



Universidad Autónoma de Zacatecas

“Francisco García Salinas”

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

Área de Ciencias de la Ingeniería

*“Simulación del proceso de inyección del elastómero EPDM, mediante
modelado fenomenológico”*

“TESIS DE GRADO”

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ingeniería y Tecnología Aplicada

PRESENTA

M. en C. Salvador Gómez Jiménez

ASESORES

Dr. Rodrigo Castañeda Miranda

Dr. Luis Octavio Solís Sánchez

Dra. Ana María Becerra Ferreiro

Zacatecas, Zac., junio 2019

Índice Temático

Descripción del Proyecto de Investigación.....	4
i. Antecedentes.....	4
ii. Planteamiento del Problema.....	5
iii. Justificación.....	5
iv. Objetivos.....	6
a. Objetivo General.....	6
b. Objetivos Específicos.....	6
v. Hipótesis.....	6
vi. Aporte científico y tecnológico.....	6
Abstract.....	8
Resumen.....	9
Capítulo I.....	10
Estado del Arte.....	10
1.1. Estudio Reológico.....	10
1.2. Propiedades de los Polímeros.....	10
1.3. Proceso de Manufactura por Inyección.....	14
1.4. Inyección de Polímeros.....	15
1.4.1. Ciclo del Proceso de Inyección.....	16
1.5. Parámetros que intervienen en el Proceso de Inyección de Elastómeros.....	16
1.5.1. Cinética de Vulcanización (componente elástica).....	17

1.5.2.	Viscosidad	21
1.6.	Ecuaciones que Gobiernan el Proceso de Inyección.....	26
1.7.	Generalidades del Método del Elemento Finito.....	30
Capítulo II		32
Materiales y Métodos		32
2.1.	Propiedades del Polímero EPDM	32
2.2.	Reómetros y estándares	33
2.3.	Método de Ensayo en Reometro	33
2.5.	Metodología para la obtención de los parámetros cinéticos.....	34
2.5.1.	Adquisición y adecuación de las imágenes	35
2.5.2.	Transformación de coordenadas.....	37
2.5.3.	Regresión no lineal	40
2.6.	Parámetros para la Simulación.....	42
Capítulo III.....		45
Resultados y Discusión.....		45
3.1.	Procesamiento de imágenes	45
3.2.	Parámetros Cinéticos de Vulcanización	48
3.3.	Parámetros del Modelo de Viscosidad Aparente	55
Capítulo IV.....		64
Conclusiones		64
Referencias.....		66

Descripción del Proyecto de Investigación

i. Antecedentes

Uno de los procesos ampliamente utilizado en los diversos sectores manufactureros es la inyección en moldes en sus diferentes variantes, desde los metales no ferrosos hasta los polímeros. Dentro de la inyección de polímeros, éstos pueden ser termoplásticos (plásticos) o elastómeros (hules), ser inyectados por colada caliente o fría.

El ciclo de inyección de hule consiste en tres etapas que son: llenado, empaquetado y curado; durante el proceso de llenado, el polímero comienza a fluir por el sistema de inyección a través de los canales de distribución hasta llenar por completo las cavidades del molde, en la fase de empaquetado cuando están completamente llenas las cavidades, la presión sobre el polímero se sostiene con el fin de compensar las contracciones de este, la etapa de curado se lleva a cabo de forma coincidente con las fases de llenado y empaquetado; dicha etapa provee el tiempo necesario para que el caucho vulcanice hasta un 90 % aproximadamente que es el mínimo necesario para expulsar la pieza sin deformarla, completándose el proceso con la apertura del molde y la expulsión de la pieza [1],[2].

Durante las etapas descritas existe una fuerte relación entre las propiedades del material, los parámetros de la máquina (presión y temperatura) y las variables operativas (geometría de los alimentadores y dimensiones de la pieza), lo que hace que el diseño del proceso sea en extremo complejo [3].

El comportamiento físico del polímero EPDM o elastómero propileno-dieno monómero, es una combinación entre un fluido viscoso y un sólido hiperelástico en el que varía el tiempo de fluidez con respecto de la temperatura por lo que se define como un semi-sólido viscoelástico. Conforme se somete a incrementos de temperatura transita del estado de flujo viscoso al sólido hiperelástico. Los elastómeros pierden fluidez a medida que estos incrementan su temperatura debido a que se genera una reacción química de tipo exotérmica, por tal motivo se dispone de un tiempo finito para realizar el proceso de inyección antes de que cure el polímero. En general, la temperatura influye en el comportamiento viscoelástico, es decir en la capacidad de fluir. Por otro lado, el polímero EPDM fluye presurizado a través del sistema de alimentación para llenar las cavidades que formaran la pieza. Este sistema se compone de ductos en diferentes direcciones y diámetros, así como de bifurcaciones cuyas paredes se encuentran a una

temperatura mayor que la del elastómero y cuando el EPDM comienza a fluir también ocurre transferencia de calor entre las paredes del molde y éste.

Se torna complejo establecer la relación que guarda la geometría del sistema de alimentación con respecto de la capacidad de fluir en función de la distribución de temperaturas y la presión de inyección.

ii. Planteamiento del Problema

Las características y funcionalidad del producto final están en función de la estabilidad dimensional y las propiedades físico-químicas que se desarrollan influenciadas, como ya se mencionó, por factores como temperatura de inyección, velocidad de llenado, perfiles de presión de empaquetamiento, gradientes de temperatura generados entre el polímero y el molde, por mencionar algunos de los más importantes [4],[5]. Conforme se complica la geometría de la pieza con diseños intrincados, superficies complejas o espesores variados, se hace latente la necesidad de simular el proceso con el fin de determinar las condiciones adecuadas para el moldeo [6].

Por lo tanto, es necesario e imprescindible establecer las relaciones entre los campos viscosos, elásticos y térmicos para el polímero EPDM a través de las leyes constitutivas de la mecánica del medio continuo que gobiernan el proceso para modelar la respuesta del polímero a las variables de estado a las que estará sometido.

iii. Justificación

La industria maquiladora de piezas de hule, particularmente la industria automotriz, requiere garantizar la calidad del producto final acorde a estándares de fabricación y control de costos de producción. La calidad del producto está en función de la estabilidad dimensional y las propiedades físico-químicas que se desarrollan en el proceso de vulcanizado. Por ende, se requieren de modelos matemáticos que nos permitan modelar el fenómeno físico y de métodos numéricos robusto que nos permitan encontrar soluciones a dichos modelos [7]; de igual forma se requiere determinar el nivel de influencia que tienen los parámetros operativos sobre el resultado final de la pieza.

En este trabajo de investigación se pretende obtener un modelado matemático capaz de predecir la cinética de vulcanizado y la evolución de la viscosidad en función de la distribución de temperaturas durante el

proceso de inyección empleando la mecánica del medio continuo, y que éste se pueda resolver numéricamente para mostrar gráficamente los resultados a partir del método del elemento finito.

Una vez que dichos parámetros sean identificados y controlados se podría lograr la optimización de los sistemas de alimentación acorde a las necesidades particulares y a los estándares exigidos por el mercado del producto.

iv. Objetivos

a. Objetivo General

Establecer las relaciones entre los campos viscosos, elásticos y térmicos del polímero EPDM a través de las leyes constitutivas de la mecánica del medio continuo para modelar la respuesta del polímero a las variables de estado a las que estará sometido.

b. Objetivos Específicos

1. Modelar la cinética de curado del EPDM empleando modelos fenomenológicos
2. Modelar comportamiento viscoso del EPDM empleando modelos fenomenológicos.
3. Simular el proceso de inyección de hule para el polímero EPDM

v. Hipótesis

Es posible obtener un modelo matemático que permite simular los parámetros de operación del polímero EPDM empleando las ecuaciones constitutivas del medio continuo.

vi. Aporte científico y tecnológico

Simulación de la respuesta del polímero ASTM D2000 / SAE J200 EPDM a las variables de estado de presión, temperatura y volumen a través de un modelo matemático basado en las leyes constitutivas de la mecánica del medio continuo.

Obtención del orden de la reacción, n , en función de la temperatura.

Desarrollo de un algoritmo para determinar los parámetros cinéticos de curado a partir de discretizar curvas obtenidas de reómetros.

Obtención de la viscosidad aparente en función del límite de fluidez.

Contribuir al desarrollo tecnológico en el sector manufacturero de la inyección de hule para la industria automotriz instalada recientemente en el Estado

Contribuir a la competitividad a nivel mundial de la industria local haciendo uso eficiente de la materia prima y optimizando recursos energéticos.

Vinculación de la Universidad Autónoma de Zacatecas con el sector industrial, en específico con la industria manufacturera de partes para automóviles.

Abstract

In chemical injection processes, the chemical kinetics is determinant, that is, the velocities of the reactions and the mechanisms through which they are produced. The validity and applicability of mathematical models of kinetics in semi-solid state is considered a controversial issue. Due to the complexity of the curing kinetics, models of order n are used according to the shape of the reaction trajectories. To describe the curing fraction and the curing speed of the EPDM polymer from a phenomenological approach, the Kamal-Sourour and Isayev-Deng models were used in this investigation. The EPDM polymer was tested in a mobile chamber rheometer (MDR) under isothermal conditions at six different temperatures. Using non-linear adjustments, the kinetic parameters were determined as a function of time and temperature in the Kamal-Sourour model; the reaction order n was proposed as an Arrhenius type expression. In order to validate the proposed model, a comparative study was carried out between the Isayev-Deng model and the experimental results. Finally, using the adjusted models, a graphical and analytical description of the fraction of curing α (T, t) and curing speed ($d\alpha / dt$) of the material was made.

The mobile camera rheometry (MDR) technique is used to measure the elastic and viscous components of rubber. The analysis of rheometry and kinetic modeling are used to obtain mathematical models of viscosity as a function of time, temperature and degree of curing. With the prediction of kinetic and viscous behavior, it is possible to control, optimize and design the process according to the properties of the material. The phenomenological model of Kamal-Sourour is used to describe the curing kinetics, while the Carreau-Macosko model is used to model the viscous behavior. In this work, non-linear regression tools are used to find the parameters of the models and a mathematical model is proposed to describe the apparent viscosity according to the degree of vulcanization. Said model is contrasted with experimental results made to the industrial ethylene-propylene-diene EPDM elastomer that includes chemical agents as additives for processing. The mathematical model is consistent for the material tested, validating the methodology developed to be applied to any thermosetting or elastomeric resin.

Resumen

En los procesos de inyección de hule es determinante la cinética química, es decir, las velocidades de las reacciones y los mecanismos a través de los cuales estas se producen. La validez y aplicabilidad de los modelos matemáticos de la cinética en estado semisólido es considerado un tema controvertido. Debido a lo complejo de la cinética de curado se emplean modelos de orden n de acuerdo con la forma de las trayectorias de reacción. Para describir la fracción de curado y la velocidad de curado del polímero EPDM desde un enfoque fenomenológico, en esta investigación se emplearon los modelos de Kamal–Sourour e Isayev–Deng respectivamente. El polímero EPDM fue ensayado en un reómetro de cámara móvil (MDR) en condiciones isotérmicas a seis diferentes temperaturas. Mediante ajustes no lineales se determinaron los parámetros cinéticos en función del tiempo y la temperatura en el modelo de Kamal–Sourour; se propuso el orden de reacción n como una expresión tipo Arrhenius. Con el fin de validar el modelo propuesto, se realizó un estudio comparativo entre el modelo de Isayev–Deng y los resultados experimentales. Finalmente, utilizando los modelos ajustados, se hizo una descripción gráfica y analítica de la fracción de curado $\alpha(T, t)$ y la velocidad de curado ($d\alpha/dt$) del material.

