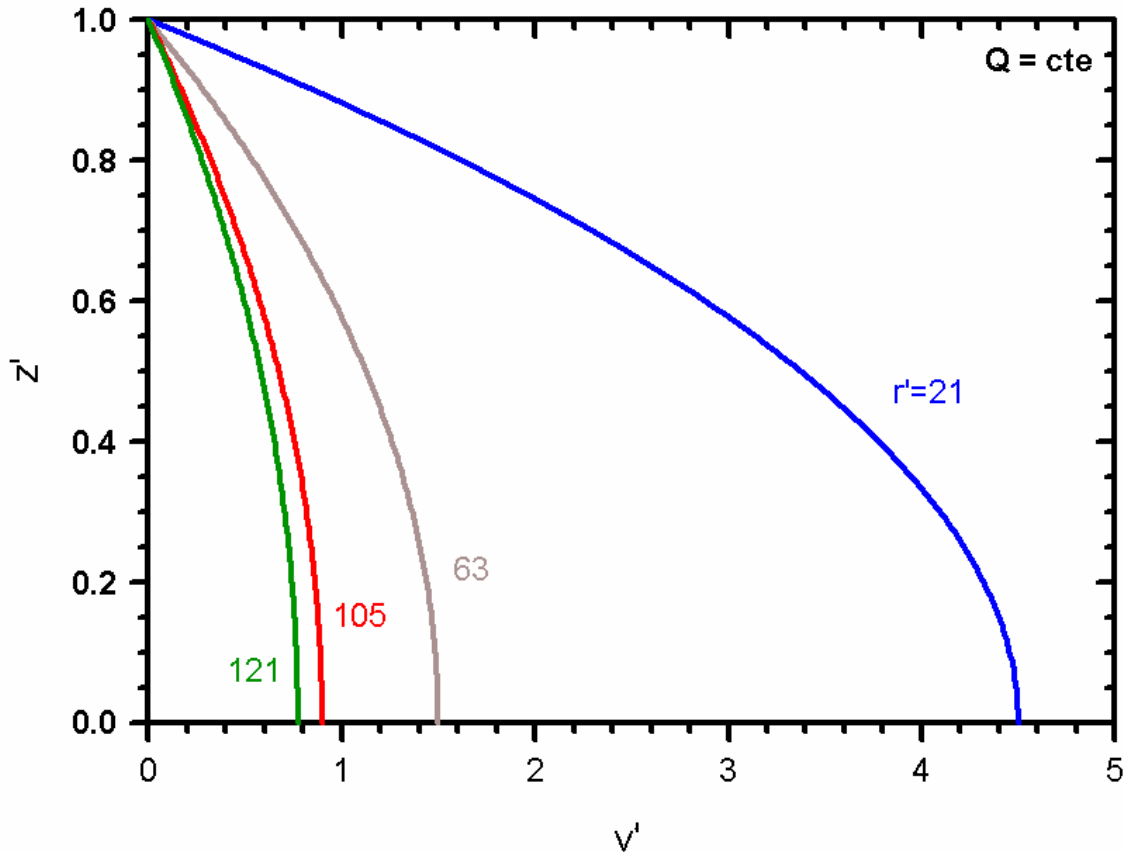


Figura 6.3. Ancho adimensional del molde, z' , en función de la velocidad adimensional, v' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas.

Ya que tenemos caracterizado el movimiento del fluido en el molde, proseguimos al análisis de lo que pasa con la reacción a medida que el molde se llena. Para esto, se graficaron las distribuciones de concentración (con la que puede calcularse fácilmente la conversión) en el molde. La figura 6.4 muestra la distribución de conversión en el molde para el proceso a flujo volumétrico constante. En las abscisas se tiene a la posición radial adimensional y en las ordenadas a la anchura adimensional del molde, de manera que vemos un corte transversal del molde. Las curvas que se muestran son isocoras caracterizadas por cierto avance de reacción una vez que el molde se ha llenado con el fluido. El proceso es transitorio. Este hecho se observa en

estas distribuciones (las líneas sólidas en particular dadas por un número de Damköhler calculado con datos típicos de MIRQ (Macosko, 1989) para la reacción de polimerización en cuestión) al notar que la curva para un 10% de conversión de monómero en polímero está cerca de la entrada del molde y las de conversión más avanzada (que corresponde al fluido que lleva más tiempo en el molde y que por tanto ha tenido más oportunidad de reaccionar) están más adentro. Ahora, referente a lo que sucede a lo largo de la anchura del molde, se observa que las curvas que representan conversiones mayores se aproximan asintóticamente a la pared del molde. Esto tiene un sentido muy valioso, ya que indica que cerca de las paredes habrá polímero con mayor grado de polimerización que en la parte central del sistema, lo que puede inducir una separación de fase –cuestión que no se toma en cuenta en esta etapa del modelado de la MIRQ por simplicidad- y que convierte el problema a uno con frontera móvil y bifásico. Este grado de polimerización mayor cerca de la pared del molde ocurre porque ahí la velocidad del material es menor que la del fluido que se encuentra en el centro del molde, dando oportunidad al sistema para reaccionar más ya que el líquido tarda más tiempo en avanzar hacia el extremo del sistema. En el extremo para el cual el fluido se encuentra en contacto con la pared del molde se tiene, por la condición de frontera, que éste se queda adherido a la superficie y por lo tanto tiene todo el tiempo que dura el proceso de llenado para reaccionar, concluyendo así que el material pegado a la superficie es polímero puro. Los razonamientos anteriores son importantes porque, como se ha descrito en la introducción, estas distribuciones de concentración/conversión son la condición inicial del siguiente paso en el proceso completo que es el de curado.

Con respecto a las curvas punteadas en la figura 6.4 se tiene que se tratan de un sistema con un número de Damköhler menor que el considerado en las curvas sólidas (figura de la izquierda), hecho que se ve reflejado en que las curvas para cada

conversión ($f = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$) se recorren hacia adentro del molde (líneas punteadas), lo que implica que, al ser la reacción más lenta, le toma más tiempo al sistema alcanzar el avance de reacción en cuestión. Ahora si el Da es mayor que el correspondiente a las líneas continuas (figura de la derecha), se observa que las curvas de conversión constante se recorren hacia la entrada del molde (líneas punteadas), cuestión que indica el aumento en la rapidez de reacción.

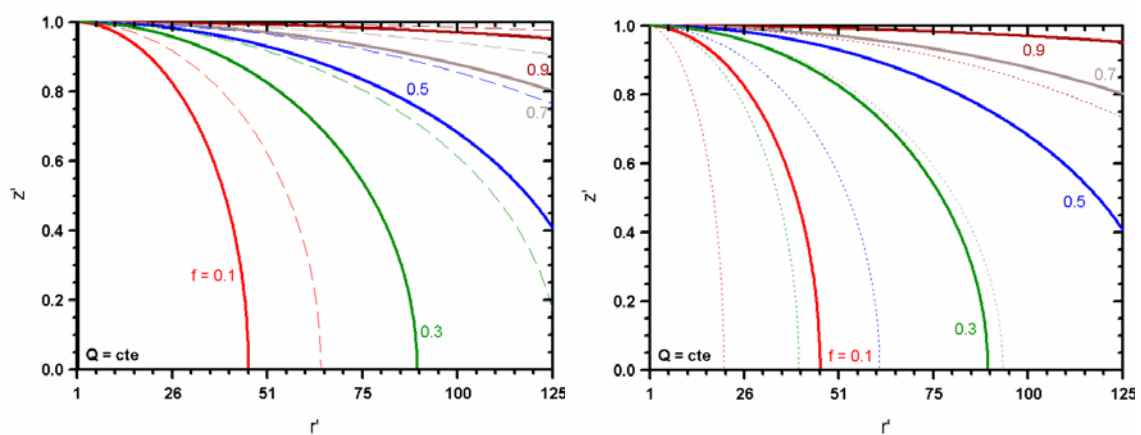


Figura 6.4. Curvas de conversión en el molde - ancho adimensional, z' , del molde en función del radio adimensional, r' - flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Líneas continuas - $Da = 1 \times 10^{-2}$; líneas punteadas: a) $Da = 5 \times 10^{-2}$; b) $Da = 5 \times 10^{-3}$.

Al ser el MIRQ un proceso que se aplica en reacciones de polimerización por pasos - en particular reacciones de producción de poliuretanos y poliureas (Macosko, 1989) - es fácil obtener la distribución de pesos moleculares del polímero a través de la conversión que se tiene (Macosko, 1989; Odian, 2004). Para el caso de la producción de un polímero lineal mediante una polimerización por pasos se sabe que se cumplen las siguientes relaciones para los grados de polimerización promedio en número (X_n) y promedio en peso (X_w), respectivamente (Macosko, 1989; Odian, 2004):

$$X_n = \frac{1}{1-f} \quad (6-1)$$

$$X_w = \frac{1+f}{1-f} \quad (6-2)$$

Al aplicar estos cálculos sencillos a las curvas en la figura 6.4, se obtienen las curvas para los grados de polimerización mostradas en la figura 6.5. Como es característico de las polimerizaciones por pasos, sólo se obtienen pesos moleculares altos a conversiones elevadas. Podemos ver que para un 90% de conversión, los grados de polimerización promedio en número y promedio en peso sólo son 10 y 19, respectivamente. Este cambio químico también provoca que las propiedades físicas del fluido cambien, y como es natural, en particular la viscosidad aumentará con la conversión del monómero a polímero y puede ser que las características elásticas de los polímeros también se manifiesten con el avance de la reacción.

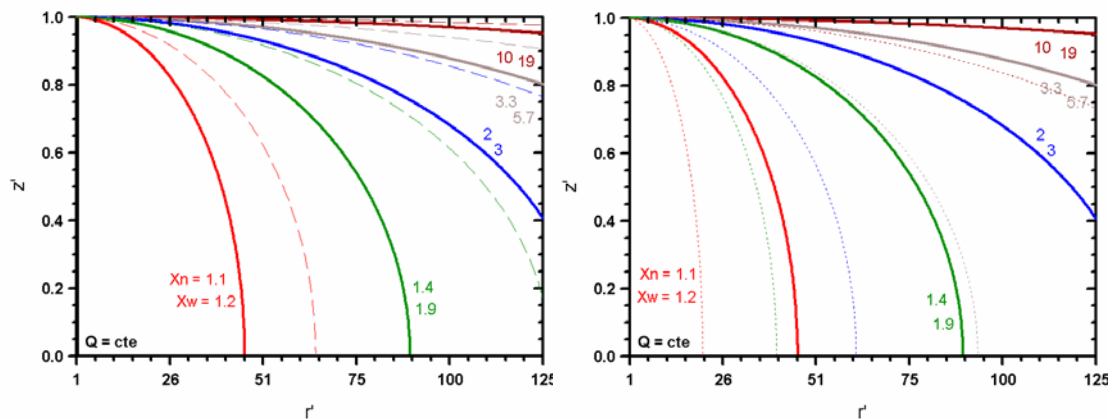


Figura 6.5. Curvas de grados de polimerización (pesos moleculares) en el molde - ancho adimensional, z' , del molde en función del radio adimensional, r' - flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Líneas continuas - $Da = 1 \times 10^{-2}$; líneas punteadas: a) $Da = 5 \times 10^{-2}$; b) $Da = 5 \times 10^{-3}$.

Los grados de polimerización calculados en este trabajo son pequeños porque se ha hecho el análisis para un material que produce un polímero lineal, pero en aplicaciones industriales se usan materias primas que producen polímeros entrecruzados que generan redes de polímeros que llegan a tener viscosidades muy altas durante su producción antes de obtener sus características de termofijo (Narvachian et al., 2005). Estas características de los sistemas de reacción nos hacen pensar que también se pueden manifestar, en algún momento de su procesado reactivo, efectos elásticos importantes.

Este último punto también está ligado con la rapidez con la que la reacción se lleva a cabo. Puede pasar que el sistema reactivo sea tan rápido que llegue a conversiones elevadas durante el proceso de llenado – que generalmente dura de 2 – 4 segundos – y que además el tiempo característico de reacción sea parecido al tiempo característico del fluido mediante el cual se manifiestan los efectos elásticos. En esa situación se podrían apreciar efectos de la elasticidad del material en la reacción que se lleva a cabo durante el proceso, aunado a lo que se ha comentado acerca de sistemas de polimerización más complejos. Como podemos ver, son muchos los eventos que pueden ocurrir en el proceso y que pueden tener consecuencias en las propiedades finales de los materiales que se produzcan a través de la MIRQ.

Ahora se analizar el efecto del parámetro n de la ley de la potencia en el proceso. Es bien sabido que este parámetro indica cómo el esfuerzo y la rapidez de deformación se relacionan para un fluido no newtoniano inelástico que presenta comportamiento pseudoplástico en un flujo estacionario (adelgazamiento al corte, $n < 1$) y dilatante ($n > 1$) (Barnes et al., 1989). Se sabe que estos efectos tienen que ver con la conformación de las cadenas poliméricas y que ésta está ligada con la estructura molecular del fluido (Barnes et al., 1989). Así, puede servir como indicativo de la estructura que adquiere un fluido por la acción de algún mecanismo de transporte. En este trabajo se estudia la relación con la reacción química y el proceso de llenado. En la figura 6.6 se muestra el efecto que tiene el cambio del exponente de la ley de potencia en la evolución de la presión de alimentación a lo largo del llenado del molde para la operación a flujo volumétrico constante. La línea roja corresponde al aumento de la presión para un el proceso de llenado de un fluido newtoniano ($n = 1$) mientras que la azul y la verde corresponden a aumentar y disminuir en 10% el valor del parámetro en cuestión. Se puede observar que el cambio en el valor de n no modifica la forma de las curvas: la

presión aumenta rápidamente al inicio del proceso y la razón a la que crece con respecto al tiempo disminuye conforme se llena la cavidad, adquiriendo un cierto valor según el valor del índice de la ley de la potencia. El efecto importante que se observa al cambiar este parámetro es que la presión de alimentación aumenta o disminuye con respecto a la predicción newtoniana para n mayor o menor, respectivamente. Estas manifestaciones son lógicas pues al aumentar el índice se caracteriza a un fluido dilatante, que necesitará más presión para ser introducido en el molde con el mismo flujo volumétrico, mientras que si tenemos un fluido que presenta adelgazamiento al corte la presión necesaria para este tipo de operación será menor. Además, el cambio observado es más notorio cuando el fluido presenta comportamiento dilatante que cuando es presenta adelgazamiento al corte.

Las ecuaciones constitutivas se usan para determinar la forma en que se relacionan los esfuerzos y las rapidezces de deformación en fluidos y su forma pretende explicar, en el mejor de los casos, cómo un fluido responde a las fuerzas tomando en cuenta su estructura. En el caso de la ley de potencia, el exponente n se determina mediante un ajuste de datos experimentales, y sirve para caracterizar a los fluidos como adelgazantes al corte o espesantes. Siguiendo esta idea, si tuviéramos datos experimentales de la viscosidad del fluido en el MIRQ en función del avance de reacción podríamos asociar los cambios de la viscosidad debidos a la reacción química. En principio, como la viscosidad aumenta con el avance de reacción, el valor de exponente debería ser mayor a 1 ya que el proceso provoca que el monómero se convierta en polímero que tiene una viscosidad mayor y confiere a la mezcla un aumento en la viscosidad. Así, el aumento en el exponente puede ser una forma indirecta de evaluar los efectos de la reacción en la viscosidad del fluido, sin necesidad

de expresar una ecuación más para el comportamiento de la viscosidad con el avance de reacción.