La técnica de reometría de cámara móvil (MDR) se utiliza para medir las componentes elástica y viscosa del caucho. El análisis de la reometría y el modelado cinético se utilizan para obtener modelos matemáticos de viscosidad en función del tiempo, la temperatura y el grado de curado. Con la predicción del comportamiento cinético y viscoso es posible el control, la optimización y el diseño del proceso en función de las propiedades del material. El modelo fenomenológico de Kamal-Sourour se utiliza para describir la cinética de curado, mientras que el modelo Carreau-Macosko sirve para modelar el comportamiento viscoso. En este trabajo se utilizan herramientas de regresión no lineal para encontrar los parámetros de los modelos y se propone un modelo matemático para describir la viscosidad aparente en función del grado de vulcanización. Dicho modelo se contrasta con resultados experimentales efectuados al elastómero de etileno – propileno - dieno EPDM de tipo industrial que incluye agentes químicos como aditivos para el procesamiento. El modelo matemático resulta consistente para el material ensayado, validando la metodología desarrollada para aplicarse a cualquier resina termoestable o elastomérica.

Capítulo I

Estado del Arte

1.1. Estudio Reológico

El desarrollo de la industria de los polímeros a principios de siglo XX, seguido por la aparición a gran escala de procesos de producción de elastómeros, junto con otros materiales, como adhesivos, alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, fluidos biológicos, asfaltos, aceites, combustibles, etc., dio lugar a la aparición de un conjunto de nuevos materiales con un comportamiento de flujo algo fuera de lo normal, cuyo comportamiento no podría ser explicado únicamente por las leyes clásicas. En 1920 el estudio de tales materiales provocó que Eugene Bingham acuñara el término ‘Reología’, del griego $\rho\epsilon\iota\nu$, fluir, que etimológicamente significa estudio del flujo, fue aceptada en el año 1929, cuando se fundó la American Society of Rheology [8].

Por lo tanto, la reología, la podemos definir como la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir [9].

El comportamiento reológico de los polímeros implica varios fenómenos muy diversos que pueden relacionarse en algún grado con diferentes mecanismos moleculares. Estos fenómenos y sus principales mecanismos dan origen a sus propiedades viscoelásticas, en la que se conserva la libertad de movimiento local asociada a los movimientos de cadena a pequeña escala, pero están impedidos los movimientos a gran escala (flujo) por las restricciones de una estructura reticular difusa, en la que la deformación de la muestra de polímero es irreversible y depende del tiempo, está asociada (como la elasticidad en el elastómero) con la distorsión de las cadenas de polímero a partir de sus conformaciones de equilibrio, por un movimiento activado de los segmentos que implican rotación alrededor de los enlaces químicos [10].

1.2. Propiedades de los Polímeros

La estructura o estados amorfo y cristalino son términos que se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La Figura 1 muestra un esquema de un sistema amorfo, uno semicristalino y otro cristalino. En estado sólido algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en lugar de semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino.

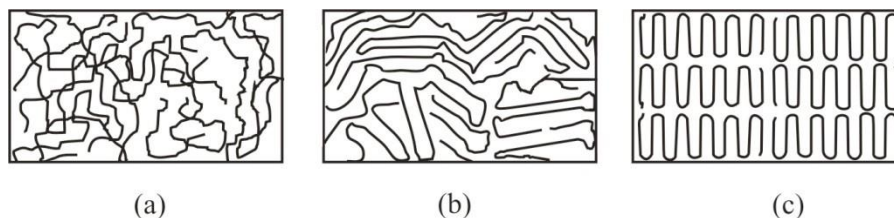


Figura 1; Sistemas amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c).

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la polimerización de una pequeña cantidad de otro monómero limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes.

En el estado líquido o fundido las moléculas del polímero se encuentran por lo general ovilladas y enredadas si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación. En una situación de este tipo el volumen no ocupado (volumen libre) asociado con cada molécula es alto. En las moléculas reales, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos [11].

En la Figura 2 se representa la variación del volumen específico de dos polímeros a y b con la temperatura. A temperaturas elevadas los polímeros termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra. En esta situación el volumen libre asociado a las moléculas es grande y por tanto el volumen específico también lo será. Para que un segmento de una

cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica y en las condiciones descritas hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento, y el volumen específico disminuye gradualmente. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, cuando se alcanza una temperatura determinada todos los sistemas tienden a ordenar sus moléculas formando redes cristalinas sólidas. El polímero a de la Figura 2 es un material con capacidad de cristalizar y presenta una temperatura de cristalización, T_c , a la que se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una temperatura de fusión, T_m , muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al fundido.

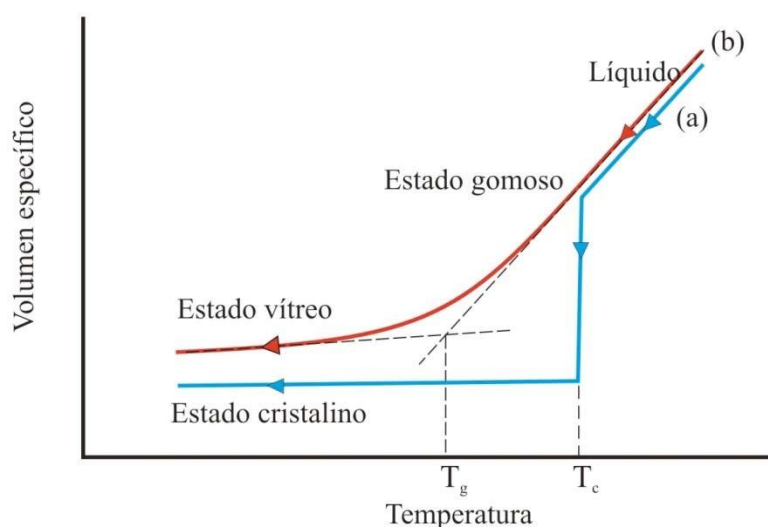


Figura 2, Variación del volumen específico en función de la temperatura para a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo.

Las moléculas de polímero que poseen una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la temperatura a la que cabría esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado elevada, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir una conformación cristalina. De modo que, en estos casos, en el estado sólido persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. Es el caso del polímero amorfo b representado en la Figura 2 en el que, como se puede ver, la disminución del volumen específico se produce de forma gradual

con la temperatura. En estos polímeros existe una temperatura, la temperatura de transición vítrea, T_g , a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades. A temperaturas por encima de la T_g segmentos relativamente grandes de 10 o 50 unidades de repetición se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos, logrando modificar su conformación, mientras que por debajo de esta temperatura los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños, impidiendo una reorganización. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (estado vítreo), los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia. Mientras que por encima de su T_g los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros [12]. El término temperatura de fusión se debe emplear solo para los polímeros cristalinos o semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por encima de la T_g las cadenas adquieren mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de intervalo de reblandecimiento y estrictamente hablando no se puede decir que el polímero se encuentra fundido. Los polímeros cristalinos pueden presentar también temperatura de transición vítrea pues la cristalización sólo ocurre hasta una cierta extensión y siempre habrá regiones amorfas en un polímero sólido. Hasta cierto punto las propiedades de los polímeros cristalinos dependerán de si las regiones amorfas residuales se encuentran en el estado vítreo (por debajo de T_g) o en el estado caucho (por encima de la T_g).

Durante el procesado los polímeros se comportan de forma bastante diferente dependiendo de si tienen capacidad para cristalizar o no. Igualmente algunas propiedades del producto final están fuertemente influenciadas por el grado de cristalinidad alcanzado por el material.

Como se ha comentado, los polímeros cristalinos contienen regiones amorfas además de las cristalinas. Cuando estos materiales se calientan en principio se consigue un reblandecimiento debido a la movilidad que adquieren gradualmente las moléculas de las regiones amorfas, si bien las moléculas que se encuentran en la región cristalina siguen en estado sólido. Cuando se alcanza el punto de fusión de los cristales la estructura colapsa y todas las cadenas adquieren gran movilidad. El procesado de los materiales cristalinos debe, por tanto, realizarse por encima del punto de fusión. Por el contrario, en el caso de los polímeros amorfos el procesado debe realizarse por encima de la temperatura de transición vítrea, sin embargo, en este caso el reblandecimiento es gradual. Los grandes grupos de moléculas adquieren movilidad y el polímero se convierte en gomoso y a mayores temperaturas fluye con más facilidad relativa.

Tanto los polímeros amorfos como los cristalinos tienden a contraerse en el procesado durante la etapa de enfriamiento, sin embargo, la contracción es mucho mayor en el caso de los polímeros cristalinos que en el de los polímeros amorfos (1.5 a 3% en polímeros cristalinos frente a 0.4 a 0.8% en polímeros amorfos). Mientras el material con capacidad de cristalizar este fundido se encuentra en estado amorfo, pero tras el enfriamiento las moléculas se empaquetan produciendo una reducción importante en el volumen específico [13].

El encogimiento que sufren los artículos moldeados es debido en este caso al proceso de expansión y contracción térmica y a la formación de cristales. El desarrollo de la cristalinidad será tanto mayor cuanto más lenta sea la velocidad de enfriamiento del material, y lo mismo ocurrirá con la contracción. Por el contrario, los polímeros amorfos no cristalizan durante el enfriamiento y el encogimiento se debe tan solo a la expansión y contracción térmica. En este caso la velocidad de enfriamiento no afecta a la contracción que sufre el artículo moldeado.

La resistencia química de los polímeros también está fuertemente influenciada por el grado de cristalinidad. En los polímeros cristalinos los disolventes pueden atacar ligeramente la superficie del polímero, que tiene una menor cristalinidad. Cuando se aplica un esfuerzo las grietas producidas no se propagan una vez que llegan a las zonas cristalinas. Los polímeros amorfos presentan una mayor solubilidad que los cristalinos. Los disolventes atacan al polímero formando pequeñas grietas que se extienden por todo el polímero cuando se aplica un esfuerzo por mínimo que sea [14].

1.3. Proceso de Manufactura por Inyección

El moldeo por inyección es una de las técnicas más comunes en el procesamiento de polímeros. Este proceso consiste hacer fluir al polímero bajo presión y temperatura en un molde, en el cual la pieza toma su forma. La gran ventaja de este proceso es la posibilidad de fabricar piezas de geometrías complejas a altas velocidades de producción.

En ingeniería, el moldeo por inyección es un proceso semicontinuo que consiste en inyectar un polímero, cerámico o un metal no ferroso en estado semisólido en un molde cerrado a presión, a través de un orificio pequeño llamado compuerta. En ese molde el material se solidifica comenzando a cristalizar en polímeros

semicristalinos o vulcaniza formando entrecruzamientos en polímeros amorfos. La pieza o parte final se obtiene al abrir el molde y sacar de la cavidad la pieza moldeada [15].

El moldeo por inyección es una técnica de las más utilizadas para la fabricación de artículos con geometrías diversas. La industria del plástico ha crecido a una tasa de 12 % anual durante los últimos 25 años, y el principal proceso de transformación de polímeros es el moldeo por inyección, seguido del de extrusión. Los productos fabricados por esta técnica desde los años 50 van desde juguetes, así como una gran cantidad de componentes de partes automotriz hasta componentes para la industria aeroespacial [16].

Para ello se necesita una máquina de inyección que incluya un molde. En este último, se fabrica una cavidad cuya forma es idéntica a la de la pieza que se desea obtener y para su tamaño se aplica un factor de contracción el cual se agrega en las medidas de la cavidad para que al vulcanizar la pieza moldeada se logren las dimensiones deseadas. La cavidad se llena con hule, el cual, al curar mantiene la forma moldeada [17].

El diseño actual de las máquinas de moldeo por inyección ha sido influido por la demanda de productos con diferentes características geométricas, con diferentes polímeros involucrados. Además, su diseño se ha modificado de manera que las piezas moldeadas tengan un menor costo de producción, lo cual exige rapidez de inyección, temperaturas adecuadas, y un ciclo de moldeo corto y preciso [18].

1.4. Inyección de Polímeros

Un émbolo o pistón de inyección se mueve rápidamente hacia adelante y hacia atrás para empujar el polímero semisólido a través del espacio existente entre las paredes del cilindro y una pieza recalentada y situada en el centro de aquél. Esta pieza central se emplea, dada la pequeña conductividad térmica de los polímeros, de forma que la superficie de calefacción del cilindro es grande y el espesor de la capa calentada es diminuta. Bajo la acción combinada del calor y la presión ejercida por el pistón de inyección, el polímero es lo bastante fluido como para llegar al molde donde toma forma la pieza en cuestión. El polímero estará lo suficientemente fluido como para llenar al molde, pero sin que éste se expulse a través de la línea de partición. Pasado un tiempo breve dentro del molde cerrado, el polímero solidifica, el molde se abre y la pieza es removida. El ritmo de producción es muy rápido, en el orden de uno cuantos minutos [19].