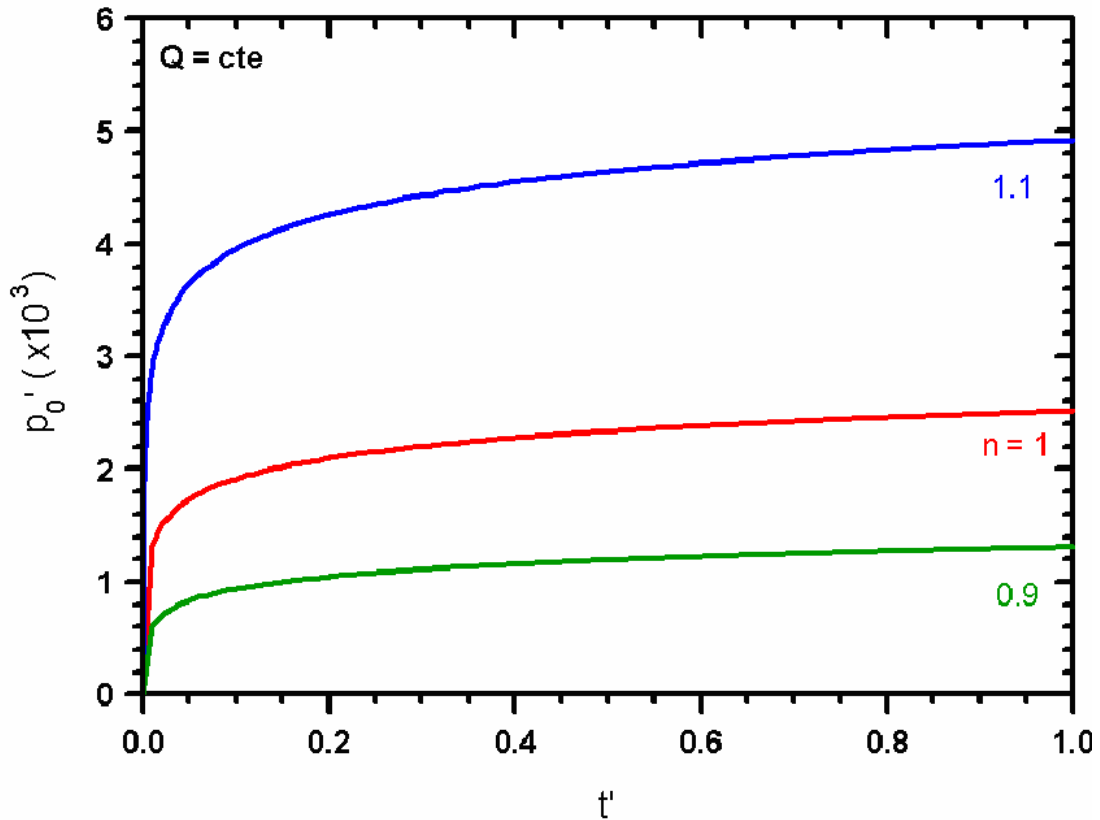


Figura 6.6. Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n .

Ahora, en la figura 6.7 se muestra el efecto de la viscoelasticidad del fluido con el aumento de la presión de alimentación como función del tiempo de llenado. Vemos las mismas tendencias que en la figura 6.1: el aumento de la viscoelasticidad del fluido aumenta la presión de operación.

Como se ha visto en este trabajo, el cociente $\frac{\alpha_1}{\eta}$ genera una escala característica de tiempo y es el tiempo característico del material, λ (Larson, 1992). Éste debe interpretarse como una propiedad particular del fluido que expresa su viscoelasticidad en términos de la relación de los esfuerzos característicos normales respecto a los cortantes para este estudio. Experimentalmente, proviene de pruebas en

flujos oscilatorios y de viscoelasticidad lineal (Macosko, 1994; Barnes et al., 1989). En específico se sabe que si aumenta el tiempo característico, las propiedades viscoelásticas del fluido se manifiestan más (Barnes et al., 1989; Bird et al., 1987).

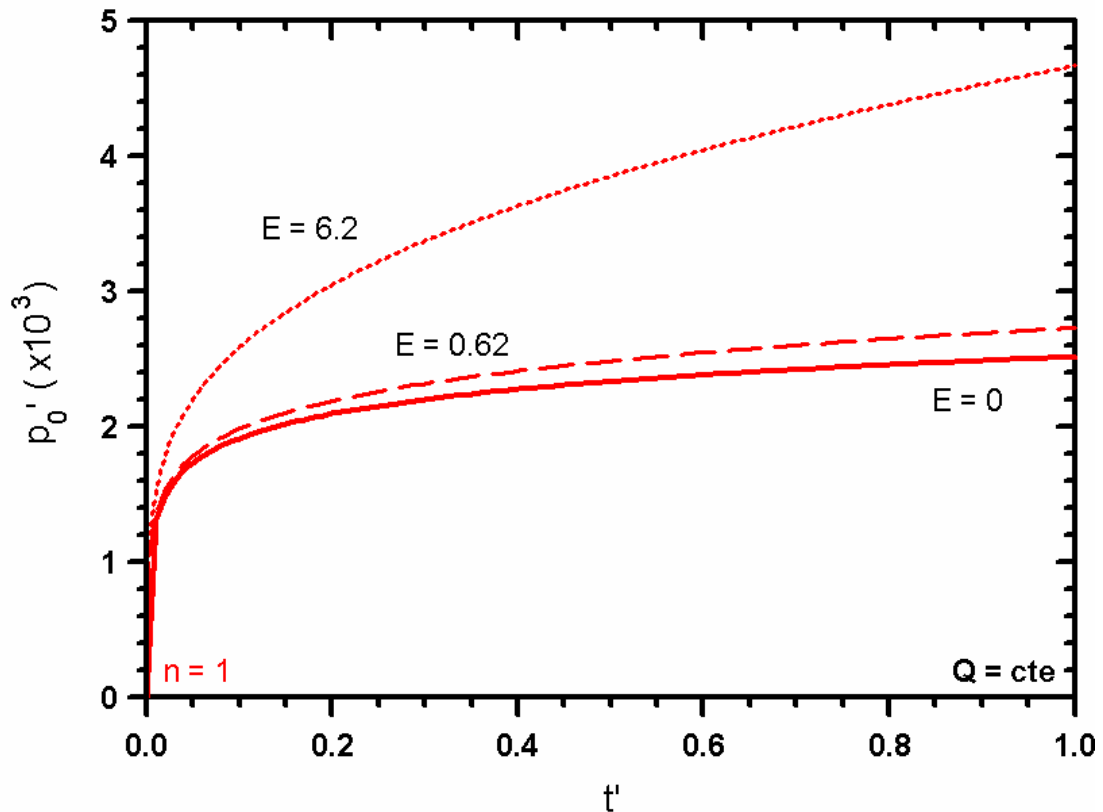


Figura 6.7. Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de λ en E .

En la figura 6.8 se muestra el efecto combinado de la elasticidad del fluido y el exponente de la ley de potencia. Se puede notar que las influencias descritas para los dos parámetros se mantienen aunque al verlas combinadas en un mismo fluido se concluyen algunos hechos interesantes. Para empezar, se debe observar que para un fluido que muestra comportamiento adelgazante al corte (curvas verdes), el aumento de la presión debido a la elasticidad de fluido sobrepasa la curva de presión para el fluido newtoniano (curva continua roja) desde el primer cuarto del proceso. Este comportamiento permite ver que para el MIRQ, en el cual tienen lugar muchas

manifestaciones diferentes de la naturaleza de los procesos que se verifican en él (transferencia de cantidad de movimiento con fluidos no newtoniano, reacción química y transferencia de energía – sin considerarse este último mecanismo de transporte en el presente trabajo), puede ser muy complejo en su interpretación. Una manifestación muy clara de lo anterior es lo observado con la presión de alimentación, ya que puede presentarse alguna situación en la operación en la cual las características del fluido puedan ser reproducidas con las ecuaciones constitutivas diferentes, mientras que la verdadera explicación sea un acoplamiento de diversos factores presentes, como pueden ser características más complejas de los fluidos: dependencia de la viscosidad con el corte, reacción y surgimiento de elasticidad por la producción de polímero. Así, las técnicas de análisis asintótico, como la usada en este trabajo, permiten hacer el análisis y en el mejor de los casos, el aislamiento de las características presentes en el proceso y su efecto en la descripción del mismo (Leal, 1992; Krantz, 2007).

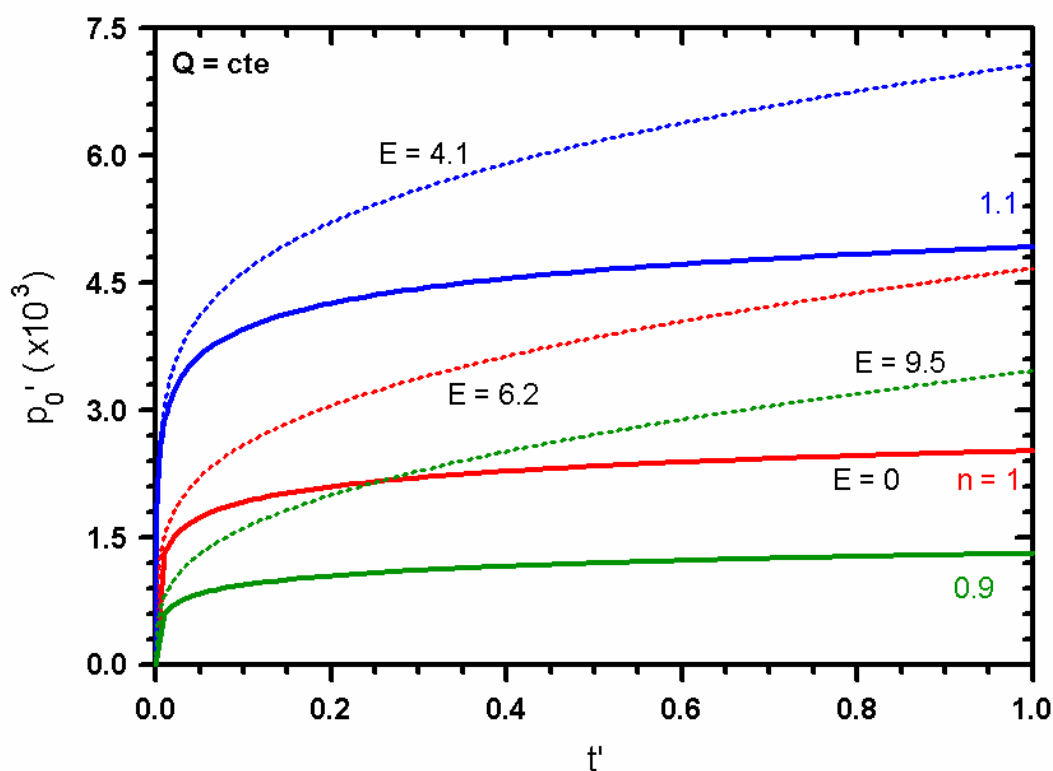


Figura 6.8. Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de λ y n en E .

En la figura 6.9 se muestran algunos perfiles de velocidad para el proceso de llenado con un fluido que presenta comportamiento tipo ley de la potencia. Se siguen observando las propiedades esenciales de la velocidad en el molde y que han sido explicados en párrafos anteriores. Como se trata de la operación a flujo volumétrico constante, se observa que los perfiles para fluidos con n diferente no se desplazan del perfil para el newtoniano y solo cambian su forma debido al valor que toma n .

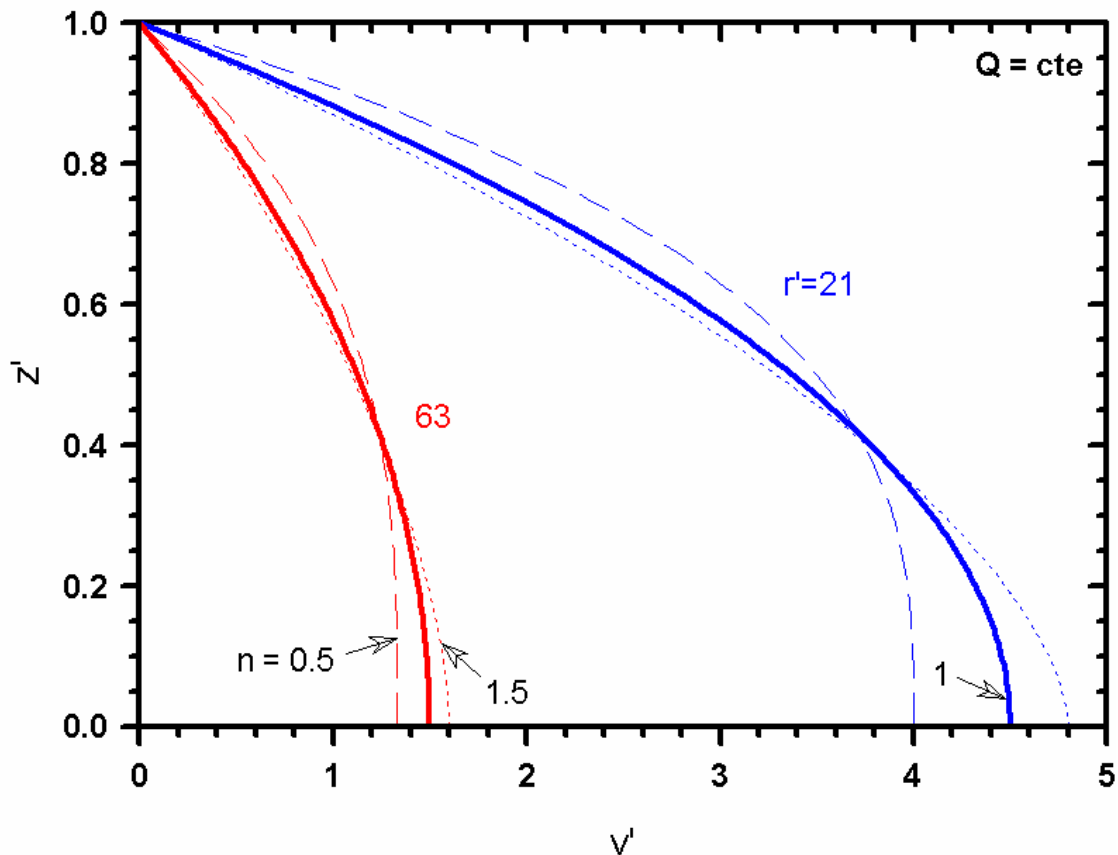


Figura 6.9. Distribución adimensional de velocidad en el molde, v' – anchura adimensional, z' , en función de la velocidad adimensional – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n .

En la figura 6.10, el esquema del lado izquierdo muestra el efecto del exponente de la ley de la potencia en la reacción. Debido a lo visto en la figura anterior para el campo de velocidades que viene del tipo de operación que nos ocupa, la influencia de las características del fluido conforme a la ley de la potencia es prácticamente nula aunque consistente, pues para un fluido con $n > 1$ (dilatante) las curvas de conversión constante

se recorren hacia la entrada del molde y para $n < 1$ (adelgazante al corte) estas curvas se recorren hacia el extremo final del molde. En el esquema del lado derecho se muestran estas mismas distribuciones para los grados de polimerización promedio en peso y en número, que se obtienen al aplicar las ecuaciones 6-1 y 6-2 respectivamente.