1.4.1. Ciclo del Proceso de Inyección

En el ciclo de moldeo se distinguen seis pasos principales y tres etapas:

1. Molde cerrado y vacío. La unidad de inyección carga material y se llena de polímero semisólido.
2. Se inyecta el polímero abriéndose la válvula y, con el husillo que actúa como un pistón, se hace pasar el material a través de la boquilla hacia las cavidades del molde.
3. La presión se mantiene constante para lograr que la pieza tenga las dimensiones adecuadas, pues al solidificar tiende a contraerse.
4. La presión se elimina. La válvula se cierra y el husillo gira para cargar material; al girar también retrocede.
5. La pieza en el molde termina la transferencia de calor (este tiempo es el más caro pues es largo e interrumpe el proceso continuo), la prensa libera la presión y el molde se abre; las barras expulsan la parte moldeada fuera de la cavidad.
6. La unidad de cierre vuelve a cerrar el molde y el ciclo puede reiniciarse [20].

Etapas

- (i) Llenado, una vez que el molde es cerrado, el polímero fundido llena la cavidad interior del molde, moviéndose a través del sistema de alimentación.
- (ii) Empaquetado, la presión de inyección sobre el polímero se mantiene para contrarrestar las posibles contracciones y rechupes causados por los gradientes de temperatura entre el polímero y el molde
- (iii) Curado, se lleva a cabo de forma coincidente con las fases de llenado y empaquetado, esta fase provee el tiempo necesario para que la pieza cure entre un 80 y 90 %, que es el mínimo necesario para expulsar la pieza sin deformarla, finalmente completándose el proceso con la apertura del molde y la expulsión de la pieza [17].

1.5. Parámetros que intervienen en el Proceso de Inyección de Elastómeros

1.5.1. Cinética de Vulcanización (componente elástica)

La cinética asociada a un proceso químico no queda perfectamente caracterizada hasta que no se conoce lo que se denomina el triplete cinético: la energía de activación, el factor pre-exponencial y el modelo cinético, representados por las funciones diferencial $f(\alpha)$ o integral $g(\alpha)$. Conocido el modelo (funciones $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$), la caracterización del proceso químico quedaría resuelta, pero en la mayoría de los casos o es desconocido o es demasiado complejo, y en cualquier caso se ha de recurrir a modelos simplificados que aproximen el comportamiento del sistema [21].

Por lo regular se recurre a reemplazar la concentración molar de reactivos por el llamado grado de reacción, conversión o fracción de curado α , que generalmente se define por la ecuación (1)

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (1)$$

y se mide mediante cualquier otra propiedad física que se elija para representar el sistema. En este trabajo se emplea la viscosidad de Mooney (torque en el reómetro), la cual puede ser normalizada como fracción de conversión α [22], es decir, el estudio se llevó a cabo desde un enfoque fenomenológico.

Debido a lo complejo de la cinética de curado se emplean modelos de orden n de acuerdo con la forma de las trayectorias de reacción las cuales son secuenciales y paralelas. Estos modelos permiten una mejor aproximación para describir el comportamiento de la velocidad de vulcanización en términos de una reacción autocatalítica. Entre los más generalizados y que mejor se ajustan se encuentran el de Kamal-Ryan, Sestak-Berggren e Isayev-Deng, a partir de los cuales se puede modelar la velocidad determinando los parámetros cinéticos que intervienen tales como el orden de reacción y las constantes de velocidad.

De manera general la velocidad de curado se expresará con el modelo diferencial de la ecuación (2).

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = [K(T)]f(\alpha) \quad (2)$$

El modelo de Kamal-Ryan fue desarrollado originalmente para describir el mecanismo de reacción gradual en materiales de caucho usando dos parámetros para el orden de reacción (m, p), donde el orden n total de la reacción será $(m+p)$ y dos constantes de velocidad (k_1, k_2) , ecuación (3) [23]

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^p \quad (3)$$

En tanto que el modelo de Sestak-Berggren presenta sólo una constante de velocidad

$$[K(T)] = k(T) \quad (4)$$

y

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^p \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (2):

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = k(T)\alpha^m(1 - \alpha)^p \quad (6)$$

donde α es la fracción adimensional de curado, k es la constante de velocidad dependiente de la temperatura, m y p son los parámetros para el orden de la reacción ($0 \leq m \leq 1, p \geq 1$) [24].

α experimental se calcula empleando la ecuación (1), el parámetro k , se expresa con la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (7)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

De la ecuación (6), expresando el tiempo de curado en función de α se tiene

$$\int_0^{t_r} k(T) dt = \int_0^\alpha \frac{1}{\alpha^m (1-\alpha)^n} d\alpha \quad (8)$$

de lo que resulta

$$t_r = \frac{\alpha^{1-m}}{k(T)(1-m)} F(1-m, p; 2-m; \alpha) \quad (9)$$

donde F denota la función hipergeométrica, que se puede definir en términos de la serie como se expresa a continuación:

$$\begin{aligned} F(1-m, p; 2-m; \alpha) = & 1 + \frac{(1-m)p}{1!(2-m)} \alpha + \frac{(1-m)(2-m)p(p+1)}{2!(2-m)(3-m)} \alpha^2 \\ & + \frac{(1-m)(2-m)(3-m)p(p+1)(p+2)}{3!(2-m)(3-m)(4-m)} \alpha^3 + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Alternativamente, la ecuación (8) puede expandirse usando serie de Taylor antes de integrarse para obtener el mismo resultado.

El modelo empírico propuesto por Isayev – Deng para determinar los parámetros cinéticos [25-28], se puede expresar mediante las siguientes ecuaciones:

$$K(T) = k(T)^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

$$f(\alpha) = n\alpha^{n-1/n}(1-\alpha)^{n+1/n} \quad (12)$$

Sustituyendo (11) y (12) en (2) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = nk^{1/n}\alpha^{(n-1)/n}(1-\alpha)^{(n+1)/n} \quad (13)$$

Además, considerando el modelo empírico propuesto por Kamal-Sourour [29]:

$$\alpha = \frac{kt_r^n}{1 + kt_r^n} \quad (14)$$

y sustituyendo (14) en (13) se obtiene el modelo reducido

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = \frac{nkt_r^{n-1}}{(1 + kt_r^n)^2} \quad (15)$$

Donde; $n \geq 1$, el tiempo de reacción t_r corresponde al tiempo total del proceso t , menos el tiempo de inducción t_i .

$$t_r = t - t_i \quad (16)$$

La ecuación (14) describe una reacción que se ralentiza rápidamente a medida que la conversión avanza, tal que $\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha(t) = 1$ debido al agotamiento de los reactivos, por lo que $0 < \alpha < 1$.

Reescribiendo la ecuación (14), expresando el tiempo de curado en función de α tenemos

$$t_r = \left[\frac{\alpha}{k(1-\alpha)} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (17)$$

Aplicando logaritmos a la ecuación (17) obtenemos

$$\ln(t_r) = \frac{1}{n} \ln \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right] + \frac{1}{n} \ln \left[\frac{1}{k} \right] \quad (18)$$

por lo que se espera que las gráficas de $\ln(t_r)$ frente a $\ln[\alpha / ((1 - \alpha))]$ para cualquier temperatura de ensayo dada sean rectas paralelas con pendiente de $1/n$ [28].

El modelo isotérmico de Claxton-Liska se utiliza para definir el tiempo de inducción t_i en función de la temperatura con una ecuación del tipo Arrhenius [29, 30]:

$$t_i = t_0 e^{T_0/T} \quad (19)$$

1.5.2. Viscosidad

Otra peculiaridad de los polímeros, tanto en estado sólido como en disolución o fundido, es su marcado comportamiento viscoelástico. Clásicamente se ha clasificado a los materiales en dos tipos, los elásticos y los viscosos. Ambos términos se acuñaron en el siglo XVII; por una parte, Robert Hooke estableció la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado a un muelle. Por otra parte, Isaac Newton presentó por primera vez el concepto de viscosidad (como un sinónimo de fricción interna), siendo la viscosidad una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación causada. Fluidos que se comportan de acuerdo con esta ley de proporcionalidad se denominan fluidos Newtonianos, siendo el agua y la glicerina los más comunes que siguen este comportamiento. Durante casi 200 años se clasificaron los materiales como fluidos de Newton o sólido de Hooke. En el siglo XVIII comenzaron las primeras dudas respecto a dicha clasificación, cuando Wilhelm Weber llevó a cabo

experimentos con hilos de lana sobre los cuales aplicaba esfuerzos longitudinales, observando que para determinados esfuerzos si se cumplía la ley de Hooke cuando la deformación causada volvía a su origen al retirar la fuerza aplicada, pero a partir de un cierto valor el hilo de lana se extendía para no volver a recuperar su longitud original, lo que en cierto modo correspondía al comportamiento esperado para los líquidos. Maxwell estableció un modelo matemático para justificar el comportamiento de sólidos como los hilos de lana empleados por Weber. En dicho modelo Maxwell propuso que las propiedades de una sustancia son una combinación de una componente elástica y otra viscosa. Este modelo es la base de los utilizados en la actualidad, y fue de gran importancia, ya que dio lugar a que en la comunidad científica de la época naciera el concepto de viscoelasticidad, que describe el comportamiento comprendido entre los extremos clásicos de una respuesta elástica de Hooke y un comportamiento viscoso de Newton. Los polímeros presentan un comportamiento mecánico enteramente dominado por su carácter viscoelástico. Los sólidos viscoelásticos presentan características de líquido y de sólido, con fuertes desviaciones del comportamiento Hookeano o Newtoniano, como se mostrará al comentar diferentes aspectos del comportamiento de los polímeros durante el procesado y durante su vida de servicio.

En la Tabla 1 se muestra el rango de velocidades de corte utilizadas en diversos procesos de transformación de polímeros. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo (como el radio de una tubería o el espesor de una capa).

Tabla 1, Rango de velocidades de corte en diversos procesos.

Proceso	Velocidades de deformación (s ⁻¹)
Sedimentación	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁴
Moldeo por compresión	1 - 10
Extrusión	10 ² – 10 ³
Inyección	> 10 ³

En vista del amplio rango de velocidades de deformación que se aplica en el procesado de polímeros, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la

ley de Newton con la velocidad de deformación. En la Figura 3 se muestran los diversos comportamientos posibles con la velocidad de deformación:

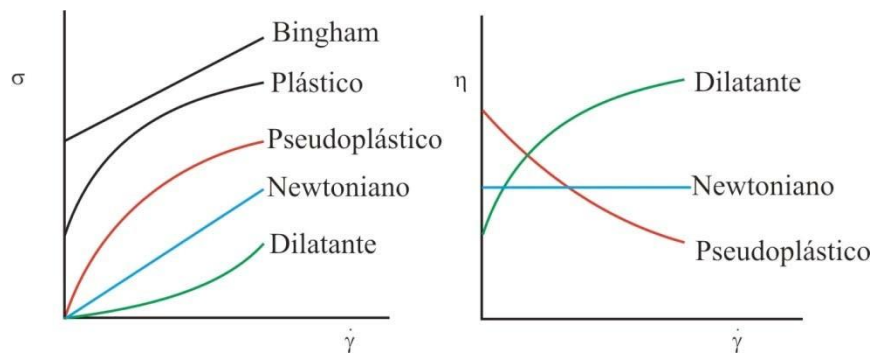


Figura 3, Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación.

El comportamiento dilatante es relativamente raro y lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de corte aplicada. Este aumento es provocado por la reorganización de la microestructura del material [31].

Los materiales pseudoplásticos son aquellos que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Es el comportamiento más común y ha sido ampliamente estudiado. Muchas disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento durante un amplio rango de velocidades de corte, siendo la pseudoplasticidad mas o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión, como veremos. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar en base a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas.

La plasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía cuando son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral; mientras que con un esfuerzo superior al umbral se deforman continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función, lineal o no, de la velocidad de deformación.