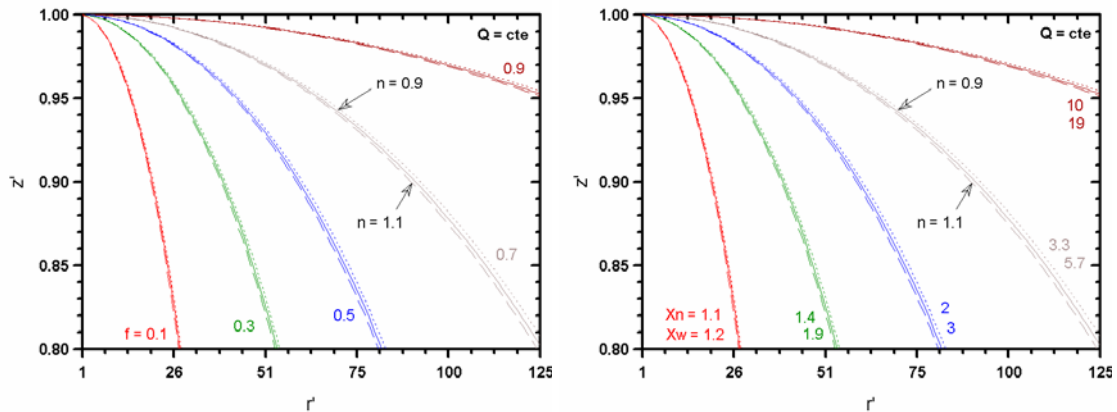


Figura 6.10. Curvas de conversión y de grados de polimerización en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio del molde, r' , – flujo volumétrico constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n , $Da = 1 \times 10^{-2}$.

De los hechos y análisis expresados en los párrafos anteriores, se puede aseverar que cuando se tiene la operación de una máquina de inyección a flujo volumétrico constante el efecto más significativo de la elasticidad en el proceso será el aumento de la presión de alimentación, lo que provocará, en general, que los costos de operación sean mayores, ya que aumentará la potencia de la bomba que se necesite para hacer que la mezcla reactiva entre con el mismo flujo volumétrico en el molde.

Presión constante.

Una forma de operación posible para una máquina de inyección, aunque no muy utilizada de forma práctica (Middleman, 1977; Macosko, 1989), es con un gradiente de presión constante. A nivel básico hay ensayos, tanto matemáticos como numéricos, en donde se estudian los flujos de fluidos complejos controlados ya sea por el flujo volumétrico (flujo volumétrico constante) o por el gradiente de presión (gradiente de presión constante). La finalidad de estos experimentos es estudiar las respuestas de los fluidos ante estos tipos de operación y entender la forma en la que se manifiesta la naturaleza de estos materiales en las características de los flujos. Un ejemplo son los flujos a través de contracciones (Walters y Webster, 2003) que se presentan comúnmente en operaciones industriales. En este trabajo, como en algunos otros hechos para procesos completamente diferentes (Walters y Webster, 2003), se ha encontrado que el simple hecho de cambiar la forma de operación puede cambiar las características del proceso y, como consecuencia final, las características del producto terminado. En particular para el MIRQ, cuando se opera la máquina a presión constante se observa que las distribuciones de velocidad y por consiguiente de concentración (lo mismo se espera con la temperatura) cambian debido a que la viscoelasticidad del fluido (tratado en este trabajo usando la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden) se manifiesta en los componentes normales del tensor de esfuerzos. Recordemos que para la operación a flujo volumétrico constante se observa que la viscoelasticidad tiene efecto sólo en el comportamiento de la presión de alimentación respecto al tiempo y que aumenta conforme la elasticidad de fluido es mayor (cuando aumentan el We o E para un fluido con viscosidad variable tipo ley de la potencia). A continuación se detallan los resultados del análisis a presión constante.

La técnica matemática de solución que se utilizó en este trabajo (la simplificación del problema mediante el análisis dimensional, el análisis de orden de magnitud y la solución aproximada del problema) nos permitió caracterizar el análisis de las dos formas de operación. Para el proceso a flujo volumétrico constante se obtuvieron ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias que se puede resolver con las técnicas analíticas apropiadas para el tipo de problema de CI/CF. Para presión constante nos encontramos con que las ecuaciones diferenciales para la evolución del flujo volumétrico y la posición del frente son no lineales y no se pueden resolver analíticamente. Se deben emplear técnicas numéricas para resolverlas. Las expresiones diferenciales para la posición del frente y el flujo volumétrico son:

$$3R^{*'} \ln\left(\frac{HR^{*'}}{R_r}\right) \frac{dR^{*'}}{dt'} + 7WeR^{*'} = p_0' - 7We \frac{R_r}{H} \quad (6-3)$$

$$Q' = \frac{4\pi}{3} \frac{p_0' - 7We \left(R^{*'} - \frac{R_r}{H}\right)}{\ln\left(\frac{HR^{*'}}{R_r}\right)} \quad (6-4)$$

Como se puede notar, la ecuación diferencial 6-3, para la posición del frente de fluido, es no lineal y el flujo volumétrico depende del avance del fluido en el molde. Aunque la solución numérica de estas ecuaciones no se llevó a cabo en este trabajo, sí se puede obtener información cualitativa de estas ecuaciones:

- El efecto de los términos elásticos es frenar el flujo del fluido y, por lo tanto, el frente. Hay un límite para que el fluido se mueva dentro de la cavidad y como consecuencia extrema, si la presión que se aplica no es suficiente para vencer a las fuerzas viscoelásticas, el molde se taponeará.
- A medida que el frente avanza, la rapidez con que el movimiento se manifiesta disminuye (la velocidad del fluido en el molde disminuye), como es de esperarse por la geometría.

Para hacer un análisis mediante gráficos, se hizo el cálculo de la variable de separación con la ecuación de la presión y se impuso la condición de presión constante (de manera análoga a lo hecho para el proceso a flujo volumétrico constante) y se obtuvieron los resultados del Apéndice D y que se muestran gráficamente a continuación.

En la figura 6.11 se muestran algunas distribuciones de velocidad para un fluido viscoelástico en el cual las dos propiedades materiales (la viscosidad y la elasticidad) son constantes. En primera instancia se observa que la velocidad disminuye a medida que el fluido avanza en el molde, cuestión que es lógica y ya se ha explicado en líneas anteriores. Las líneas continuas corresponden a un fluido newtoniano. En este gráfico vemos la primera manifestación de la elasticidad en condiciones de operación a gradiente de presión constante: la elasticidad frena al fluido en el molde. Se observa que para un número de Weissenberg tan pequeño como 0.1 ya hay una diferencia importante con respecto a la evolución newtoniana y, para un We un orden de magnitud mayor se observa un cambio muy notable.

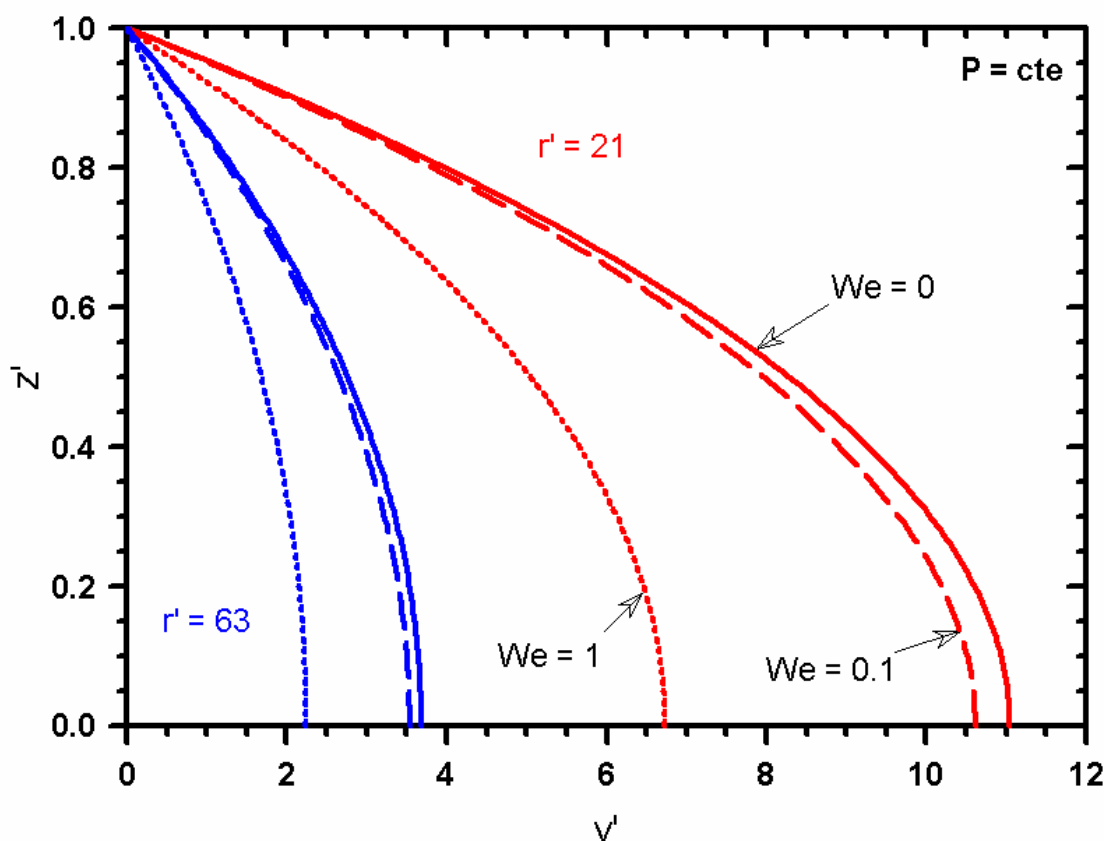


Figura 6.11. Distribución adimensional de velocidad en el molde – anchura adimensional, z' , en función de la velocidad adimensional, v' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. $n = 1$, efecto de We .

En la figura 6.12 se muestran las distribuciones de conversión (concentración del reactivo) a medida que la mezcla reactiva entra en el molde. Las líneas continuas son la predicción del modelo para un número de Damköhler que proviene de datos experimentales típicos del MIRQ (Macosko, 1989). Se pueden observar los efectos del cambio del Da en la evolución del proceso, en particular debemos notar que– al igual que para el proceso a flujo volumétrico constante – este número adimensional tiene gran influencia en la morfología del material una vez que el molde se encuentra lleno. Se observa que con números de Damköhler mayores al que se calculó de calores típicos las curvas de conversión constante se recorren hacia la entrada del molde y viceversa. Aplicando las ecuaciones 6-1 y 6-2 se obtienen las curvas de grados de polimerización

promedio en número y promedio en peso y, como es de esperarse, el modelo predice que siguen la misma tendencia que las de avance de reacción.

No se debe olvidar que el Da es función también de las temperatura y presión, de manera que su comportamiento e influencia en el proceso serán mucho más complejos que lo que se observa en las figuras a las que se hace referencia.

Se debe estar conciente que el proceso MIRQ comprende otras operaciones además del llenado del molde; la etapa que sigue inmediatamente después del llenado es el curado, de manera que las distribuciones finales del llenado serán las iniciales del curado. Así que es de gran importancia conocerlas pues dan pauta para que se lleve a cabo un proceso correcto de curado en el sentido de tener el producto final con las características para el uso al que se tiene destinado.

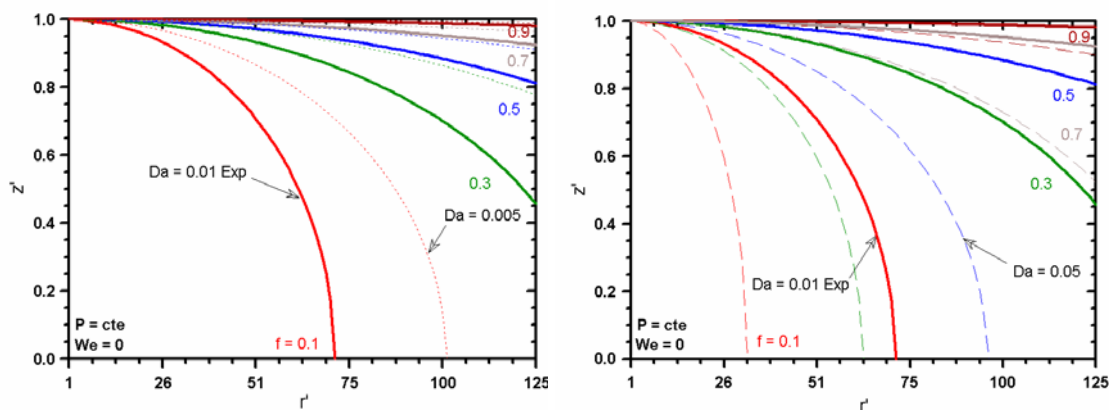


Figura 6.12. Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio adimensional del molde, r' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de Da .

En la figura 6.13 se muestran las distribuciones de conversión (concentración) en la cavidad para algunos grados de elasticidad de la mezcla reactiva. Al observar la tabla de resultados en el Apéndice D se puede notar que en las expresiones para estas distribuciones aparecen el Da y el We , de manera que estos dos grupos adimensionales afectarán la predicción del modelo acerca de las características del proceso y las propiedades de los materiales obtenidos. En particular hacemos una composición de los

dos grupos adimensionales que es $DaWe = kC_{A0}\lambda = \frac{\lambda}{t_R}$. Se puede notar que esta

relación de grupos adimensionales nos proporciona directamente la comparación del tiempo característico del material y el tiempo característico de reacción. Estos resultados son de suma importancia porque manifiestan la interrelación que existe entre la viscoelasticidad y la reacción química que ocurre en el proceso: si el producto de los números adimensionales aumenta puede ser porque el tiempo característico del material aumenta o porque la reacción es más rápida (ya sea porque su constante cinética es mayor debido a efectos energéticos o por la concentración de los reactivos). Si la reacción se hace más rápida, su tiempo característico se hace pequeño y aumenta el producto $DaWe$. En la figura 6.13 se puede observar el efecto de este grupo adimensional. Las líneas continuas representan al sistema reactivo sin elasticidad, de manera que $We = 0$; el valor del Da para estas líneas es el dado por los parámetros característicos del MIRQ (en específico, 10^{-2}). Si la viscoelasticidad del fluido se manifiesta en el proceso, el producto $DaWe$ será diferente de cero. Las líneas discontinuas ejemplifican la predicción del modelo bajo estas condiciones: se observa que para valores muy pequeños del nuevo grupo adimensional (en particular $DaWe=0.001$) ya se manifiestan los efectos viscoelásticos junto con los de reacción de manera importante. Como lo predice el análisis de este nuevo parámetro, cuando su valor aumenta, las curvas se desplazan hacia la alimentación del molde ya que, si el aumento se debe a la elasticidad del fluido, la mezcla reactiva se ve detenida por esta propiedad y el material tiene más tiempo para reaccionar dentro del molde; ahora, si el aumento en el parámetro se debe a que la reacción es más rápida, el desplazamiento de las curvas se debe a que la reacción ocurre en menor tiempo y como consecuencia se alcanzan ciertas conversiones en posiciones más cercanas a la alimentación del molde en comparación con el material inelástico. Este análisis es completamente análogo con

respecto a los grados de polimerización (aplicando las ecuaciones 6-1 y 6-2), así tendremos grados de polimerización mayores a medida que la viscoelasticidad de la mezcla se manifiesta – haciendo que su flujo sea más lento a través del molde – o la reacción es más rápida.