El comportamiento tixotrópico se da cuando la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación de la cizalla este comportamiento se presenta en la mayoría de los polímeros fundido. Por el contrario, los fluidos reopéticos son aquellos en los que la viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación del esfuerzo, fenómeno poco frecuente. El comportamiento de estos fluidos depende en gran medida de la historia

previa, hasta el punto que para un mismo material pueden obtenerse curvas de viscosidad distintas, dependiendo del procedimiento experimental. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra.

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad y la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo se superponen durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los polímeros son tixotrópicos y pseudoplasticos.

La viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. La mayoría de los materiales disminuyen su viscosidad con la temperatura; la dependencia es exponencial y puede haber variaciones de hasta un 10% por grado. Para líquidos más viscosos esta dependencia es mayor, y han de tomarse mayores precauciones en el control de la temperatura. Respecto a los polímeros, la dependencia con la temperatura que estos presentan es lógicamente una función de la estructura y del tipo de polímero [32].

En la Figura 4 se muestra a modo de ejemplo la dependencia de la viscosidad con la temperatura de algunos polímeros, lo que tiene gran interés práctico durante el procesado de cualquier polímero. Por ejemplo, si durante el moldeo por inyección de un polímero se observa que este no llena completamente el molde y deja huecos, polímeros que presentan una alta dependencia de la viscosidad con la temperatura (PMMA, PVC) un ligero aumento de la temperatura podría solucionar el problema, a diferencia de otros polímeros (PP, LOPE, PA), que probablemente necesitarían además un aumento de la presión de alimentación.

La Figura 5 muestra una curva de flujo típica (viscosidad frente a la velocidad de cizalla en escala doble logarítmica) para un polímero. En general, se suele observar una zona Newtoniana a bajas velocidades de corte (con una viscosidad η_0), hasta una velocidad de corte crítica, $\dot{\gamma}_c$, a partir de la cual se observa un descenso paulatino. En ocasiones a velocidades de corte muy elevadas se puede observar una nueva zona newtoniana, con una viscosidad η_∞ .

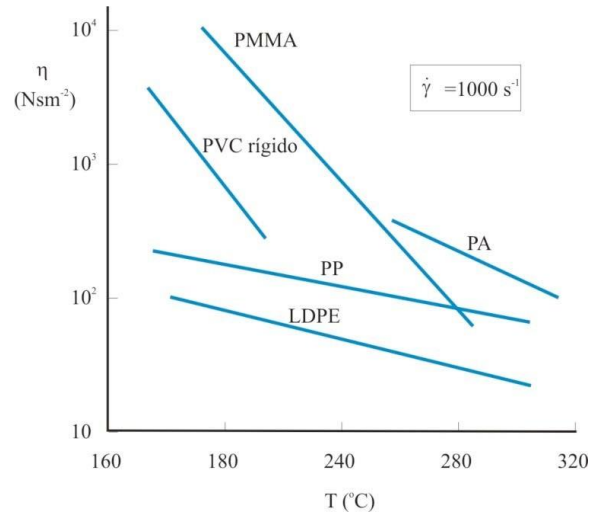


Figura 4, Dependencia de la viscosidad de distintos polímeros con la temperatura: PMMA, PVC, LOPE, PP, PA.

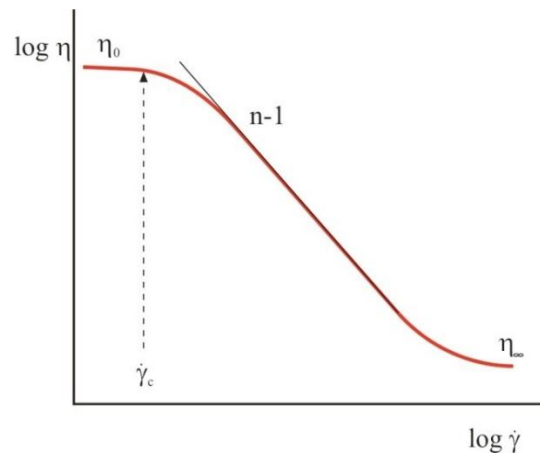


Figura 5, Curva de flujo típica de polímeros en estado vítreo.

Para la viscosidad del fluido no newtoniano se propone el modelo de Carreau-Yasuda [33-36].

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}, T) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + \lambda(T)\dot{\gamma}^a]^{n-1/a} \quad (20)$$

Pero como existe un cambio en las propiedades físicas del elastómero durante el proceso de curado la viscosidad también cambia en función del grado de curado, por tal motivo la ec. 21 deberá considerar también esta variable [37, 38].

$$\eta(\dot{\gamma}, T, \alpha) = \frac{\eta_0(T)}{1 + \left[\frac{\eta_0(T)\dot{\gamma}}{\tau_0} \right]^{(1-m)}} \left[\frac{\alpha_c}{\alpha_c - \alpha} \right]^{c_1 + c_2\alpha} \quad (21)$$

donde α_c es el punto crítico donde se origina la transición del cambio de estado o punto de gelación, es decir cuando la viscosidad del elastómero se incrementa hasta un punto tal, que tiende a infinito, debido a los entrecruzamientos [3, 33, 39].

donde $\eta_0(T)$ se expresa como:

$$\eta_0(T) = \eta_0 e^{\left(\frac{bT_0}{T}\right)} \quad (22)$$

donde τ_0 se expresa como:

$$\tau_0 = \frac{3M_H}{2\pi r^3} \quad (23)$$

1.6. Ecuaciones que Gobiernan el Proceso de Inyección

La mecánica del medio continuo plantea las ecuaciones de continuidad, la ecuación del momento y la ecuación de la energía considerando la segunda ley de la termodinámica; para un campo solenoidal de clase \mathcal{C}^3 en el dominio espacial de \mathbb{R}^3 se expresa de la siguiente forma:

(1) Ecuación de continuidad

(24)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V) = 0$$

donde ρ es la densidad del polímero y V la velocidad total resultante del flujo.

(2) Ecuación de la conservación de la cantidad de movimiento, se obtiene del balance de las fuerzas generadas por el fluido en un diferencial de volumen:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t} + V \cdot \nabla V \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 V + \rho g \quad (25)$$

donde p es la presión que se ejerce sobre el polímero, η es la viscosidad dinámica y g la gravedad local, también se tiene que $(\nabla \cdot V) = 0$ para flujo incompresible

(3) Ecuación de Energía, se obtiene considerando el flujo de calor añadido al volumen diferencial del fluido y el trabajo realizado por el fluido debido a los esfuerzos viscosos [40-42] donde Q es el calor, W_v es el trabajo y E es la energía total del sistema.

Por lo que:

$$\frac{dQ}{dt} = \nabla \cdot (k \nabla T) dx dy dz \quad (26)$$

donde Q es el calor generado, T es la temperatura y k la conductividad térmica, considerando la ecuación de conducción de calor:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = k \nabla^2 T \quad (27)$$

donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante.

El trabajo realizado por unidad de tiempo debido a los esfuerzos viscosos se obtiene de la ecuación (28)

$$\begin{aligned}
 \frac{dW_v}{dt} = & \left[\frac{\partial}{\partial x} (V_x \tau_{xx} + V_y \tau_{xy} + V_z \tau_{xz}) \right. \\
 & + \frac{\partial}{\partial y} (V_x \tau_{yx} + V_y \tau_{yy} + V_z \tau_{yz}) \\
 & \left. + \frac{\partial}{\partial z} (V_x \tau_{zx} + V_y \tau_{zy} + V_z \tau_{zz}) \right] dx dy dz
 \end{aligned} \tag{28}$$

donde τ es el esfuerzo cortante sobre el fluido que realiza al desplazarse por las conductos y cavidades del molde, la función de disipación de energía viscosa Φ para el caso tridimensional está dada por la ec. (29):

$$\begin{aligned}
 \Phi = \eta(\dot{\gamma}, T, \alpha) & \left[2 \left(\frac{\partial V_x}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial V_y}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial V_z}{\partial z} \right)^2 \right. \\
 & + \left(\frac{\partial V_y}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial z} \right)^2 \\
 & \left. + \left(\frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right)^2 \right]
 \end{aligned} \tag{29}$$

Introduciendo la segunda ley de la termodinámica:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{Ds}{Dt} - \frac{1}{\rho} p \nabla \cdot V \tag{30}$$

donde s es la entropía, y:

$$\frac{Ds}{Dt} = \frac{1}{\rho} \left[\theta - \nabla \cdot \left(\frac{q}{T} \right) \right] \tag{31}$$

$$\theta = \frac{\Phi}{T} + k \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 \quad (32)$$

(4) Ecuación de calor debido a la reacción de curado, el calor generado por la reacción de vulcanización está dado por:

$$\dot{Q} = \frac{d\alpha}{dt} Q_{\infty} \quad (33)$$

Sustituyendo las ecs. (27), (28) y (29) en (26), así como (32) y (33) en (31), y sumando las ecs. (29) y (34) finalmente tenemos:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \Phi + \dot{Q} \quad (34)$$

(5) Ecuación para la interfase Aire-Polímero

Para el seguimiento del frente de hule de la interfaz entre la fase de hule y aire se plantea la ecuación de continuidad para la fracción de volumen de la fase de hule-aire [43, 44]

$$\frac{\partial}{\partial t} (f) + u \cdot \nabla f = 0 \quad (35)$$

La fracción volumétrica de aire puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$f_b = 1 - f_a \quad (36)$$

1.7. Generalidades del Método del Elemento Finito

El método del elemento finito (MEF) permite obtener una solución numérica aproximada sobre un el dominio del medio continuo —sobre el que está definido un sistema de ecuaciones diferenciales que caracterizan el comportamiento físico del problema— dividiéndolo en un número elevado de subdominios no-intersectantes entre sí denominados «elementos finitos». El conjunto de elementos finitos forma una partición del dominio también denominada discretización. Dentro de cada elemento se distinguen una serie de puntos representativos llamados «nodos». Dos nodos son adyacentes si pertenecen al mismo elemento finito; además, un nodo sobre la frontera de un elemento finito puede pertenecer a varios elementos. El conjunto de nodos considerando sus relaciones de adyacencia se llama «malla» [40, 45].

Los cálculos se realizan sobre una malla de puntos (llamados nodos), que sirven a su vez de base para discretización del dominio en elementos finitos. La generación de la malla se realiza usualmente con programas especiales llamados generadores de mallas, en una etapa previa a los cálculos que se denomina pre-proceso. De acuerdo con estas relaciones de adyacencia o conectividad se relaciona el valor de un conjunto de variables incógnitas definidas en cada nodo y denominadas grados de libertad. El conjunto de relaciones entre el valor de una determinada variable entre los nodos se puede escribir en forma de sistema de ecuaciones lineales (o linealizadas). La matriz de dicho sistema de ecuaciones se llama matriz de rigidez del sistema. El número de ecuaciones de dicho sistema es proporcional al número de nodos.

$$[C]\{\dot{T}\} + [K]\{T\} = \{Q\} \quad (37)$$

En los problemas de mecánica de medios continuos el método de los elementos finitos es muy usado debido a su generalidad y a la facilidad de introducir dominios de cálculo complejos (en dos o tres dimensiones). Además, el método es fácilmente adaptable a problemas de transmisión de calor, de mecánica de fluidos para calcular campos de velocidades y presiones (mecánica de fluidos computacional, CFD) o de campo electromagnético. Dada la imposibilidad práctica de encontrar la solución analítica de estos problemas, con frecuencia en la práctica de ingeniería los métodos numéricos y, en particular, los elementos finitos, se convierten en la única alternativa práctica de cálculo [42, 46-48].

Una importante propiedad del método es la convergencia; si se consideran particiones de elementos finitos sucesivamente más finas, la solución numérica calculada converge rápidamente hacia la solución exacta del sistema de ecuaciones [43, 49].

Capítulo II

Materiales y Métodos

2.1. Propiedades del Polímero EPDM

Para el presente estudio se empleó el elastómero sintético etileno-propileno-dieno monómero clase M (EPDM) según la norma ASTM D1418-17, Standard Practice for Rubber and Rubber Latices—Nomenclature, con azufre como agente vulcanizador y lubricante integrado (carbon black), probado bajo las normas GMW 14744 tipo B con referencia a las normas SAE J200, ASTM D2000, GMW 3232, compatible con la norma FMVSS302, GMW 3059 para sustancias restringidas y reportables, dureza ISO 48 (55 +/-5) IRHD, resistencia a la temperatura 24h (90 +/- 3) °C sin cambios en función y apariencia.