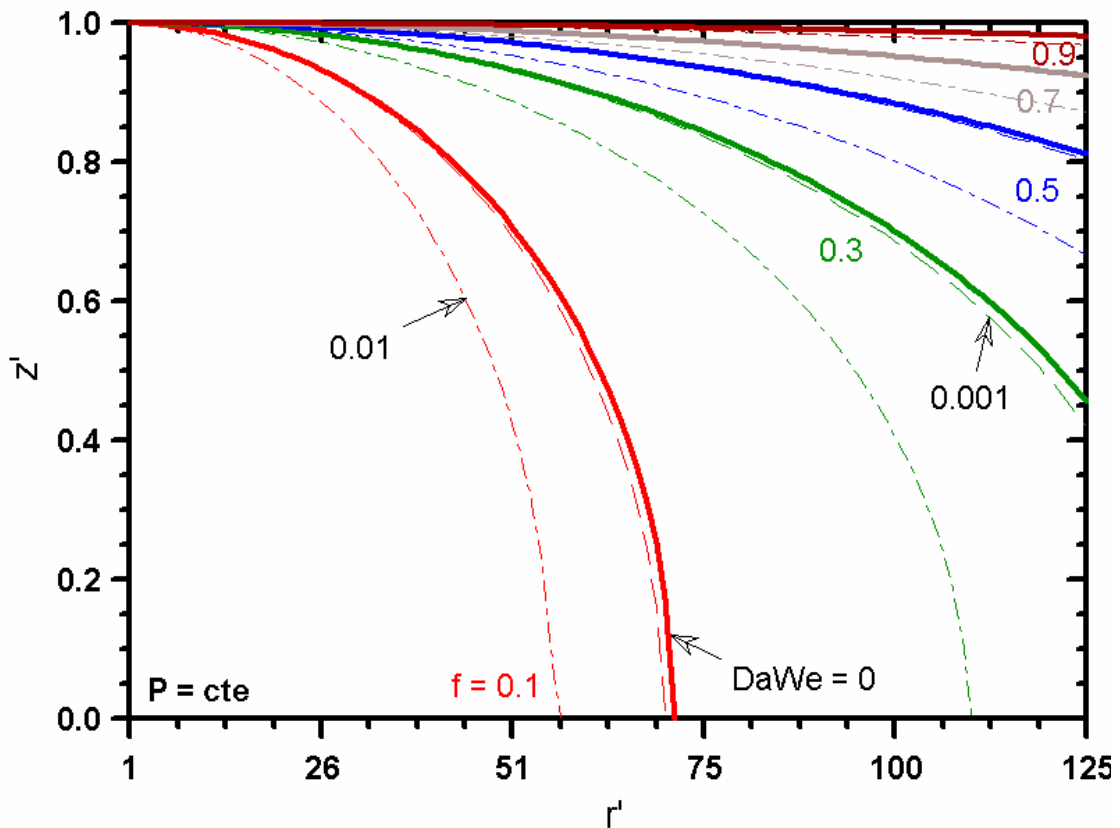


Figura 6.13. Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio adimensional del molde, r' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de We y $DaWe$.

Los resultados descritos en los párrafos anteriores y mostrados en la Figura 6.13 son de los más importantes de este trabajo, ya que se ha encontrado una relación específica entre la reacción de polimerización y la viscoelasticidad que puede manifestar el material que llena el molde. Además de cambiar las características morfológicas del producto que se obtiene, la elasticidad puede ser un indicativo para otros fenómenos observados en el proceso de MIRQ como son la separación de fases (Macosko, 1989). Existen experimentos que miden las características reológicas de

ciertos sistemas de polimerización con el fin de caracterizar la cinética de reacción (Narvachian et al., 2005). En estos experimentos se pueden observar cambios súbitos en la viscosidad de la mezcla, que se atribuyen a la separación de fases y el entrecruzamiento de las moléculas de polímero a conversiones de intermedias hasta avanzadas de sistemas reactivos por pasos. Creemos que estos sistemas también deben manifestar, en la misma tónica, características elásticas debido al proceso de reacción y ulterior entrecruzamiento. No hay evidencia experimental de este hecho, quizá porque no se han hecho los experimentos pertinentes para la determinación de las propiedades elásticas de mezclas con diversos grados de polimerización (Biesenberger y Gogos, 1980)

Una vez más se ve que pueden existir fenómenos observados en el MIRQ que pueden ser explicados mediante modelos que reproducen las características del proceso observadas experimentalmente pero que pueden ser producto de otras manifestaciones de los materiales que están acopladas debido al mismo proceso.

Ahora se evalúa el efecto de la viscosidad variable en la forma de ley de la potencia y elasticidad variable. En la figura 6.14 se muestran algunas distribuciones de velocidad a dos posiciones radiales en el molde. Sigue la consistencia de los resultados en el sentido de tener velocidades menores a medida que el fluido avanza en el molde. Las líneas continuas son la referencia constituida por un fluido con viscosidad y elasticidad constantes. Las líneas punteadas son predicciones del modelo para un fluido con viscosidad variable que tiene valores diferentes del exponente de ley de la potencia, n . Para este caso, la adimensionalización de las ecuaciones de balance – en particular de balance de cantidad de movimiento – generaron un grupo adimensional que relaciona las fuerzas elásticas características con las fuerzas viscosas características tipo ley de la

potencia: $E = \frac{\alpha_1 \left(\frac{\bar{v}_r}{H} \right)^2}{K \left(\frac{\bar{v}_r}{H} \right)^n}$ (Para ver los detalles, ir al Apéndice C). En particular se debe

notar que este grupo adimensional se reduce a el We cuando $n = 1$. En principio, este grupo adimensional es mayor a medida que el primer coeficiente de esfuerzos normales aumenta, dando cuenta de las características elásticas. A lo largo de este trabajo hemos visto que el aumento en el exponente de la ley de potencia tiene el mismo efecto que el aumento en la viscoelasticidad del fluido: operando a flujo volumétrico constante, la presión aumenta; y a presión constante, las distribuciones de velocidad, y por consiguiente de concentración (conversión y grados de polimerización), se ven desplazados hacia la entrada del molde. Ocurre de forma inversa si el exponente es menor de 1. Así, esperaríamos que el comportamiento con respecto a este parámetro fuera el mismo cuando se tiene un fluido que manifiesta viscoelasticidad y cambio en el exponente (es decir, que presenta el comportamiento de los fluidos poliméricos en general), y así es. Pero se observa una inconsistencia en el valor del grupo adimensional E , pues cuando $n > 1$ se tiene la predicción que se espera: el movimiento del fluido se ve detenido por la viscoelasticidad pero el valor de E es menor, lo que manifestaría que la elasticidad del fluido es menor; y cuando $n < 1$, el fluido avanza más rápido que con respecto al fluido con propiedades constantes, como se espera, aunque el valor de W es

mayor respecto al del caso cuando $n > 1$. Al observar la expresión de $E = \frac{\alpha_1 \left(\frac{\bar{v}_r}{H} \right)^2}{K \left(\frac{\bar{v}_r}{H} \right)^n}$,

podemos ver que el parámetro n se encuentra como potencia del denominador, de manera que cuando crece respecto a la unidad hace que todo el denominador disminuya

y que el grupo adimensional aumente, expresando ideas contradictorias. De igual forma, cuando n disminuye, el valor del denominador aumenta y hace que E sea pequeño. Así, se observa en la figura 6.14 que las curvas punteadas tiene un E menor que las curvas de guiones. Por lo tanto, podemos llegar a las mismas conclusiones hechas anteriormente: el aumento en el exponente de la ley de la potencia – que caracteriza a un material dilatante (en general un fluido que se estructura) – frena el movimiento del fluido en la cavidad mientras que la disminución de n – que denota un comportamiento de adelgazamiento al corte – provoca que el fluido avance con más rapidez al llenar el molde.

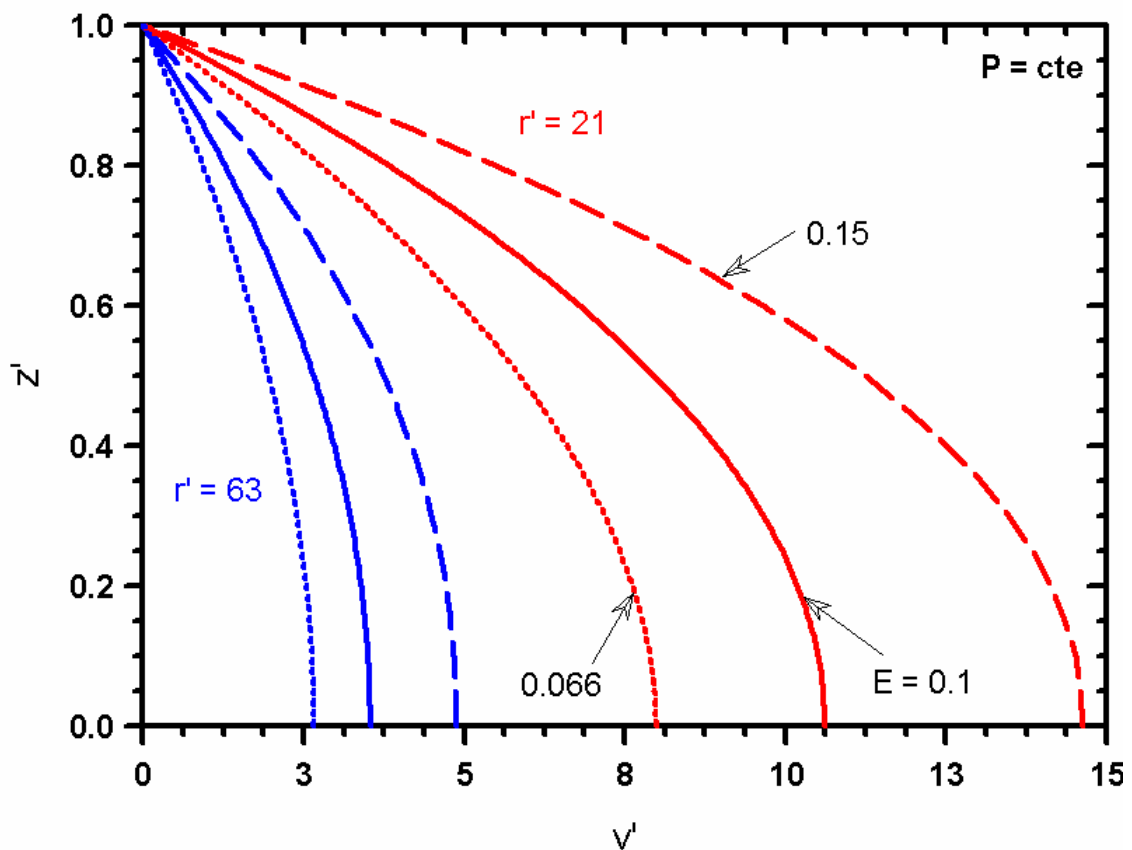


Figura 6.14. Distribución adimensional de velocidad en el molde – anchura adimensional, z' , en función de la velocidad adimensional, v' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de n en E .

En la figura 6.15 se muestran las distribuciones de conversión (concentración) para el mismo sistema discutido en los párrafos anteriores. La situación de

inconsistencia descrita en E , y por tanto en el grupo adimensional DaE , sigue vigente, aunque las predicciones del modelo son completamente correctas. En la figura de la izquierda tenemos un fluido viscoelástico para el cual $n < 1$, de manera que las líneas que lo describen (punteadas) se desplazan hacia el extremo final del molde. Esto se debe a que la viscosidad de la mezcla, al disminuir, permite que el material entre más rápido en la cavidad y que reaccione menos a lo largo del proceso de llenado. En la figura de la derecha observamos que las líneas que describen al fluido dilatante ($n > 1$) se desplazan hacia la entrada del molde. Aquí se ha encontrado una influencia más en el comportamiento del proceso con respecto a la reacción y las características del fluido: para $n > 1$, cuando el fluido manifiesta algún efecto de estructura y ésta impide en cierto grado el flujo del material, el cambio del exponente provoca que las curvas de concentración se desplacen hacia la parte inicial del molde, respecto al comportamiento para $n = 1$. Esto se debe a que, al moverse más lento el material en el molde, tiene tiempo de reaccionar. Como es evidente, esta parte del comportamiento es análogo a aquél cuando se manifiesta la viscoelasticidad, de manera que hasta pueden acoplarse y tener efectos más drásticos en la estructura del material al final del proceso. Si ocurre que $n < 1$, puede ser que este efecto de adelgazamiento al corte disminuya o hasta elimine el retraso y el desplazamiento que provocan las características elásticas del fluido.

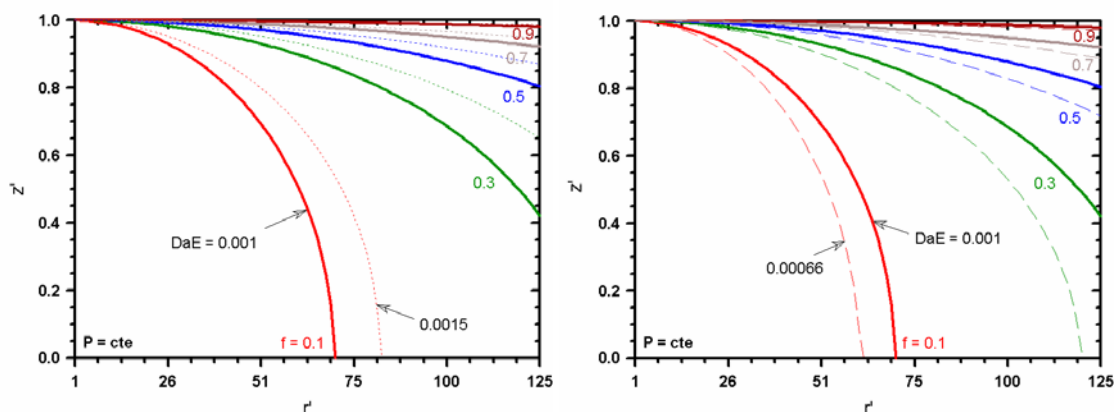


Figura 6.15. Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función del radio adimensional del molde, r' – gradiente de presión constante en coordenadas cilíndricas. Efecto de E y DaE .

Como ya se ha mostrado para análisis previos, se pueden obtener las distribuciones de pesos moleculares promedio en peso y promedio en número (aplicando las ecuaciones 6-1 y 6-2). El análisis hecho en líneas precedentes es completamente análogo para estas distribuciones.

Coordenadas rectangulares.

Uno de los primeros resultados relevantes del presente trabajo, y que se obtuvo previa resolución de los modelos resultantes de la técnica matemática aplicada, es que no se manifiestan las propiedades viscoelásticas en coordenadas rectangulares. Como uno de los objetivos principales de este trabajo es encontrar relaciones entre la viscoelasticidad del material que llena el molde y la reacción química que se lleva a cabo en el MIRQ, y con el contexto físico y matemático usado en el presente trabajo confirmamos que, como en muchos procesos de transporte (Bird et al., 2007), el cambio de geometría, que se refleja en el campo de velocidades considerado, hace que una característica natural del material se manifieste o no en un proceso en específico.

En las figuras siguientes se muestran sólo algunas de las distribuciones relevantes en el proceso de MIRQ para las condiciones de flujo volumétrico constante. Los resultados de la solución del modelo se encuentran en el Apéndice D.

En la figura 6.16 se muestra la evolución de la presión de alimentación en función del tiempo. Se puede observar que, a diferencia del sistema cilíndrico, esta evolución es lineal y que la predicción para un fluido tipo ley de la potencia aumenta respecto al comportamiento newtoniano. Vemos que el efecto de aumentar o disminuir el exponente de la ley de la potencia es el mismo que para las coordenadas cilíndricas: al aumentar n , aumenta la presión y viceversa. Este resultado es completamente lógico y refleja la respuesta del fluido al cambio de estructura por la fuerza que se le aplica al hacerlo entrar en el molde. Aunque también podría asociarse a la estructura que obtiene el fluido por la reacción de polimerización, como manera indirecta de caracterizar esa influencia en el flujo del fluido en la cavidad.