El elastómero EPDM amorfo empleado contiene diferentes sustancias que emplea como catalizadores, aceleradores y auxiliares para el procesado. La Tabla 2 enumera los principales ingredientes que constituyen el compuesto utilizado.

Tabla 2 – Formulación de compuestos de EPDM de tipo industrial.

Sustancia	Función
EPDM (amorfo)	Elastómero Base
Azufre	Agente vulcanizador
Carbon black	Lubricante
Óxido de zinc	Agente de procesamiento (Suavizante)
Estearato de zinc	Agente de procesamiento (Agente de liberación)
Aceite nafténico	Agente de procesamiento (agente de adhesión)

2.2. Reómetros y estándares

A partir del uso de los reómetros se pueden medir las componentes viscosa y elástica del hule. El reómetro consiste en un rotor con muescas en la superficie en el cual se deposita una muestra del elastómero dentro de la cavidad cerrada y presurizada. Este rotor se encuentra sellado de acuerdo con la norma ASTM D2084, D5289 y D6204, para prevenir el deslizamiento entre el rotor y el caucho, ya que algún deslizamiento introduce un error y reduce la sensibilidad de este método.

2.3. Método de Ensayo en Reometro

El polímero se preparó a una temperatura ambiente de 20°C, con un volumen de la muestra de 5 cm³ (25 mm x 25 mm x 8 mm) referido a la norma ASTM D5289-12, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters. Los ensayos se llevaron a cabo en un reómetro de cámara móvil (MDR) Alpha-Technologies MDR 2000, en un rango de temperaturas de 155 a 205° C con incremento de 10° C, con una amplitud de oscilación 0 a 5° y frecuencia de 1,66 Hz según la norma ISO 6502-1999 y ASTM D2084-01, Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, donde se obtuvieron las gráficas de comportamiento de torque contra tiempo como la ilustrada en la Figura 6, en donde: torque mínimo, (M_L), torque máximo, (M_H), tiempo de inducción, (t_i), tiempo de “scorch” (t_{s2}), es el tiempo necesario para el que el valor del torque suba dos unidades sobre el valor mínimo y el tiempo (t_{90}) es lo que tarda en alcanzar el 90 % de reticulación final.

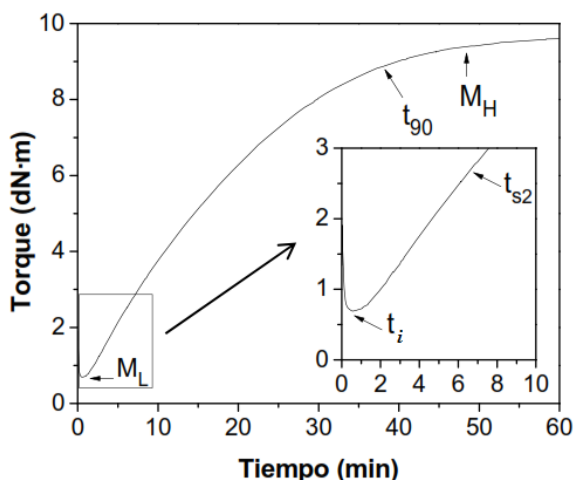


Figura 6, Curva característica del reómetro MDR 2000

La medición de viscosidad se realizó en un aparato de expansión reométrica Alpha-Technologies MDR 3000 con muestras cilíndricas de 25 mm de diámetro y 5 mm de espesor. El experimento se condujo con un barrido dinámico de deformación a una frecuencia de 0.001 a 1000 Hz y a diferentes temperaturas en un rango de 155°C a 205°C con incrementos de 10 °C. La duración de los experimentos fue de 10, 15 y 20 min con el fin de observar la evolución de la viscosidad, η , en función del tiempo, la velocidad de deformación y la temperatura. El procedimiento se efectuó siguiendo la norma ASTM D6204, Standard Test Method for Rubber—Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers.ASTM, obteniéndose gráficas de viscosidad contra velocidad de deformación como la que se muestra en la Figura 5

2.5. Metodología para la obtención de los parámetros cinéticos

Con el fin de eficientar la adquisición de datos a partir de las curvas de comportamiento torque contra tiempo y presentarlos de manera discreta, en esta investigación se desarrolló un algoritmo que procesa las imágenes obtenidas del reómetro MDR mediante transformación de coordenadas y escala de los pixeles de la imagen a un sistema coordenado de Torque vs tiempo. Dicho algoritmo ha sido registrado en INDAUTOR como RubberK® con el certificado 03-2019-041111543900-01

En la Figura 7 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo.

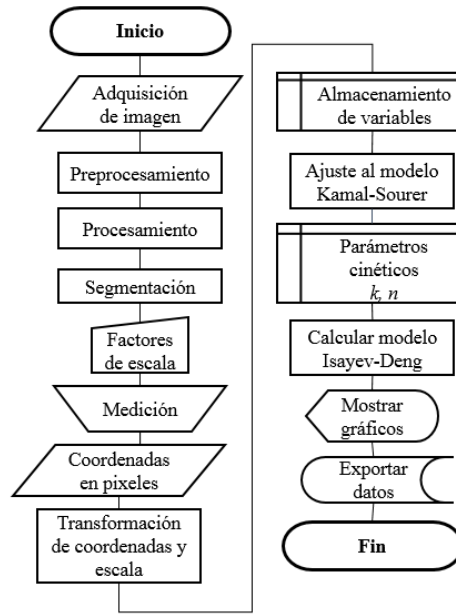


Figura 7; Diagrama de flujo del algoritmo utilizado en el software RubberK®

2.5.1. Adquisición y adecuación de las imágenes

- Preprocesamiento

Las imágenes obtenidas del reómetro se recortan en la zona de interés y se transforman a JPEG (Joint Photographic Experts Group) que es un algoritmo diseñado para comprimir imágenes con 24 bits de profundidad, este es el método más común a la hora de generar la compresión de imágenes fotográficas. Con este método el grado de reducción se puede ajustar, lo que permite seleccionar el tamaño de almacenamiento y la calidad de la imagen. Normalmente alcanza una compresión de uno a diez con pocas pérdidas perceptibles en la calidad de la imagen. La finalidad de este proceso es visualizar nuestra imagen como un arreglo bidimensional de puntos y asignar coordenadas a cada uno de estos puntos indicando el color de cada uno. Es decir: en la coordenada (x, y) va un punto según el color; el mapa de bits resultante se mide en píxeles y la calidad de la imagen dependerá de la densidad de estos la cual se mide en píxeles por pulgada PPI.

- Adecuación

Las imágenes JPG se redimensionan a un tamaño de resolución de 1 megapíxel (1600 x 1000 ppi), para disminuir el ruido presente en la imagen y resaltar las características de interés como en este caso, los bordes, se emplea un filtro suavizante, la finalidad es atenuar las componentes de alta frecuencia, para la reducción de ruido, se aplicarán dos filtros bidimensionales Gaussiano y Laplaciano.

Filtro Gaussiano de la forma:

$$G(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (38)$$

donde σ es la desviación estándar de la distribución y se asume una media igual a cero.

Filtro Laplaciano, se define como la segunda derivada de $f(x, y)$ definida por:

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \quad (39)$$

Este filtro es en extremo sensible al ruido, produciendo bordes dobles, sin brindar información de la dirección del borde. Sin embargo, frecuentemente se utiliza en combinación con el filtro Gaussiano, aprovechando las propiedades de cruce por cero. Esta combinación para detección de bordes produce un mejor resultado aplicando un filtrado Laplaciano del Gaussiano (*LoG*) mediante este proceso se aprovecha la propiedad de suavizado del filtro gaussiano y la característica de cruce por cero del laplaciano mejorando la respuesta del operador debido a la disminución de ruido producida por el filtro gaussiano los parámetros de este detector de bordes es la siguiente:

$$G(x, y) = -\frac{1}{\pi\sigma^4} \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (40)$$

- Segmentación

Se aíslan los objetos de interés para realizar el análisis de sus características, permitiendo desacoplar la información de la de brillo, transformando la imagen a escala de grises.

2.5.2. Transformación de coordenadas

Consideremos un sistema de coordenadas global definido por la imagen original (reometría) y un sistema de coordenadas local definido por la región de interés a analizar de tal manera que el sistema de coordenadas $S = (0, X, Y)$ sea nuestro sistema de coordenadas global, y $T = (C, U, V)$ otro sistema de coordenadas local representados en la Figura 8.

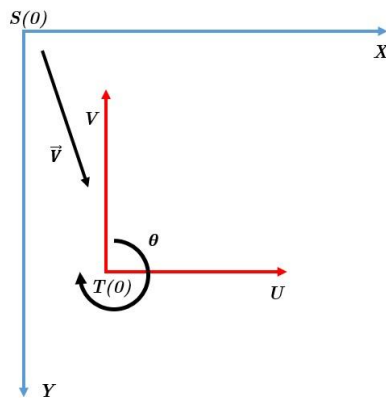


Figura 8; Curva característica del reómetro MDR 2000

En el sistema de coordenadas global tenemos:

$0 = (0,0)$, coordenadas del punto de origen

$x = \{1,0\}s$, componentes del vector unitario \hat{i}

$y = \{0,1\}s$, componentes del vector unitario \hat{j}

$P = \{x, y\}s$, coordenadas del punto P de las componentes del vector de posición \mathbf{p}

$V = \{\Delta x, \Delta y\}s$, componentes del vector \hat{v}

En el sistema local será:

$P = \{u, v\}_T$, coordenadas del punto P de las componentes del vector de posición de $P = CP$

$V = \{\Delta x, \Delta y\}_T$, componentes del vector \hat{v}

Para localizar el sistema global S en el sistema local T

$0 = \{u_0, v_0\}_T$, coordenadas del origen S en T

$x = \{x_1, x_2\}_T$, componentes del 1º versor de S en T

$y = \{y_1, y_2\}_T$, componentes del 2º versor de S en T

Todo vector puede expresarse como combinación lineal de los vectores unitarios:

$\mathbf{V} = \Delta x \mathbf{x} + \Delta y \mathbf{y} = \Delta u \mathbf{u} + \Delta v \mathbf{v}$, donde;

\mathbf{x} en T será : $\mathbf{x} = x_1 \mathbf{u} + x_2 \mathbf{v}$

\mathbf{y} en T será : $\mathbf{y} = y_1 \mathbf{u} + y_2 \mathbf{v}$

Multiplicando por cada una de las expresiones anteriores por $\Delta x, \Delta y$, respectivamente, sumando y obteniendo el factor común tendremos:

$\mathbf{V} = (x_1 \Delta x + y_1 \Delta y) \mathbf{u} + (x_2 \Delta x + y_2 \Delta y) \mathbf{v}$, comparando con lo obtenido: $\mathbf{V} = \Delta u \mathbf{u} + \Delta v \mathbf{v}$, tendremos:

$$\begin{aligned} \Delta u &= x_1 \Delta x + y_1 \Delta y \\ \Delta v &= x_2 \Delta x + y_2 \Delta y \end{aligned}$$

Definiendo:

$$\Delta U = \begin{bmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{bmatrix} = \mathbf{V}_T, \quad M = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} = \mathbf{X}_T \mathbf{Y}_T, \quad \Delta X = \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{bmatrix} = \mathbf{V}_S$$

$$\begin{bmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{bmatrix}$$

$$\{\Delta U\} = [M]\{\Delta X\} \quad (41)$$

La ecuación (41) nos permite variar las componentes para pasar de S en T , independientemente de la posición del origen 0 respecto a T .

Para obtener la variación de coordenadas de los puntos del vector \mathbf{p} de P en S tenemos:

$$0P = \mathbf{p} = \{x, y\}_S = \{u - u_0, v - v_0\}_T$$

Aplicando (41):

$$\begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

$$\{U\} = \{U_0\} + [M]\{\Delta X\} \quad (42)$$

Ahora considerando la rotación θ de las coordenadas del sistema $S = (0, X, Y)$ sobre el eje perpendicular al plano, con $\theta = 90^\circ$ tenemos:

$$[\theta] = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[\theta][M] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \Delta u \\ \Delta v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 & y_2 \\ -x_1 & -y_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{bmatrix}$$

$$\{\Delta U\} = [\theta][M]\{\Delta X\}$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_2 & y_2 \\ -x_1 & -y_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

$$\{U\} = \{U_0\} + [\theta][M]\{X\} \quad (51)$$

Por otro lado, para proyectar los ejes mediante un factor de escala h_i respecto de la proporción $|dr|$ que se produce cuando la coordenada $q_i(q_1, q_2)$ varía una cantidad dq_i tenemos:

$$\vec{e}_i = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i}$$

$$h_i(q_1, q_2) = \|\vec{e}_i\| = \left\| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i} \right\|$$

$$[g_{ij}] = \begin{bmatrix} h_1 & 0 \\ 0 & h_2 \end{bmatrix}$$

$$h_i = \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_i} \hat{q}_i$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix}_T = \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_2 & y_2 \\ -x_1 & -y_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 & 0 \\ 0 & h_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

Resultando finalmente la correspondiente matriz de transformación para las coordenadas locales:

$$\begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix}_T = \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_2 h_1 & y_2 h_2 \\ -x_1 h_1 & -y_1 h_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

$$\{U\}_T = \{U_0\} + [\theta][M][g_{ij}]\{X\} \quad (43)$$

2.5.3. Regresión no lineal

Sea $\{(x_k, y_k)\}_{k=1}^n$ un conjunto de n puntos en el plano real, y sea $\{f_j(x_k)\}_{j=1}^m$ una base de m funciones independiente en un espacio de funciones. Queremos encontrar una función $f(x)$ que sea combinación de las funciones base, de modo que $f(x_k) \approx y_k$, esto es:

$$f(x) = \sum_{j=1}^m c_j f_j(x) \quad (44)$$

Por tanto se tendrá que determinar la mejor aproximación para los puntos dados (x_k, y_k) , de la función $f(x)$ de tal forma que minimice una "acumulación" del error individual (en cada punto) sobre el conjunto total.

$$e_k = y_k - f(x_k) \quad (45)$$

Para medir y minimizar el error en todo el conjunto de la aproximación $\{(x_k, y_k)\}_{k=1}^n$, tenemos que:

$$f(x; p) = \frac{p_1 x_1^{p_2}}{1 + p_1 x_1^{p_2}} \quad (46)$$

$$S(p) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i; p))^2 = \min \quad (47)$$

$$\frac{\partial f}{\partial p_i} = f_i(x, p); \quad \frac{\partial^2 f}{\partial p_i \partial p_j} = f_{ij}(x, p) \quad (48)$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_i} = -2 \sum_h (y_i - f(x_h; p)) f_i(x_h; p) \quad (49)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p_i \partial p_j} = -2 \sum_h (y_i - f(x_h; p)) f_{ij}(x_h; p) + 2 \sum_h f_i(x_h; p) f_j(x_h; p) \quad (50)$$

$$\sum_{i=1}^m u_i^2 > 0 \quad (51)$$

$$\sum_{h=1}^n \left(\sum_{i=1}^n u_i f_i(x_h; p) \right)^2 > 0 \quad (52)$$

2.6. Parámetros para la Simulación

La propia cinética de reacción del polímero EPDM es en extremo compleja desde el enfoque mecanicista de los compuestos, y dado que las recetas de los polímeros están sujetas a patentes, resulta difícil establecer una base de datos para un software comercial que contenga los parámetros cinéticos de la reacción, es decir, velocidad de reacción $k(T)$, orden de la reacción $n(T)$, tiempo de inducción $t_i(T)$ y viscosidad aparente $\eta(\dot{\gamma}, T, \alpha)$. Pero a partir de modelado fenomenológico se pudieron obtener dichos parámetros con relativa sencillez por medio de un estudio reométrico empleando un reómetro alpha technologies de cámara móvil, como se detalla en apartados anteriores.

Posteriormente, para determinar la distribución de fracción de curado y hacer la simulación del proceso, se hubo de desarrollar una subrutina que vinculara los resultados de la distribución de temperatura con la cinética de vulcanizado del polímero.

La distribución de la fracción de curado queda definida mediante la sustitución de la ec. (15) en (33), la viscosidad aparente mediante la sustitución de la ec. (21) en (29) y para el seguimiento del frente de hule de la interfaz entre la fase de hule y aire se emplea la ec. (35). Estas se sustituyen en la ecuación general de energía ec. (34). Para resolver el sistema resultante se diseñó la subrutina en Matlab® empleando el livelink de COMSOL Multiphysics®, como se muestra en el diagrama de flujo en la Figura 9, mientras que la geometría 3D se modeló empleando el livelink de SolidWorks®. El modelo 3D de la pieza se muestra en la Figura 11.

Para determinar la distribución de temperaturas en 3D se resuelve la ec. (34) mediante el método de elemento finito. Primeramente se discretiza el dominio con un mallado tridimensional. Como el fenómeno de curado es en estado transitorio, también se discretizó el tiempo en un rango de 0 – 480 s, con incrementos de 2 s. Las condiciones de frontera para este sistema son: temperatura en la superficie de contacto entre el molde y el polímero de 200 °C y temperatura de inyección del compuesto de 80 °C.

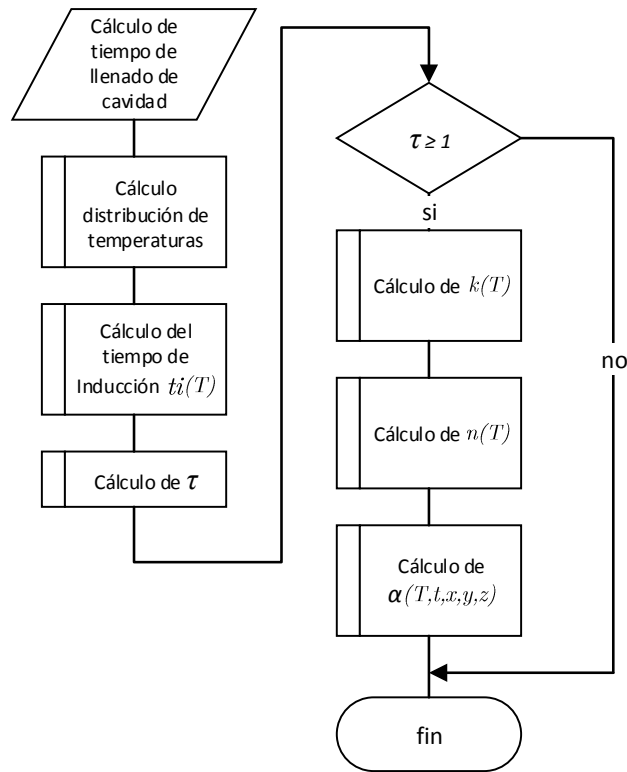
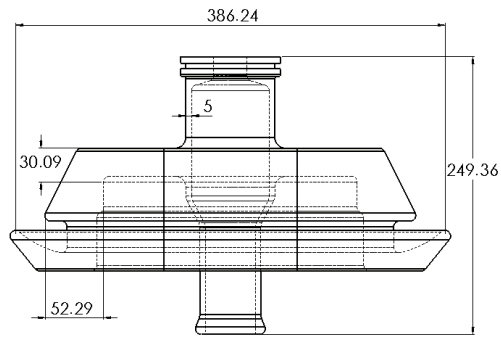


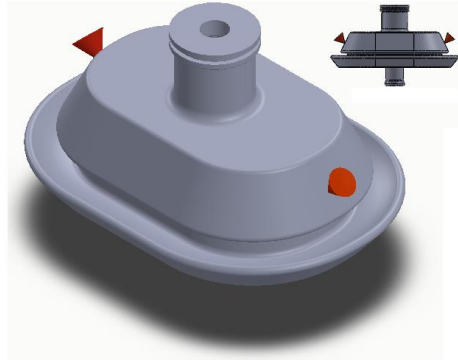
Figura 9, Diagrama de flujo subrutina en Matlab® para determinan la distribución en 3D del curado

Las propiedades físicas que se establecieron para el molde de acero son: conductividad térmica(k) 54 W/(m°C), densidad (ρ) $7,833 \frac{Kg}{m^3}$, capacidad calorífica (C_p) 465 J/(Kg · K); la presión de inyección se estableció de 18.5 MPa como límite; los puntos de inyección se colocaron en la sección con mayor espesor en la pieza como se observa en la Figura 10 (b).

Las propiedades físicas del polímero EPDM consideradas para la simulación son las siguientes: conductividad térmica (k) $0.5 \frac{W}{m^{\circ}C}$, densidad (ρ) $1,120 \frac{Kg}{m^3}$, capacidad calorífica (C_p) que varía con la temperatura como se muestra en la Figura 11, y la viscosidad que es función de la temperatura y del grado de curado según la ecuación (21).



(a)



(b)

Figura 10, (a) Dimensiones generales de la pieza modelada en 3D (cotas en mm), (b) geometría 3D CAD mostrando los puntos de inyección

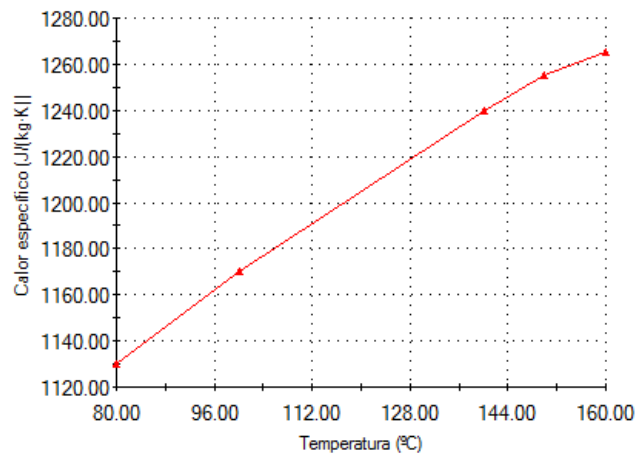


Figura 11, Variación del calor específico en función de la temperatura

Capítulo III

Resultados y Discusión

3.1. Procesamiento de imágenes

Una vez realizados los ensayos en el reómetro MDR 2000, se obtienen las imágenes del comportamiento elástico ver Figura 12. Para hacer utilizables estas imágenes primeramente es necesario llevar a puntos discretos que describan el comportamiento. Para el tratamiento de las imágenes, se empleó el software RubberK[®]. Dadas las proporciones de la imagen del reómetro, solo se tomó un fragmento que contiene información representativa de la región donde ocurre la reacción.

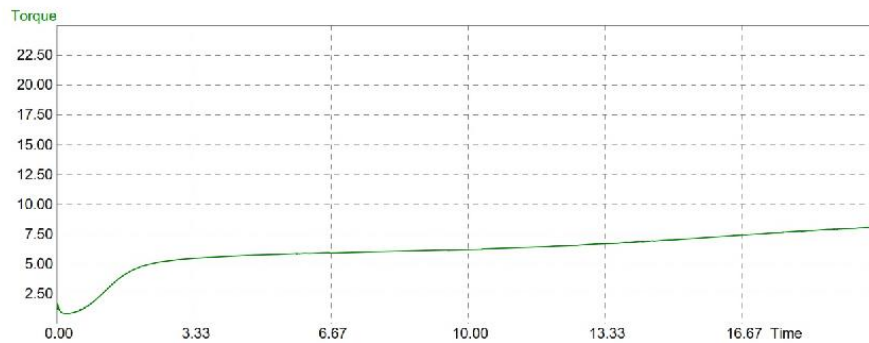


Figura 12, Imagen obtenida del reómetro MDR 2000

La Figura 13 muestra la imagen segmentada mediante la ec. 46; en la Figura 14 se muestra la imagen con valores discretos y coordenadas en pixeles una vez que se aplica la ec. 50. En la Figura 15 se observa la transformación de coordenadas así como el ajuste no-lineal del modelo establecido en la ec. 43.