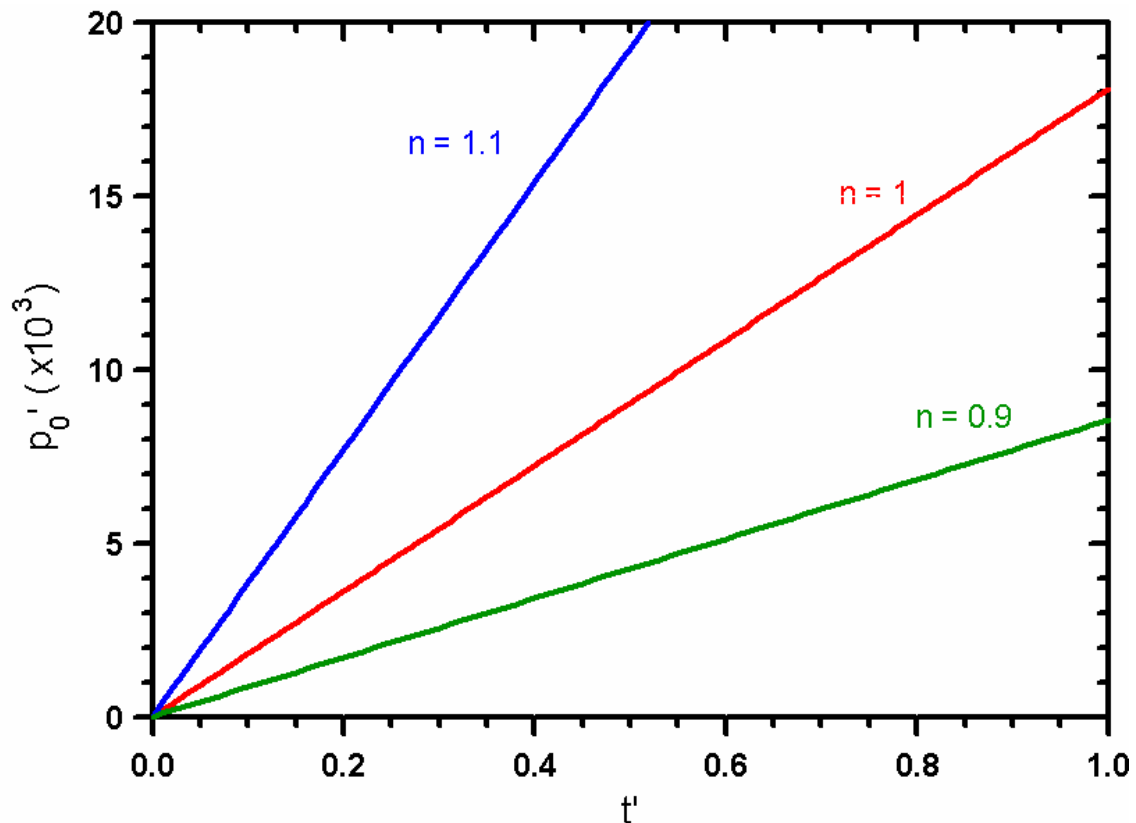


Figura 6.16. Presión adimensional, p_0' , en función del tiempo adimensional, t' – flujo volumétrico constante en coordenadas rectangulares.

En la figura 6.17 se muestra la distribución de concentración (o conversión) de monómero en el molde una vez que el fluido ha llenado el molde. Las líneas continuas caracterizan a un sistema reactivo con un Da dado por los parámetros característicos del MIRQ. Las líneas discontinuas representan a un sistema en el cual el número de Damköhler es un orden de magnitud mayor que aquél de las continuas. Se debe notar que las curvas se recorren hacia la entrada del molde, como es de esperarse para un sistema de reacción más rápido. Esta forma de las curvas ya ha sido obtenida en otros ejercicios de modelado del MIRQ (Domine y Gogos, 1980), de manera que esta similitud acredita el buen planteamiento y desempeño del modelo, a pesar de ser aproximado. Si contrastamos la desviación que ocurre en este sistema con respecto a las coordenadas cilíndricas, vemos que el efecto del Da en la predicción de los modelos es mucho más significativo. Por estas manifestaciones, podemos esperar que los efectos de

separación de fases y el flujo bifásico se observe con mayor influencia en las operaciones de MIRQ en coordenadas rectangulares.

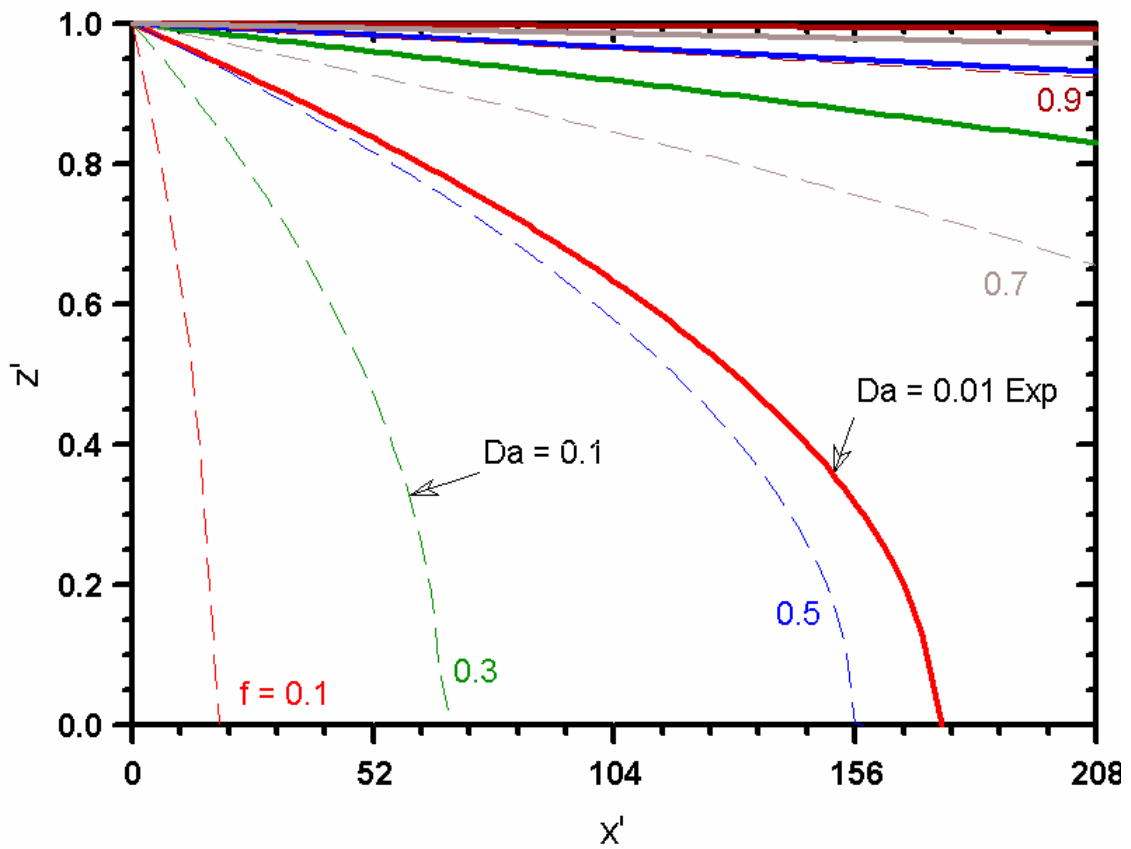


Figura 6.17. Curvas de conversión en el molde – anchura adimensional, z' , en función de la longitud adimensional del molde, x' – flujo volumétrico constante en coordenadas rectangulares. Efecto de Da .

VII. CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha logrado plantear un modelo sencillo para flujo del seno del fluido (sin considerar efectos de frontera: ni de entrada ni el frente de flujo) en el llenado isotérmico y laminar del molde para el proceso de MIRQ, caracterizando a la mezcla reactiva con la ecuación constitutiva de fluido de segundo orden y cuyas propiedades físicas son constantes. La sencillez del modelo estriba en que las expresiones obtenidas que establecen los balances de masa (para del reactivo) y de cantidad de movimiento lineal, junto con las condiciones de frontera, tienen solución analítica. La solución se obtuvo empleando los análisis dimensional y de orden de magnitud para los balances de cantidad de movimiento y masa con fin de simplificar las ecuaciones que son altamente no lineales.

Además, este estudio permitió el aislamiento, y la consiguiente evaluación de la influencia de cada uno de los fenómenos considerados en el modelo: viscoelasticidad del fluido (incluyendo el comportamiento conforme a la ley de la potencia de la viscosidad) y reacción química. Mediante los resultados se confirma que las técnicas aproximadas basadas en los análisis dimensional y de orden de magnitud son una herramienta muy útil para la solución de los problemas de fenómenos de transporte y en general para los problemas encontrados en ingeniería química, ya que proporcionan procedimientos sistemáticos que permiten obtener mayor conocimiento físico cualitativo y cuantitativo de los procesos estudiados, incluso en la fase del planteamiento del problema, en la que los modelos no se han resuelto para obtener las expresiones o resultados numéricos finales (Leal, 1992; Krantz, 2007).

En particular, se trataron dos sistemas coordenados para describir al molde: (i) rectangulares, que caracterizan a un molde en forma de lámina en el que entra el fluido por un extremo, y (ii) cilíndricas, para un molde en forma de disco que se llena por el

centro (flujo radial). Usando los campos de velocidades típicos en MIRQ y MIT (Castro y Macosko, 1982; Macosko, 1989; Middleman, 1977), se encontró que la viscoelasticidad del fluido, al menos para el de segundo orden, se manifiesta sólo en las coordenadas cilíndricas. Este es uno de los resultados que se obtuvieron antes resolver el modelo (Leal, 1992; Krantz, 2007).

En este trabajo se obtuvo la solución analítica para el caso en que la inercia es despreciable en el proceso, además de ser isotérmico. Se debe notar que el proceso de llenado de la cavidad en el MIRQ es muy complejo y que las soluciones analíticas para este proceso son limitadas. La inclusión del balance de energía complicará aún más el análisis del MIRQ en el sentido de obtener una solución analítica aproximada. Aún así, la metodología de solución permitió delimitar la situación de no linealidad del problema a resolver y deja ver que además de los casos límite que proporcionan las técnicas de análisis dimensional, se requerirán técnicas numéricas para el estudio del MIRQ cuando se consideran fluidos viscoelásticos.

Se tomaron en cuenta dos tipos de operación: (i) flujo volumétrico constante y (ii) gradiente de presión constante.

- En la primera forma de trabajar la máquina de inyección, el modelo predice que la única manifestación de la viscoelasticidad en el proceso de llenado se observa en la presión de alimentación del molde: la presión en la entrada del molde aumenta con el We , o sea, con el aumento en la viscoelasticidad del fluido. Las demás cantidades calculadas con el modelo (distribuciones de velocidad, posición del frente de fluido, distribuciones de concentración, grados de polimerización y pesos moleculares), no se ven influidas por la elasticidad ya que la forma de operación determina a que entre el mismo volumen de fluido a la cavidad.

- En la segunda forma de operar, se obtiene un resultado importantísimo para este trabajo y es una relación entre la viscoelasticidad y la reacción química que se lleva a cabo en el llenado de la cavidad. Se encontró un parámetro adimensional que expresa esta relación y está dado por el producto de los números de Damköhler y de Weissenberg, $DaWe$, que expresa una relación entre los tiempos característicos del fluido y de la reacción. En los resultados se observó que si aumenta la elasticidad del fluido o disminuye el tiempo característico de reacción (aumenta la constante de reacción o la concentración de monómero) la mezcla reactiva se convierte en polímero en posiciones más cercanas a la alimentación que si el $DaWe$ es menor y viceversa. Además vemos que la elasticidad, aunque tiene presencia lineal en la ecuación de balance de cantidad de movimiento, genera no linealidades en la posición del frente y en el cálculo del flujo volumétrico (que deben ser tratadas numéricamente para su solución). Estas dos formas de operación, además de modificar las características finales del polímero en el MIRQ, pueden hacer diferencia en el gasto energético del proceso, pues se observan cambios importantes, debidos a la viscoelasticidad, en la energía requerida para llevar al fluido reactivo dentro del molde.

El fenómeno que tiene mayor influencia en la morfología del polímero producido en el proceso es la reacción química.

El exponente de la ley de la potencia tiene un efecto análogo al que tiene la elasticidad en el proceso: si n aumenta, la presión de alimentación lo hace también y si n disminuye, la presión de operación disminuye. Se sabe que este exponente es un ajuste para reproducir el comportamiento de fluidos no newtonianos bajo situaciones de flujo y que refleja la influencia de la estructura del fluido en el proceso, incluso en la caracterización de situaciones en donde hay cambios químicos (Barnes et al., 1989). Por

lo tanto, también se podría asociar el valor de este exponente con el cambio de la viscosidad con la reacción (aunque no sea la manera más directa de hacerlo). En este sentido, se puede inferir, por los resultados, que puede haber situaciones de flujo – con todos los fenómenos acoplados – en las que modelos diferentes (que involucran diversas características de los materiales y procesos de transporte que ocurren) reproduzcan ciertos resultados experimentales o las predicciones de modelos diferentes, aunque las causas expresadas para dichos comportamientos no sean las únicas y quizá las correctas. Para poder concluir acerca de esto se deben analizar modelos con diferentes características y compararlos entre sí, con datos experimentales y de otro ejercicios de modelado (numéricos y analíticos). En particular, en este trabajo se encontró que el exponente de la ley de potencia y la viscoelasticidad pueden llegar a tener influencias parecidas en las predicciones del modelo. La presencia de procesos de transporte acoplados y los resultados obtenidos en este estudio dejan ver que pueden darse las circunstancias para que estos fenómenos se enmascaren y que maneras diferentes de tratarlos (mediante los modelos) reproduzcan los datos experimentales aunque las causas que se achacan de forma aislada a los resultados no sean, posiblemente, las que provocan las manifestaciones que se observan. Esto se hace patente en este análisis sencillo, y es más probable que se vean estos acoplamientos en situaciones en donde se modele el proceso completo (con modelos en donde se consideren las transferencias de momentum con fluido viscoelástico, energía y masa con reacción química). En este mismo sentido, se puede hacer otra propuesta para relacionar el cambio de la viscosidad con la reacción química sin necesidad de expresar una ecuación más: como la viscosidad aumenta con el avance de reacción, el valor de exponente debería ser mayor a 1 ya que el proceso provoca que el monómero se convierta en polímero, cuya

viscosidad es mayor a la del primero y confiere a la mezcla un aumento en la viscosidad.

Aquí se ha encontrado una influencia más en el comportamiento del proceso con respecto a la reacción y las características del fluido: para $n > 1$, cuando el fluido manifiesta algún efecto de estructura y ésta impide en cierto grado el flujo del material, el cambio del exponente provoca que las curvas de concentración se desplacen hacia la parte inicial del molde, respecto al comportamiento para $n = 1$. Esto se debe a que, al moverse más lento el material en el molde, tiene tiempo de reaccionar. Como es evidente, esta parte del comportamiento es análogo a aquél cuando se manifiesta la viscoelasticidad, de manera que hasta pueden acoplarse y tener efectos más drásticos en la estructura del material al final del proceso. Si ocurre que $n < 1$, puede ser que este efecto de adelgazamiento al corte disminuya o hasta elimine el retraso y el desplazamiento que provocan las características elásticas del fluido.

VIII. TRABAJO FUTURO.

Como trabajo a realizarse en etapas futuras de esta investigación se planea:

- Resolver el flujo isotérmico del frente de fluido (flujo fuente) para un fluido de segundo orden, con todas las variantes desarrolladas en este trabajo.
- Acoplar la solución de flujo isotérmico del frente con la solución obtenida en este documento y ver la influencia que tiene en la morfología del material (distribuciones de pesos moleculares, en última instancia).
- Plantear la solución numérica de los dos puntos anteriores y así comparar estas soluciones con las predicciones del modelo simplificado.
- Plantear el balance de energía para el proceso con un fluido de segundo orden y hacer el análisis aproximado del problema. Resolverlo numéricamente considerando las propiedades físicas variables. Aquí ya será posible comparar los resultados de los experimentos de modelado con datos experimentales.
- Modelar el proceso usando otras ecuaciones constitutivas de fluidos complejos.
- Considerar los efectos de separación de fases y sistemas reactivos más complejos (en donde haya entrecruzamiento, por ejemplo).

La gran mayoría de los puntos anteriores requieren de técnicas numéricas, pues las ecuaciones que describen al problema son no lineales y están acopladas, generando sistemas de ecuaciones diferenciales rígidos.

IX. REFERENCIAS.

- Aris R. "Vectors, tensors, and the basic equations of fluid mechanics", 1ª edición, Dover Publications, Inc.: Estados Unidos, 1989.
- Astarita G., Marrucci G. "Principles of non-Newtonian fluid mechanics", 1ª edición, McGraw-Hill: Reino Unido, 1974.
- Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K. "An introduction to rheology". 1ª edición, Elsevier Science B. V.: Holanda, (1989).
- Biesenberger J. A. y Gogos C. G. "Reactive polymer processing". *Polymer Engineering and Science*, 1980, 20(13), 838-846.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", 2ª edición revisada, John Wiley & Sons, Inc.: Estados Unidos, (2007).
- Bird R. B., Armstrong R. C., Hassager O., "Dynamics of polymeric liquids", 2ª edición, John Wiley & Sons, Inc.: Estados Unidos, (1987), Vol. 1 Fluid mechanics.
- Broyer E. y Macosko C. W. "Heat transfer and curing in polymer reaction molding", *AIChE J.* 1976, 22(2), 268-276.
- **a** Castro J. M. y Macosko C. W. "Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process", *AIChE J.* 1982, 28(2), 250-260.
- **b** Castro J. M., Lipshitz S. D., Macosko C. W. "Laminar tube flow with a thermosetting polymerization", *AIChE J.* 1982, 28(6), 973-980.
- Denn M. M., "Process fluid mechanics", 1ª edición, Prentice Hall Inc.: Estados Unidos, (1980).
- Denn M. M., "Fifty years of non-Newtonian fluid dynamics", *AIChE J.*, 2004, 50(10), 2335-2345.

- Denn M. M., “Simulation of polymer melt processing”, *AIChE J.*, 2009, 55(7), 1641-1647.
- Domine J. D. y Gogos C. G. “Simulation of reactive injection holding”. *Polymer Engineering and Science*, 1980, 20(13), 847-858.
- Farlow S. “Partial differential equations for scientists and engineers”, 1ª edición, Dover: Estados Unidos, 1993.
- Haagh G. A. A. V., Peters G. W. M., Meijer H. E. H. “Reaction injection molding: analyzing the filling stage of a complex product with a high viscous thermoset”, *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(20), 2579-2588.
- Hayes R. E., Dannelongue H. H., Tanguy P. A. “Numerical simulation of mold filling in reaction injection molding”, *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(11), 842 – 848.
- Kamal M. R. y Ryan M. E. “The behavior of thermosetting compounds in injection molding cavities”, *Polymer Engineering and Science*, 1980, 20(13), 859-867.
- Krantz L. B. “Scaling analysis in modeling transport and reaction processes. A systematic approach to model building and the art of approximation”. 1ª edición, John Wiley & Sons, Inc.: Estados Unidos, (2007).
- Larson R. G. “Instabilities in viscoelastic flows”, *Rheologica Acta*, 1992, 31, 213-263.
- Leal L. G. “Laminar flow and convective transport processes. Scaling principles and asymptotic analysis”. 1ª edición, Butterworth-Heinemann: Estados Unidos, (1992).

- **a** Lo Y. W., Reible D. D., Collier J. R., Chen C. H. “Three dimensional modeling of reaction injection molding I” *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(18), 1393-1400.
- **b** Lo Y. W., Reible D. D., Collier J. R., Chen C. H. “Three dimensional modeling of reaction injection molding II: application” *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(18), 1401-1405.
- Macosko C. W. “Rheology: principles, measurements and applications”. 1ª edición, Wiley-VCH: Estados Unidos, (1994).
- Macosko C. W. “RIM, fundamentals of reaction injection molding”. 1ª edición, Hanser Publishers: Estados Unidos, (1989).
- Massoudi M. y Vaidya A. “On some generalizations of the second grade fluid model”, *Non-linear analysis: real world applications*, 2008, 9, 1169-1183.
- Middleman S. “Fundamentals of polymer processing”. 1ª edición, McGraw-Hill Book Company: Estados Unidos, (1977).
- Narvachian A. H., Picchioni M. y Janssen L. P. B. M. “Rheokinetics and effect of shear rate on the kinetics of linear polyurethane formation”, *Polymer engineering and science*, 2005, 45, 3, 279-287.
- Odian G. “Principles of polymerization”, 4ª edición, John Wiley & Sons, Inc.: Estados Unidos, (2004).
- Pannone M. C. y Macosko C. W. “Reaction kinetics of a polyurea reaction injection molding system”. *Polymer Engineering and Science*, 1988, 28(10), 660-669.
- Park H. y Youn J. “Study on reaction injection molding of polyurethane microcellular foam” *Polymer Engineering and Science*, 1995, 35(23), 1899-1906.

- Peebles S. M. y Corripio A. B. “Transient temperature model for reaction injection molding”. *AICHE J.*, 1995, 41(5), 1273-1280.
- Petrie C. J. S. y Denn M. M., “Instabilities in polymer processing”, *AICHE J.*, 1976, 22(2), 209-236.
- RIMMFG, Presentación comercial, 2010, www.rimmfg.com. 15 de mayo de 2010.
- Rodríguez F. “Principles of polymer systems” 2ª edición, McGraw-Hill: Estados Unidos, 1983.
- Slattery R. C. “Advanced transport phenomena” 1ª edición, Cambridge University Press: Estados Unidos, 1999.
- Tadmor Z., Gogos, C. “Principles of polymer processing”, 2ª edición, Wiley: Estados Unidos, 2006.
- Walters K. and Webster M. F. “The distinctive CFD challenges of computational rheology”, *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 2003, 43, 577-596.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

CF	Condición de frontera.
CI	Condición inicial.
MIRQ	Moldeo por inyección con reacción química.
MIT	Moldeo por inyección de termoplásticos – inyección usual.

Letras romanas.

$\underline{\underline{A}}_1^2$	$\underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{D}}, [(s^{-1})^2]$.
$\underline{\underline{A}}_2$	Derivada convectiva superior de $\underline{\underline{D}}, [(s^{-1})^2]$.
C_A	Concentración del reactivo en el molde, (mol cm ⁻³).
C_A'	Concentración adimensional del reactivo en el molde.
C_{A0}	Concentración del reactivo inicial a la entrada del molde (mol cm ⁻³).
$\underline{\underline{D}}$	Tensor rapidez de deformación, $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T (s^{-1})$.
$\underline{\underline{D}}'$	Tensor adimensional rapidez de deformación.
Da	Número de Damköhler I.
De	Número de Débora.
E	Número de adimensional que relaciona los esfuerzos normales característicos de segundo orden con los cortantes característicos para un fluido con viscosidad tipo ley de la potencia, $E = \frac{\alpha_1 \left(\frac{\bar{v}_r}{H} \right)^2}{K \left(\frac{\bar{v}_r}{H} \right)^n}$.
f	Conversión.
g	Magnitud de la aceleración de la gravedad, (cm ² s ⁻¹).
\underline{g}	Aceleración de la gravedad, (cm ² s ⁻¹).
\underline{g}'	Aceleración adimensional de la gravedad.
g_i	Componentes \underline{g} ($i: x, z$ y y son la direcciones de movimiento, gradiente de velocidades y neutral, respectivamente, en coordenadas rectangulares; $i: r, z$ y θ son la direcciones de movimiento, gradiente de velocidades y neutral, respectivamente, en coordenadas cilíndricas) (cm ² s ⁻¹).

Ga	Número de Galilei.
$2H$	Altura del molde, coordenadas rectangulares (cm).
$I_{\underline{D}}$	Primer invariante de \underline{D} .
$II_{\underline{D}}$	Segundo invariante de \underline{D} .
$III_{\underline{D}}$	Tercer invariante de \underline{D} .
L	Longitud del molde, coordenadas rectangulares y cilíndricas (cm).
$\underline{\underline{L}}$	Gradiente de velocidades, $\underline{\underline{L}} = \nabla \underline{v}$ (s^{-1}).
$\underline{\underline{L}}_C$	Gradiente de velocidades en coordenadas cilíndricas, (s^{-1}).
$\underline{\underline{L}}_R$	Gradiente de velocidades en coordenadas rectangulares, (s^{-1}).
p	Presión (Pa).
p'	Presión adimensional (Pa).
p_0	Presión en la entrada del molde (Pa).
r	Coordenada de longitud, coordenadas cilíndricas (cm)
R	Radio del molde, coordenadas cilíndricas (cm).
$R_r = \frac{D_r}{2}$	Radio de la alimentación al molde, coordenadas cilíndricas (cm).
$R^*(t)$	Posición del frente de flujo que es función del tiempo del proceso, coordenadas cilíndricas (cm).
$R^{*'} $	Posición adimensional del frente de flujo.
Re	Número de Reynolds.
t	Tiempo (s).
t'	Tiempo adimensional.
t_f	Tiempo de llenado (s).
$\underline{\underline{T}}$	Tensor de esfuerzos (Pa).
\underline{v}	Campo de velocidad ($cm\ s^{-1}$).
\underline{v}'	Campo adimensional de velocidad.
v_i	Componentes de \underline{v} , ($cm\ s^{-1}$).
W	Ancho del molde, coordenadas rectangulares (cm).
We	Número de Weissenberg.
x	Variable de longitud, coordenadas rectangulares (cm).
x'	Variable adimensional de longitud, coordenadas rectangulares.
$x^{*'} $	Posición adimensional del frente de flujo, coordenadas rectangulares.

y	Variable de longitud, coordenadas rectangulares (cm).
y'	Variable adimensional de longitud, coordenadas rectangulares.
z	Variable de longitud, coordenadas rectangulares y cilíndricas (cm).
z'	Variable adimensional de longitud, coordenadas rectangulares y cilíndricas.

Letras griegas

α_1	Primer coeficiente de esfuerzos normales (Pa s ²)
α_2	Segundo coeficiente de esfuerzos normales (Pa s ²)
∇	Gradiente, $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right)$ (cm ⁻¹).
∇'	Gradiente adimensional, $\nabla' = \left(\frac{\partial}{\partial x_1'}, \frac{\partial}{\partial x_2'}, \frac{\partial}{\partial x_3'} \right)$.
η	Viscosidad de la mezcla reactiva (g cm ⁻¹ s ⁻¹).
ρ	Densidad del fluido (cm ³ s ⁻¹).
θ	Variable angular, coordenadas cilíndricas.

APÉNDICE A.

Deducción de la expresión para ecuación constitutiva del fluido de segundo orden con la derivada convectiva superior de $\underline{\underline{D}}$.

Considerando la ecuación (4-3), sin expresar las funcionalidades se tiene:

$$\underline{\underline{T}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta\underline{\underline{A}}_1 + \alpha_1\underline{\underline{A}}_2 + \alpha_2\underline{\underline{A}}_1^2 \quad (\text{A-1})$$

Se sabe que la parte simétrica del gradiente de velocidades y la derivada convectiva superior están definidas como:

$$\underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \quad (\text{A-2})$$

$$\overset{\Delta}{(\bullet)} = \frac{\partial}{\partial t}(\bullet) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla(\bullet) + (\bullet) \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot (\bullet) \quad (\text{A-3})$$

Realizando las operaciones en (A-1) término a término, con las definiciones en (A-2) y (A-3):

1) Término que contiene la “información viscosa”.

$$\eta\underline{\underline{A}}_1 = \eta(\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \quad (\text{A-4})$$

En notación de índices:

$$\eta(\underline{\underline{A}}_1)_{ij} = \eta(L_{ij} + L_{ji}) \quad (\text{A-4})$$

2) Término que contiene “información elástica” con α_1 mediante la derivada colectiva superior de $\underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}}$.

$$\underline{\underline{A}}_2 = \underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{D}} + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla \underline{\underline{D}} + \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{D}} \quad (\text{A-5})$$

Sustituyendo la definición de $\underline{\underline{D}}$ en (A-5):

$$\underline{\underline{A}}_2 = \underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T)$$

Distribuyendo los productos interiores:

$$\underline{\underline{A}}_2 = \underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T$$

$$\underline{\underline{A}}_2 = \underline{\underline{A}}_1 = \underline{\underline{D}} = \frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + 2\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \quad (\text{A-6})$$

En notación de índices:

$$(\underline{\underline{A}}_2)_{ij} = (\underline{\underline{A}}_1)_{ij} = (\underline{\underline{D}})_{ij} = \frac{\partial}{\partial t} (L_{ij} + L_{ji}) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} (L_{ij} + L_{ji}) + L_{ik} L_{kj} + 2L_{ki} L_{kj} + L_{ki} L_{jk} \quad (\text{A-6})$$

3) Término que contiene “información elástica” con α_2 mediante el producto interior de $\underline{\underline{A}}_1$ consigo mismo.

$$\underline{\underline{A}}_1^2 = \underline{\underline{D}}^2 = \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{D}} \quad (\text{A-7})$$

Sustituyendo la definición de $\underline{\underline{D}}$ en (A-7):

$$\underline{\underline{A}}_1^2 = (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \cdot (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T)$$

Distribuyendo el producto interior:

$$\underline{\underline{A}}_1^2 = \underline{\underline{D}}^2 = \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T \quad (\text{A-8})$$

En notación de índices:

$$\left(\underline{\underline{A}}_1^2\right)_{ij} = \left(\underline{\underline{D}}^2\right)_{ij} = L_{ik}L_{kj} + L_{ik}L_{jk} + L_{ki}L_{kj} + L_{ki}L_{jk} \quad (\text{A-8})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A-4), (A-6) y (A-8) en (A-1):

$$\underline{\underline{T}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta(\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + 2\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T \right] + \alpha_2 (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T)$$

Distribuyendo algunos términos:

$$\underline{\underline{T}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta(\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \right] + \alpha_1 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + 2\alpha_1 \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \alpha_1 \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T + \alpha_2 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \alpha_2 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + \alpha_2 \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + \alpha_2 \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T$$

Factorizando:

$$\underline{\underline{T}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta(\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \alpha_2 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + (2\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + (\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T \quad (\text{A-9})$$

En notación de índices:

$$T_{ij} = -p\delta_{ij} + \eta(L_{ij} + L_{ji}) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (L_{ij} + L_{ji}) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} (L_{ij} + L_{ji}) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) L_{ik} L_{kj} + \alpha_2 L_{ik} L_{jk} + (2\alpha_1 + \alpha_2) L_{ki} L_{kj} + (\alpha_1 + \alpha_2) L_{ki} L_{jk} \quad (\text{A-9})$$

La ecuación (A-9) es la expresión para la ecuación constitutiva del fluido de segundo orden que sigue la derivada convectiva superior de $\underline{\underline{D}}$.

Corresponde a la ecuación (4-9).

APÉNDICE B.

Tensor de esfuerzos.