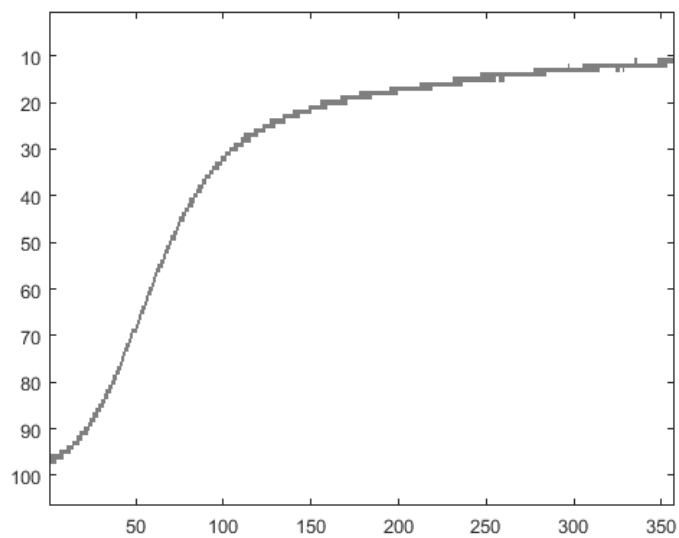


Figura 13, Imagen segmentada

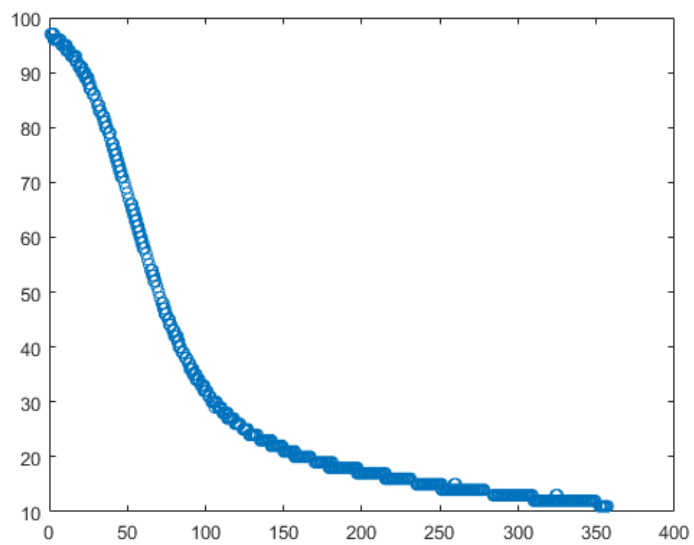


Figura 14, Extracción de datos discretos en coordenadas de píxeles

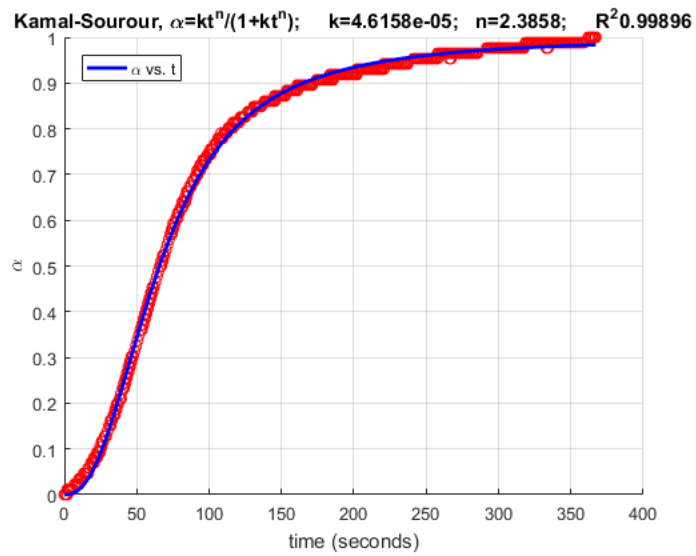
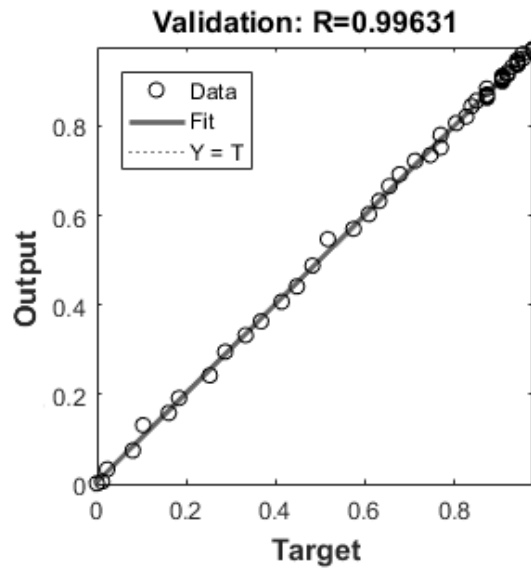
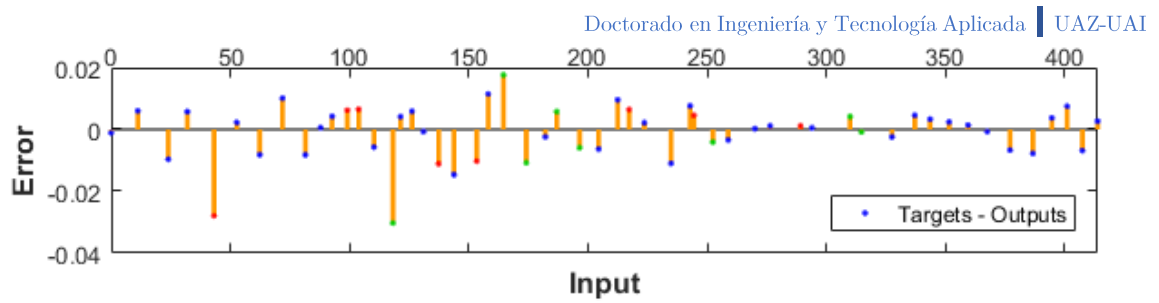


Figura 15, Ajuste de los datos obtenidos

El error resultante en el ajuste se indica en la Figura 16. En esta se aprecia que la conversión es lo suficientemente aceptable y representativa de lo experimental.



(a)



(b)

Figura 16, (a) Variación de los resultados experimentales respecto a los teóricos, (b) Distribución de error por dato

3.2. Parámetros Cinéticos de Vulcanización

En la Figura 18 (a) se muestran los resultados de los ensayos de reometrías de la componente elástica, llevadas a cabo a diferentes temperaturas. En esta se observa un comportamiento de no reversión ya que el torque se mantiene constante tras alcanzar el valor máximo. Asimismo, en la Figura 18 (b) se aprecia que los tiempos de inducción son muy cortos, lo que es característico en vulcanizaciones con azufre.

En la Tabla 3, se indican los valores para cada uno de los parámetros obtenidos a partir de los ensayos en el instrumento MDR, incluyendo el tiempo de inducción el cual se presenta cuando se presenta el torque mínimo.

La Figura 19 muestra la variación del grado de curado en función del tiempo de reacción, obtenido de las pruebas reométricas empleando la ec. (1). En este gráfico se aprecia la dependencia no lineal del grado de curado respecto al tiempo y la temperatura. Durante los primeros cuatro minutos se alcanza aproximadamente del 60 al 90 por ciento del curado.

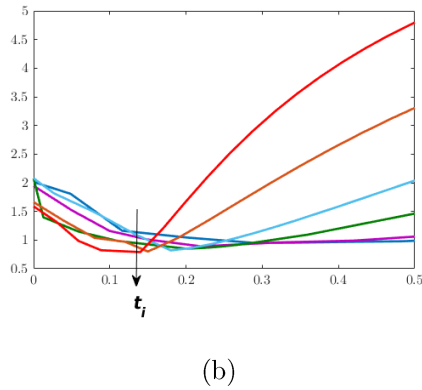
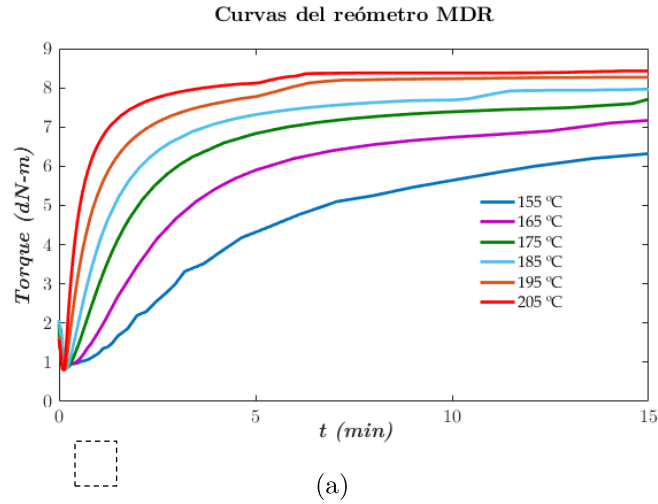


Figura 18 – (a) Resultados de las reometrías MDR; (b) Tiempos de inducción

Tabla 3 - Parámetros de curado del EPDM a diferentes temperaturas.

T (°C)	MH dN-m	t_i min	ts2 min	t90 min
155	6.38	0.29	1.94	12.10
165	6.52	0.22	1.21	10.98
175	7.58	0.20	0.90	7.68
185	7.61	0.18	0.56	4.83
195	7.82	0.15	0.42	2.90
205	8.20	0.13	0.34	1.52

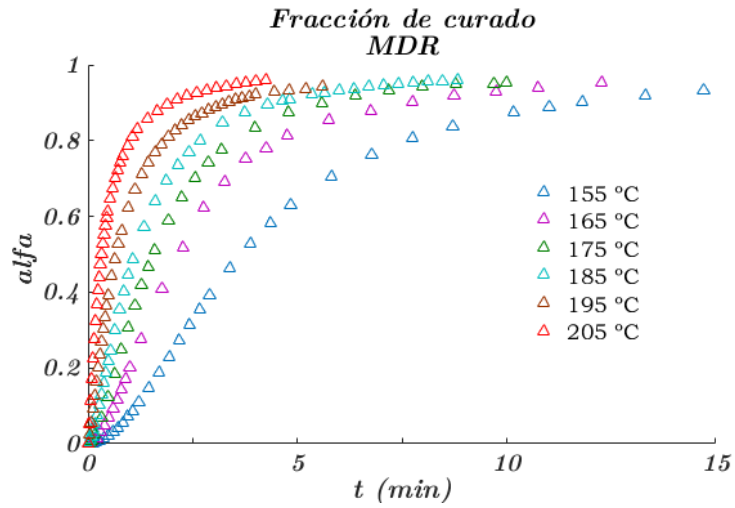


Figura 19, Fracción de curado experimental normalizado

Una vez que se caracterizó el comportamiento isotérmico de la fracción de curado, se hizo el análisis de cada uno de los parámetros cinéticos en función de la temperatura con el modelo de Kamal-Sourer (k , n y t_i).

En la Figura 20, se observa que la constante de velocidad de reacción k se incrementa rápidamente a medida que se incrementa la temperatura del ensayo. En este caso, el ajuste de $k(T)$ se realizó utilizando el modelo de Arrhenius ec. (7).

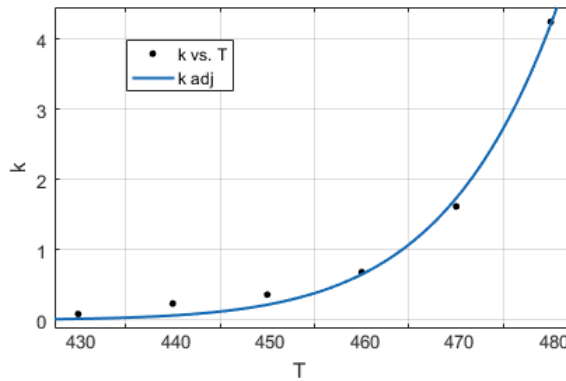


Figura 20, Ajuste de k utilizando la ecuación (7).

Para el tiempo de inducción $t_i(T)$ se realizó el ajuste con el modelo de Claxton-Liska, ec. (19), obteniéndose $R^2 = 0.9864$. En la Figura 21 se muestra el gráfico correspondiente.