La ecuación constitutiva de 2° orden con la derivada convectiva superior es:

$$\underline{\underline{T}} = -p\underline{\underline{I}} + \eta(\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) + \underline{v} \cdot \nabla (\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} + \alpha_2 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + (2\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} + (\alpha_1 + \alpha_2) \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T \quad (\text{B-1})$$

Se sabe que los gradientes de velocidades, y sus transpuestos, para los dos sistemas considerados son:

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-2})$$

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-3})$$

Y los gradientes de velocidad transpuestos:

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-4})$$

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-5})$$

Al sustituir las expresiones en (B-2) – (B-5) en (B-1) y realizar las operaciones indicadas (producto interior y derivadas) se obtienen los tensores de esfuerzo para las dos geometrías:

a) Coordenadas rectangulares.

$$\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-6})$$

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-7})$$

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-8})$$

$$\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-9})$$

$$\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-10})$$

Sustituyendo (B-6) – (B-10) en (B-1):

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xz} & T_{xy} \\ T_{zx} & T_{zz} & T_{zy} \\ T_{yx} & T_{yz} & T_{yy} \end{pmatrix} = -p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \eta \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \alpha_2 \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} +$$

$$+ (2\alpha_1 + \alpha_2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{\partial v_x}{\partial z}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + (\alpha_1 + \alpha_2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Escribiendo cada componente del tensor de esfuerzo:

$$T_{xx} = -p(1) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t}(0) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k}(0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{xx} = -p + \alpha_2 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 \tag{B-11}$$

$$T_{xz} = -p(0) + \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \nu_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{xz} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \nu_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{B-12})$$

$$T_{xy} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \nu_k \frac{\partial}{\partial x_k} (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{xy} = 0 \quad (\text{B-13})$$

$$T_{zx} = -p(0) + \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \nu_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{zx} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \nu_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{B-14})$$

$$T_{zz} = -p(1) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \nu_k \frac{\partial}{\partial x_k} (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{zz} = -p + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 \quad (\text{B-15})$$

$$T_{zy} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t}(0) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k}(0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{zy} = 0 \quad (\text{B-16})$$

$$T_{yx} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t}(0) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k}(0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{yx} = 0 \quad (\text{B-17})$$

$$T_{yz} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t}(0) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k}(0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{yz} = 0 \quad (\text{B-18})$$

$$T_{yy} = -p(1) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t}(0) + v_k \frac{\partial}{\partial x_k}(0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{yy} = -p \quad (\text{B-19})$$

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xz} & T_{xy} \\ T_{zx} & T_{zz} & T_{zy} \\ T_{yx} & T_{yz} & T_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p + \alpha_2 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & -p + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (\text{B-20})$$

Como generalmente $\alpha_2 = 0$

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xz} & T_{xy} \\ T_{zx} & T_{zz} & T_{zy} \\ T_{yx} & T_{yz} & T_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p + \alpha_2 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \right] & -p + 2\alpha_1 \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (\text{B-21})$$

La ecuación (B-21) es el tensor de esfuerzos para el sistema rectangular. Corresponde a la ecuación (4-16).

b) Coordenadas cilíndricas.

$$\underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} 2\frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-22})$$

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-23})$$

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-24})$$

$$\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-25})$$

$$\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-26})$$

Sustituyendo de (B-22) a (B-26) en (B-1):

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{rr} & T_{rz} & T_{r\theta} \\ T_{zr} & T_{zz} & T_{z\theta} \\ T_{\theta r} & T_{\theta z} & T_{\theta\theta} \end{pmatrix} = -p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \eta \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \underline{v} \cdot \nabla \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + (\alpha_1 + \alpha_2) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} +$$

$$+ \alpha_2 \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + (2\alpha_1 + \alpha_2) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + (\alpha_1 + \alpha_2) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Escribiendo cada componente del tensor de esfuerzo:

$$T_{rr} = -p(1) + \eta \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \alpha_2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \right] + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2$$

$$T_{rr} = -p + 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \alpha_2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \right] + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + (\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2$$

$$T_{rr} = -p + 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + (4\alpha_1 + 3\alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \alpha_2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (\text{B-30})$$

$$T_{rz} = -p(0) + \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{rz} = \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + (2\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z}$$

$$T_{rz} = \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (3\alpha_1 + 2\alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} \quad (\text{B-31})$$

$$T_{r\theta} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \underline{v} \cdot \nabla (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{r\theta} = 0 \quad (\text{B-32})$$

$$T_{zr} = -p(0) + \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + (\alpha_1 + \alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z}$$

$$T_{zr} = \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (3\alpha_1 + 2\alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} \quad (\text{B-33})$$

$$T_{zz} = -p(1) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \underline{v} \cdot \nabla (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{zz} = -p + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \quad (\text{B-34})$$

$$T_{z\theta} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \underline{v} \cdot \nabla (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{z\theta} = 0 \quad (\text{B-35})$$

$$T_{\theta r} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \underline{v} \cdot \nabla (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{\theta r} = 0 \quad (\text{B-36})$$

$$T_{\theta z} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \underline{v} \cdot \nabla (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{\theta z} = 0 \quad (\text{B-37})$$

$$T_{\theta\theta} = -p(0) + \eta(0) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} (0) + \underline{v} \cdot \nabla (0) \right] + (\alpha_1 + \alpha_2)(0) + \alpha_2(0) + (2\alpha_1 + \alpha_2)(0) + (\alpha_1 + \alpha_2)(0)$$

$$T_{\theta\theta} = 0 \quad (\text{B-38})$$

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} T_{rr} & T_{rz} & T_{r\theta} \\ T_{rz} & T_{zz} & T_{z\theta} \\ T_{\theta r} & T_{\theta z} & T_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p + 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + (4\alpha_1 + 3\alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \alpha_2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 \right] & \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (3\alpha_1 + 2\alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + (3\alpha_1 + 2\alpha_2) \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & -p + (2\alpha_1 + \alpha_2) \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-39})$$

Como generalmente $\alpha_2 = 0$:

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} T_{rr} & T_{rz} & T_{r\theta} \\ T_{zr} & T_{zz} & T_{z\theta} \\ T_{\theta r} & T_{\theta z} & T_{\theta\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p + 2\eta \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + 4\alpha_1 \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 & \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + 3\alpha_1 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & 0 \\ \eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \alpha_1 \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \underline{v} \cdot \nabla \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + 3\alpha_1 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial z} & -p + 2\alpha_1 \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-40})$$

La ecuación (B-40) es el tensor de esfuerzos para el sistema rectangular. Corresponde a la ecuación (4-18).

APÉNDICE C.

Adimensionalización de las ecuaciones de balance para el MIRQ.

La definición de las variables adimensionales consideradas se encuentra en el cuerpo del texto.

Ecuación de continuidad para un fluido incompresible.

$$\nabla \cdot \underline{v} = 0 \quad (\text{C-1})$$

En notación de índices:

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0$$

Adimensionalizando:

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = \frac{\partial v_k}{\partial v_k'} \frac{\partial v_k'}{\partial x_k'} \frac{\partial x_k'}{\partial x_k} = \frac{\partial v_k'}{\partial x_k'} \frac{1}{H} = \frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial v_k'}{\partial x_k'}$$

$$\frac{\partial v_k}{\partial v_k'} = \bar{v}, \quad \frac{\partial x_k'}{\partial x_k} = \frac{1}{H}$$

Sustituyendo:

$$\frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial v_k'}{\partial x_k'} = 0$$

Multiplicando por $\frac{H}{\bar{v}}$:

$$\frac{H}{\bar{v}} \frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial v_k'}{\partial x_k'} = \frac{H}{\bar{v}} (0)$$

$$\frac{\partial v_k'}{\partial x_k'} = 0$$

En notación tensorial:

$$\nabla' \cdot \underline{v}' = 0 \quad (\text{C-2})$$

Ecuación de balance de cantidad de movimiento (ecuación de Cauchy).

$$\rho \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \rho \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} = -\nabla p + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} + \rho \underline{g} \quad (\text{C-3})$$

Se sabe que la derivada material está definida por:

$$\frac{D}{Dt}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial t} + \rho \underline{v} \cdot \nabla(\bullet)$$

Sustituyendo:

$$\rho \frac{D}{Dt}(\underline{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} + \rho \underline{g}$$

En notación de índices:

$$\rho \frac{D}{Dt}(v_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ki}}{\partial x_k} + \rho g_i$$

Adimensionalizando:

$$\frac{Dv_i}{Dt} = \frac{Dv_i}{Dv_i'} \frac{Dv_i'}{Dt'} \frac{Dt'}{Dt} = \frac{Dv_i'}{Dt'} \frac{1}{t_f} = \frac{\bar{v}}{t_f} \frac{Dv_i'}{Dt'}$$

$$\frac{Dv_i}{Dv_i'} = \frac{\bar{v}}{v}, \quad \frac{Dt'}{Dt} = \frac{1}{t_f}$$

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} = \frac{\partial p}{\partial p'} \frac{\partial p'}{\partial x_i'} \frac{\partial x_i'}{\partial x_i} = \eta \frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial p'}{\partial x_i'} \frac{1}{H} = \eta \frac{\bar{v}}{H^2} \frac{\partial p'}{\partial x_i'}$$

$$\frac{\partial p}{\partial p'} = \eta \frac{\bar{v}}{H}$$

$$\frac{\partial \tau_{ki}}{\partial x_k} = \frac{\partial \tau_{ki}}{\partial \tau_{ki}'} \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} \frac{\partial x_k'}{\partial x_k} = \eta \frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} \frac{1}{H} = \eta \frac{\bar{v}}{H^2} \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'}$$

$$\frac{\partial \tau_{ki}}{\partial \tau_{ki}'} = \eta \frac{\bar{v}}{H}$$

Sustituyendo:

$$\rho \frac{\bar{v}}{t_f} \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\eta \frac{\bar{v}}{H^2} \frac{\partial p'}{\partial x_i'} + \eta \frac{\bar{v}}{H^2} \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} + \rho g g_i'$$

Multiplicando por $\frac{H^2}{\eta \nu}$:

$$\frac{H^2}{\eta \bar{\nu}} \frac{\bar{\nu}}{t_f} \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\frac{H^2}{\eta \bar{\nu}} \frac{\bar{\nu}}{H^2} \frac{\partial p'}{\partial x_i'} + \frac{H^2}{\eta \bar{\nu}} \frac{\bar{\nu}}{H^2} \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} + \frac{H^2}{\eta \bar{\nu}} \rho g g_i'$$

$$\frac{H}{t_f \bar{\nu}} \frac{\rho \bar{\nu} H}{\eta} \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\frac{\partial p'}{\partial x_i'} + \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} + \frac{\rho g H}{\eta \frac{\bar{\nu}}{H}} g_i'$$

Como $\bar{\nu} = \frac{L}{t_f}$:

$$\frac{H}{t_f \frac{L}{t_f}} \frac{\rho \bar{\nu} H}{\eta} \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\frac{\partial p'}{\partial x_i'} + \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} + \frac{\rho g H}{\eta \frac{\bar{\nu}}{H}} g_i'$$

$$\frac{H}{L} \frac{\rho \bar{\nu} H}{\eta} \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\frac{\partial p'}{\partial x_i'} + \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} + \frac{\rho g H}{\eta \frac{\bar{\nu}}{H}} g_i'$$

Se sabe que $Re = \frac{\rho \bar{\nu} H}{\eta}$, $Ga = \frac{\rho g H}{\eta \frac{\bar{\nu}}{H}}$:

$$\frac{H}{L} Re \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\frac{\partial p'}{\partial x_i'} + \frac{\partial \tau_{ki}'}{\partial x_k'} + Ga g_i'$$

En notación de índices:

$$\frac{H}{L} Re \frac{Dv_i'}{Dt'} = -\nabla' p' + \nabla' \cdot \underline{\underline{\tau}}' + Ga g' \quad (C-4)$$

Ecuación constitutiva del fluido de segundo orden.

$$\underline{\underline{\tau}} = \eta \underline{\underline{D}} + \alpha_1 \overset{\Delta}{\underline{\underline{D}}} + \alpha_2 \underline{\underline{D}}^2 \quad (\text{C-5})$$

Donde:

$$\overset{\Delta}{\underline{\underline{D}}} = \frac{\partial \underline{\underline{D}}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \underline{\underline{D}} + \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{D}} = \frac{D}{Dt}(\underline{\underline{D}}) + \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{D}}$$

$$\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T$$

$$\underline{\underline{D}}^2 = \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{D}}$$

En notación de índices:

$$\tau_{ij} = \eta D_{ij} + \alpha_1 \overset{\Delta}{D}_{ij} + \alpha_2 D_{ik} D_{kj}$$

$$\overset{\Delta}{D}_{ij} = \frac{\partial D_{ij}}{\partial t} + v_k \frac{\partial D_{ij}}{\partial x_k} + D_{ik} L_{kj} + L_{ki} D_{kj} = \frac{D}{Dt}(D_{ij}) + D_{ik} L_{kj} + L_{ki} D_{kj}$$

$$D_{ij} = L_{ij} + L_{ji} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$$

Sustituyendo:

$$\tau_{ij} = \eta D_{ij} + \alpha_1 \left[\frac{D}{Dt}(D_{ij}) + D_{ik} L_{kj} + L_{ki} D_{kj} \right] + \alpha_2 D_{ik} D_{kj}$$

$$\tau_{ij} = \eta D_{ij} + \alpha_1 \frac{D}{Dt}(D_{ij}) + \alpha_1 (D_{ik} L_{kj} + L_{ki} D_{kj}) + \alpha_2 D_{ik} D_{kj}$$

Adimensionalizando:

$$D_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial v_i'} \frac{\partial v_i'}{\partial x_j'} \frac{\partial x_j'}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial v_j'} \frac{\partial v_j'}{\partial x_i'} \frac{\partial x_i'}{\partial x_i} = \frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial v_i'}{\partial x_j'} \frac{1}{H} + \frac{\bar{v}}{H} \frac{\partial v_j'}{\partial x_i'} \frac{1}{H} = \frac{\bar{v}}{H} \left(\frac{\partial v_i'}{\partial x_j'} + \frac{\partial v_j'}{\partial x_i'} \right) = \frac{\bar{v}}{H} D_{ij}'$$

$$\frac{DD_{ij}}{Dt} = \frac{DD_{ij}}{DD_{ij}'} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} \frac{Dt'}{Dt} = \frac{\bar{v}}{H} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} \frac{1}{t_f} = \frac{\bar{v}}{H t_f} \frac{DD_{ij}'}{Dt'}$$

Sustituyendo:

$$\eta \frac{\bar{v}}{H} \tau_{ij}' = \eta \frac{\bar{v}}{H} D_{ij}' + \alpha_1 \frac{\bar{v}}{H t_f} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + \alpha_1 \left(\frac{\bar{v}}{H} D_{ij}' \frac{\bar{v}}{H} L_{kj}' + \frac{\bar{v}}{H} L_{ki}' \frac{\bar{v}}{H} D_{kj}' \right) + \alpha_2 \frac{\bar{v}}{H} D_{ik}' \frac{\bar{v}}{H} D_{kj}'$$

$$\eta \frac{\bar{\nu}}{H} \tau_{ij}' = \eta \frac{\bar{\nu}}{H} D_{ij}' + \alpha_1 \frac{\bar{\nu}}{H t_f} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + \alpha_1 \left(\frac{\bar{\nu}}{H} \right)^2 (D_{ij}' L_{kj}' + L_{ki}' D_{kj}') + \alpha_2 \left(\frac{\bar{\nu}}{H} \right)^2 D_{ik}' D_{kj}'$$

Multiplicando por $\frac{H}{\eta \nu}$:

$$\frac{H}{\eta \nu} \eta \frac{\bar{\nu}}{H} \tau_{ij}' = \frac{H}{\eta \nu} \eta \frac{\bar{\nu}}{H} D_{ij}' + \frac{H}{\eta \nu} \alpha_1 \frac{\bar{\nu}}{H t_f} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + \frac{H}{\eta \nu} \alpha_1 \left(\frac{\bar{\nu}}{H} \right)^2 (D_{ij}' L_{kj}' + L_{ki}' D_{kj}') + \frac{H}{\eta \nu} \alpha_2 \left(\frac{\bar{\nu}}{H} \right)^2 D_{ik}' D_{kj}'$$

$$\tau_{ij}' = D_{ij}' + \frac{\alpha_1}{\eta} \frac{1}{t_f} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + \frac{\alpha_1 \left(\frac{\bar{\nu}}{H} \right)^2}{\eta \frac{\bar{\nu}}{H}} (D_{ij}' L_{kj}' + L_{ki}' D_{kj}') + \frac{\alpha_2 \left(\frac{\bar{\nu}}{H} \right)^2}{\eta \frac{\bar{\nu}}{H}} D_{ik}' D_{kj}'$$

Se sabe que:

$$\lambda_1 = \frac{\alpha_1}{\eta}, \quad \lambda_2 = \frac{\alpha_2}{\eta}$$

$$\tau_{ij}' = D_{ij}' + \frac{\lambda_1}{t_f} \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + \lambda_1 \frac{\bar{\nu}}{H} (D_{ij}' L_{kj}' + L_{ki}' D_{kj}') + \lambda_2 \frac{\bar{\nu}}{H} D_{ik}' D_{kj}'$$

Además:

$$De = \frac{\lambda_1}{t_f}, \quad We_1 = \lambda_1 \frac{\bar{\nu}}{H} \quad \text{y} \quad We_2 = \lambda_2 \frac{\bar{\nu}}{H}$$

Así:

$$\tau_{ij}' = D_{ij}' + De \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + We_1 (D_{ij}' L_{kj}' + L_{ki}' D_{kj}') + We_2 D_{ik}' D_{kj}'$$

En notación tensorial:

$$\underline{\underline{\tau}}' = \underline{\underline{D}}' + De \frac{D\underline{\underline{D}}'}{Dt'} + We_1 (\underline{\underline{D}}' \cdot \underline{\underline{L}}' + \underline{\underline{L}}'^T \cdot \underline{\underline{D}}') + We_2 \underline{\underline{D}}' \cdot \underline{\underline{D}}'$$

Por la hipótesis de Weissenberg, $\alpha_2 = 0$:

$$\tau_{ij}' = D_{ij}' + De \frac{DD_{ij}'}{Dt'} + We_1 (D_{ij}' L_{kj}' + L_{ki}' D_{kj}')$$

$$\underline{\underline{\tau}}' = \underline{\underline{D}}' + De \frac{D\underline{\underline{D}}'}{Dt'} + We_1 (\underline{\underline{D}}' \cdot \underline{\underline{L}}' + \underline{\underline{L}}'^T \cdot \underline{\underline{D}}') \quad (\text{C-6})$$

Ecuación de balance de moles para el monómero.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla C_A = -D_{AB} \nabla^2 C_A + k C_A^2 \quad (C-7)$$

En notación de índices:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_k \frac{\partial C_A}{\partial x_k} = -D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x_k^2} - k C_A^2$$

Adimensionalizando:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial C_A'} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} \frac{\partial t'}{\partial t} = C_{A0} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} \frac{1}{t_f} = \frac{C_{A0}}{t_f} \frac{\partial C_A'}{\partial t'}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial C_A'} = C_{A0}, \quad \frac{\partial t'}{\partial t} = \frac{1}{t_f}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x_k} = \frac{\partial C_A}{\partial C_A'} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} \frac{\partial x_k'}{\partial x_k} = C_{A0} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} \frac{1}{H} = \frac{C_{A0}}{H} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'}$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x_k^2} = \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial C_A}{\partial x_k} = \frac{\partial x_k'}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_k'} \frac{\partial C_A}{\partial C_A'} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} \frac{\partial x_k'}{\partial x_k} = \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x_k'} C_{A0} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} \frac{1}{H} = \frac{C_{A0}}{H^2} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2}$$

Sustituyendo:

$$\frac{C_{A0}}{t_f} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + \bar{v} v_k' \frac{C_{A0}}{H} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -D_{AB} \frac{C_{A0}}{H^2} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - k C_{A0}^2 C_A'^2$$

Multiplicando por $\frac{t_f}{C_{A0}}$:

$$\frac{t_f}{C_{A0}} \frac{C_{A0}}{t_f} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + \frac{t_f}{C_{A0}} \frac{\bar{v}}{H} v_k' \frac{C_{A0}}{H} \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -\frac{t_f}{C_{A0}} D_{AB} \frac{C_{A0}}{H^2} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - \frac{t_f}{C_{A0}} k C_{A0}^2 C_A'^2$$

$$\frac{\partial C_A'}{\partial t'} + t_f \frac{\bar{v}}{H} v_k' \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -t_f \frac{D_{AB}}{H^2} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - t_f k C_{A0} C_A'^2$$

Se sabe que $t_f = \frac{L}{v}$ y se multiplica por $\frac{H}{L}$:

$$\frac{H}{L} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + \frac{H \bar{v}}{L v} v_k' \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -\frac{H \bar{v}}{L v} \frac{D_{AB}}{H^2} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - \frac{H \bar{v}}{L v} k C_{A0} C_A'^2$$

$$\frac{H}{L} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + v_k' \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -\frac{1}{v} \frac{D_{AB}}{H} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - \frac{H}{v} k C_{A0} C_A'^2$$

$$\frac{H}{L} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + v_k' \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -\frac{1}{v} \frac{D_{AB}}{H} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - \frac{1}{v} \frac{1}{\frac{H}{k C_{A0}}} C_A'^2$$

Se sabe que $\bar{\chi} = \frac{\bar{v}}{H}$, $t_R = \frac{1}{k C_{A0}}$, $Da = \frac{1}{\bar{\chi} t_R}$:

$$\frac{H}{L} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + v_k' \frac{\partial C_A'}{\partial x_k'} = -\frac{1}{v} \frac{D_{AB}}{H} \frac{\partial^2 C_A'}{\partial x_k'^2} - Da C_A'^2$$

En notación tensorial:

$$\frac{H}{L} \frac{\partial C_A'}{\partial t'} + \underline{v}' \cdot \nabla' C_A' = -\frac{1}{v} \frac{D_{AB}}{H} \nabla'^2 C_A' - Da C_A'^2 \quad (C-8)$$

APÉNDICE D.

RESUMEN DE RESULTADOS.

Flujo volumétrico constante.

a) *Coordenadas rectangulares.*

	NEWTONIANO	LEY DE LA POTENCIA	2° ORDEN
Presión	$p_0' = \frac{3}{4} Q'^2 \frac{L}{W} t'$	$p_0' = - \left(-\frac{1+2n}{4n} \right)^n Q'^{n+1} \frac{L}{W} t'$	-----
Velocidad	$v_x'(z', t') = \frac{3}{8} Q'(t') (1 - z'^2)$	$v_x'(t', z') = \frac{1+2n}{4(1+n)} Q'(t') \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1} \right)$	-----
Concent. de monómero	$\frac{1}{C_A'(x', z', t')} = 1 + \frac{8Da}{3Q'(t')(1 - z'^2)} x'$	$\frac{1}{C_A'(x', z', t')} = 1 + 4 \frac{1+n}{1+2n} \frac{Da}{Q'(t') \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1} \right)} x'$	-----
Posición del frente	$x^{*'} = \frac{L}{W} Q' t'$	$x^{*'} = \frac{L}{W} Q' t'$	
Mn	$\bar{M}_n(x', z', t') = \frac{1}{C_A'} M_0$	$\bar{M}_n(x', z', t') = \frac{1}{C_A'} M_0$	-----
Mw	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$	-----

b) Coordenadas cilíndricas

	NEWTONIANO	LEY DE LA POTENCIA
Presión	$p_0' = \frac{3}{8\pi} Q' \ln \left[\left(\frac{H}{R_r} \right)^2 \frac{R}{2\pi H} Q' t' + 1 \right]$	$p_0' = \frac{1}{1-n} \left(\frac{1+2n}{4\pi n} \right)^n Q'^n \left\{ \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}(1-n)} - \left(\frac{R_r}{H} \right)^{1-n} \right\}$
Velocidad	$v_r'(r', z', t') = \frac{3}{8\pi r'} Q'(t') (1 - z'^2)$	$v_r'(r', z', t') = \frac{1}{4\pi} \frac{1+2n}{1+n} \frac{Q'(t')}{r'} \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1} \right)$
Concent. de monómero	$\frac{1}{C_A'(r', z', t')} = 1 + \frac{4\pi Da}{3Q'(t')(1 - z'^2)} \left[r'^2 - \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]$	$\frac{1}{C_A'(r', z', t')} = 1 + 2\pi \frac{1+n}{1+2n} \frac{Da}{Q'(t') \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1} \right)} \left[r'^2 - \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]$
Posición del frente	$R'^* = \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$R'^* = \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$
Mn	$\bar{M}_n(x', z', t') = \left(\frac{1}{C_A'} \right) M_0$	$\bar{M}_n(x', z', t') = \left(\frac{1}{C_A'} \right) M_0$
Mw	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$

	2° ORDEN	2° ORDEN & LP
Presión	$p_0' = 7We \left\{ \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{R_r}{H} \right\} + \frac{3}{8\pi} Q' \ln \left[\left(\frac{H}{R_r} \right)^2 \frac{R}{2\pi H} Q' t' + 1 \right]$	$p_0' = 7W \left\{ \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{R_r}{H} \right\} + \frac{1}{1-n} \left(\frac{1+2n}{4\pi n} \right)^n Q'^n \left\{ \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}(1-n)} - \left(\frac{R_r}{H} \right)^{1-n} \right\}$
Vel.	$v_r'(r', z', t') = \frac{3}{8\pi r'} Q'(t') (1 - z'^2)$	$v_r'(r', z', t') = \frac{1}{4\pi} \frac{1+2n}{1+n} \frac{Q'(t')}{r'} \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1} \right)$
Posición del frente	$R'^* = \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$R'^* = \left[\frac{R}{2\pi H} Q' t' + \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$
Concent. de mon.	$\frac{1}{C_A'(r', z', t')} = 1 + \frac{4\pi Da}{3Q'(t')(1 - z'^2)} \left[r'^2 - \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]$	$\frac{1}{C_A'(r', z', t')} = 1 + 2\pi \frac{1+n}{1+2n} \frac{Da}{Q'(t') \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1} \right)} \left[r'^2 - \left(\frac{R_r}{H} \right)^2 \right]$
Mn	$\bar{M}_n(x', z', t') = \left(\frac{1}{C_A'} \right) M_0$	$\bar{M}_n(x', z', t') = \left(\frac{1}{C_A'} \right) M_0$
Mw	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$

Presión constante.

a) Coordenadas rectangulares.

	NEWTONIANO	LEY DE LA POTENCIA	2º ORDEN
Velocidad	$v_x'(z', t') = \frac{p_0' - p_F'}{2x_F'} (1 - z'^2)$	$v_x' = - \frac{\left[\frac{p_0' - p_F'}{x_F'} \right]^{\frac{1}{n}}}{\frac{1}{n} + 1} \left(1 - z'^{\frac{1}{n} + 1} \right)$	-----
Flujo volumétrico y Posición del frente	Expresión diferencial no lineal	Expresión diferencial no lineal	-----
Concent. de monómero	$\frac{1}{C_A'} = 1 + \frac{Da}{\frac{p_0' - p_F'}{2x_F'} (1 - z'^2)} x'$	$\frac{1}{C_A'} = 1 + \frac{Da}{-\frac{\left[\frac{p_0' - p_F'}{x_F'} \right]^{\frac{1}{n}}}{\frac{1}{n} + 1} \left(1 - z'^{\frac{1}{n} + 1} \right)} x'$	-----
Mn	$\bar{M}_n(x', z', t') = \frac{1}{C_A'} M_0$	$\bar{M}_n(x', z', t') = \frac{1}{C_A'} M_0$	-----
Mw	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1 \right) M_0$	-----

b) Coordenadas cilíndricas.

	NEWTONIANO	LEY DE LA POTENCIA
Velocidad	$v_r'(r', z', t') = \frac{p_0' - p_R'}{2r' \ln\left(\frac{R}{R_r}\right)} (1 - z'^2)$	$v_r'(r', z', t') = \frac{\left[(1-n) \left[\left(\frac{R}{H}\right)^{1-n} - \left(\frac{R_r}{H}\right)^{1-n} \right] \right]^{\frac{1}{n}}}{\left(\frac{1}{n} + 1\right) r'} \left(1 - z'^{\frac{1}{n} + 1}\right)$
Flujo volumétrico	Expresión diferencial no lineal	Expresión diferencial no lineal
Concent. de Monómero	$\frac{1}{C_A'} = 1 + \frac{Da \ln\left(\frac{R}{R_r}\right)}{(p_0' - p_R')(1 - z'^2)} \left[r'^2 - \left(\frac{R_r}{H}\right)^2 \right]$	$\frac{1}{C_A'} = 1 + \frac{\left(\frac{1}{n} + 1\right) Da}{\left\{ (1-n) \left[\left(\frac{R}{H}\right)^{1-n} - \left(\frac{R_r}{H}\right)^{1-n} \right] \right\}^{\frac{1}{n}} \left(1 - z'^{\frac{1}{n} + 1}\right)} \left\{ r'^2 - \left(\frac{R_r}{H}\right)^2 \right\}$
Mn	$\bar{M}_n(x', z', t') = \left(\frac{1}{C_A'}\right) M_0$	$\bar{M}_n(x', z', t') = \left(\frac{1}{C_A'}\right) M_0$
Mw	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1\right) M_0$	$\bar{M}_w(x', z', t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1\right) M_0$

	2° ORDEN	2° ORDEN & LP
Velocidad	$v_r'(r',z',t') = \frac{p_0' - p_R' - \frac{7We}{H}(R - R_r)}{2r' \ln\left(\frac{R}{R_r}\right)} (1 - z'^2)$	$v_r'(r',z',t') = \frac{\left\{ (1-n) \frac{p_0' - p_R' - 7W\left(\frac{R}{H} - \frac{R_r}{H}\right)}{\left[\left(\frac{R}{H}\right)^{1-n} - \left(\frac{R_r}{H}\right)^{1-n}\right]} \right\}^{\frac{1}{n}}}{\left(\frac{1}{n} + 1\right)r'} \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1}\right)$
Flujo volumétrico y posición del frente	Expresión diferencial no lineal	Expresión diferencial no lineal
Concent. de Monómero	$\frac{1}{C_A'} = 1 + \frac{Da \ln\left(\frac{R}{R_r}\right)}{\left[p_0' - p_R' - \frac{7We}{H}(R - R_r) \right] (1 - z'^2)} \left[r'^2 - \left(\frac{R_r}{H}\right)^2 \right]$	$\frac{1}{C_A'} = 1 + \frac{\left(\frac{1}{n} + 1\right)Da}{\left\{ (1-n) \frac{p_0' - p_R' - 7W\left(\frac{R}{H} - \frac{R_r}{H}\right)}{\left[\left(\frac{R}{H}\right)^{1-n} - \left(\frac{R_r}{H}\right)^{1-n}\right]} \right\}^{\frac{1}{n}} \left(1 - z'^{\frac{1}{n}+1}\right)} \left\{ r'^2 - \left(\frac{R_r}{H}\right)^2 \right\}$
Mn	$\bar{M}_n(x',z',t') = \left(\frac{1}{C_A'}\right) M_0$	$\bar{M}_n(x',z',t') = \left(\frac{1}{C_A'}\right) M_0$
Mw	$\bar{M}_w(x',z',t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1\right) M_0$	$\bar{M}_w(x',z',t') = \left(\frac{2}{C_A'} - 1\right) M_0$

***Ley de la potencia no se cumple para coordenadas cilíndricas por la integración cuando n=1 que da el logaritmo que se observa en el newtoniano.