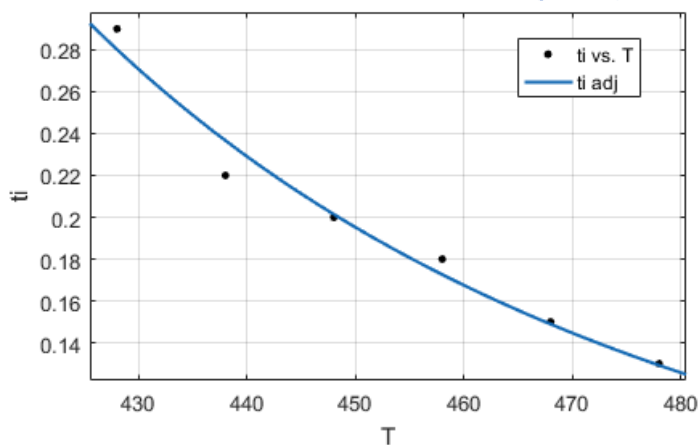


Figura 21, Ajuste de t_i con los datos de la 3 y la ec. (19)

Al graficar los datos experimentales empleando la ec. (18) se espera que se obtengan rectas paralelas con pendiente $1/n$ como ocurre en el modelo hipotético de un material tipo Isayev-Deng [28]. Sin embargo, se encontró que para cada temperatura las pendientes son diferente (ver Figura 22) lo que sugiere que, para el material ensayado, el orden de reacción n también depende de la temperatura.

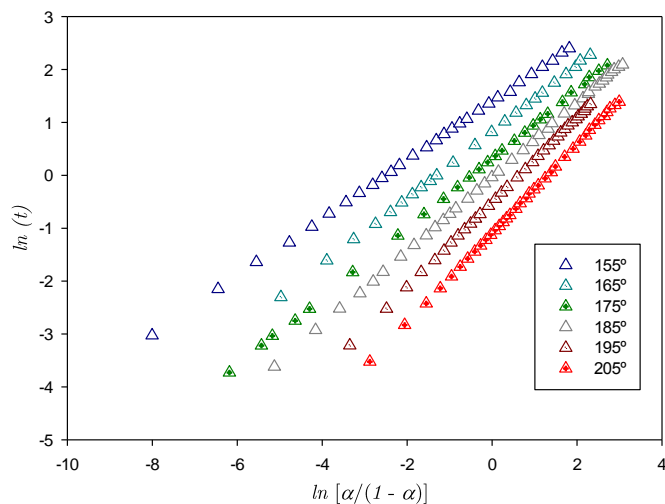


Figura 22, Gráfica de $\ln(t)$ vs $\ln[\alpha/(1-\alpha)]$ con los datos experimentales normalizados

En la Figura 23 también se aprecia que el orden de reacción n varía de forma no lineal conforme se incrementa la temperatura de muestreo isotérmico.

Así que para describir el modo en que n varía dependiendo de la temperatura, en este trabajo se propone una expresión tipo Arrhenius con base en la tendencia mostrada en la Tabla 3 y en la Figura 23 y 24. La expresión es la que se indica en la ec. (53)

$$n = n_0 e^{\left(\frac{T_0}{aT}\right)} \tag{53}$$

donde a es una constante del material obtenida por regresión no lineal de los resultados experimentales (ver Tabla 4). Se puede inferir que $a > 1$ por la forma de la curva en la Figura 24.

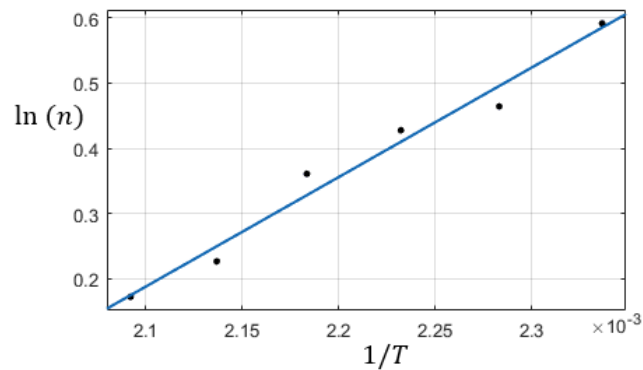


Figura 23, Comportamiento de $\ln(n)$ vs $1/T$

En la Figura 25 se grafica el ajuste de los resultados experimentales con la expresión propuesta. El factor de confiabilidad obtenido es $R^2 = 0.9896$, es decir un error relativo de apenas 1.04%.

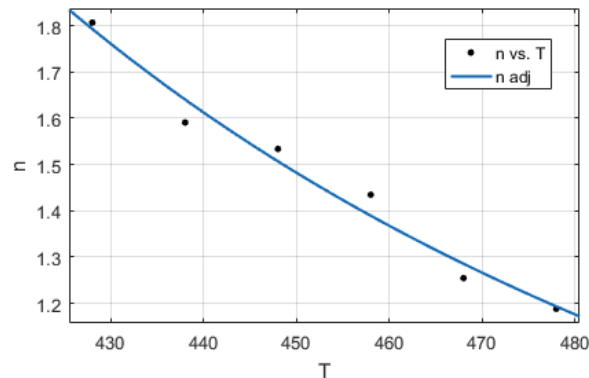


Figura 24, Ajuste de n , a partir de los datos de la Tabla x y la ec. y

Por su parte Huang et al. calcula el orden de reacción n ajustando los datos experimentales a diferentes temperaturas al modelo autocatalítico de Kamal y promedia los valores obtenidos con $\bar{n} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m n_i$; el promedio del error relativo de n se reporta en 16.3% [50]. Ghoreishy et al. considera n como una función lineal de la temperatura dada por $n = AT - B$, donde A y B son constantes del material, el promedio del error relativo resulta de 7.81 % [51]. En tanto que Erfanian et al. considera a n como función cuadrática de la temperatura dada por $n = aT^2 + bT + c$, donde a , b y c son constantes del material que se determinan en función de los datos experimentales. Estas constantes se calculan utilizando regresión no lineal; el porcentaje de error relativo reportado es de 9.59% [52].

Con respecto a dichos reportes, la expresión tipo Arrhenius propuesta en la presente investigación describe con mucha mayor precisión el comportamiento de n .

En la Tabla 4 se muestran los resultados de las constantes para el cálculo de los parámetros $k(T)$, $t_i(T)$ y $n(T)$ del modelo de Kamal-Sourer.

Tabla 4, Parámetros de las ec. (6) y (11)

T_0 (K)	k_0 (min^{-1})	n_0	a	t_0 (min)	$\frac{E}{R}$ ($\frac{mol \cdot K}{Kg}$)
3,165	3.99e+08	3.6499e-2	2.16	1.43e-4	8,822

Tabla 5, Valores ajustados de k , n y t_i a diferentes temperaturas empleando los modelo de las ec. (6) y (11)

T (°C)	k	n	t_i (min)	α_c	$\frac{d\alpha}{dt}$ (min^{-1})	t_c (min)
155	0.08 E-3	1.81	0.29	0.2233	0.1591	1.9696
165	0.27 E-3	1.59	0.22	0.1857	0.2628	0.9017
175	0.62 E-3	1.53	0.2	0.1740	0.4438	0.4967
185	1.05 E-3	1.43	0.18	0.1515	0.6362	0.2899
195	1.89 E-3	1.25	0.15	0.1016	1.0792	0.1061
205	3.71 E-3	1.19	0.14	0.0791	2.0609	0.0412

Las Figura 25 (a) a la (f) corresponden a los gráficos de ajuste de α vs t_r empleando la ec. (6). La correlación R^2 es de 0.9998 para todos los casos de temperatura ensayados (ver Tabla 5). Conforme incrementa la temperatura aumenta el parámetro k lo que ocasiona que la fracción de curado tome valores altos en menos tiempo.

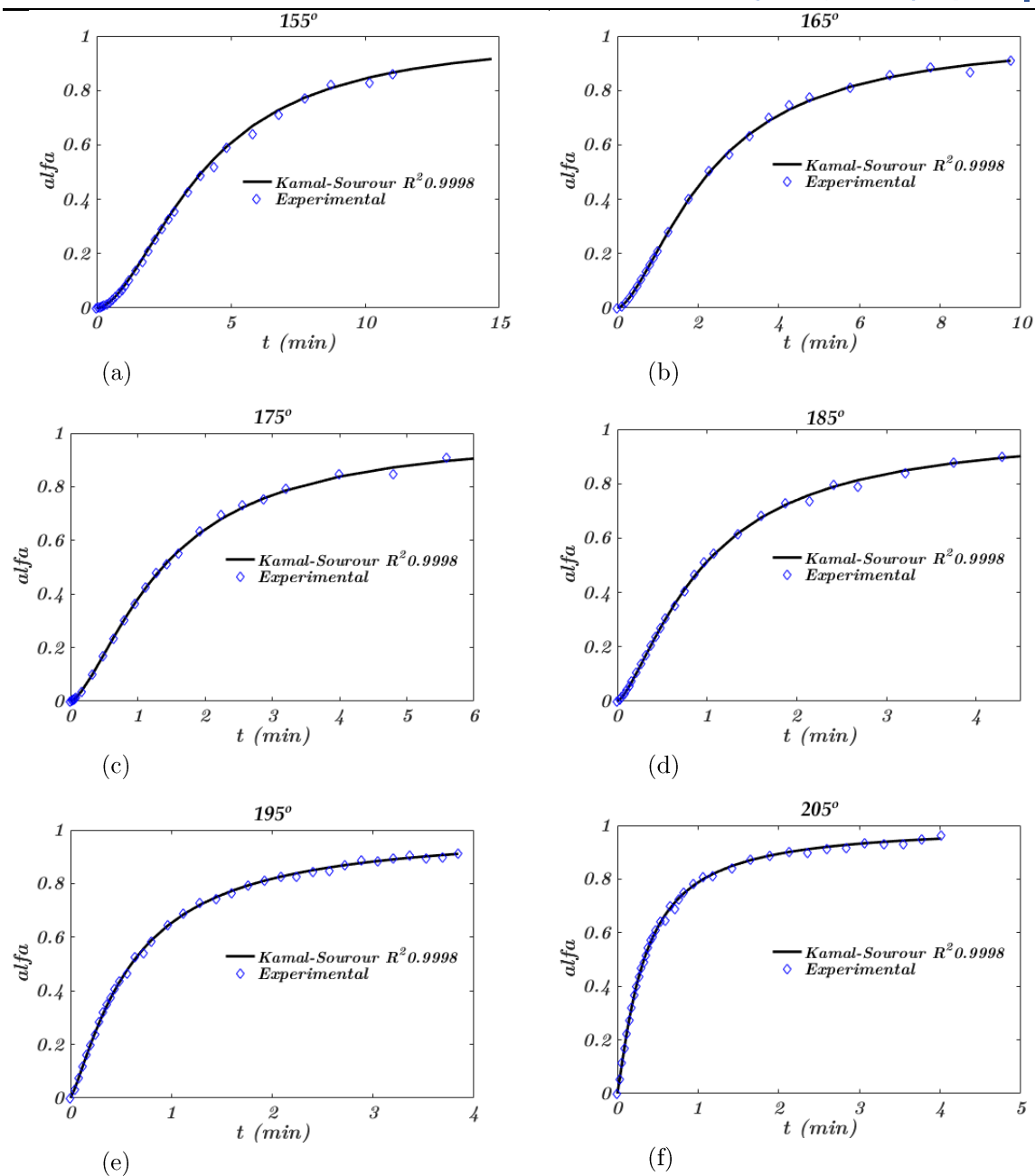


Figura 25 - Datos experimentales normalizados contra datos ajustados al modelo de Kamal - Sourour; (a) 155° ; (b) 165° ; (c) 175° ; (d) 185° ; (e) 195° ; (f) 205° .

3.3. Parámetros del Modelo de Viscosidad Aparente

Para el presente trabajo también se realizaron estudios con el fin de analizar el comportamiento de la viscosidad. La viscosidad es un parámetro importante en la evolución del comportamiento reológico del caucho. La Figura 27, muestra las curvas de viscosidad contra la velocidad de corte del elastómero EPDM

probado a diferentes temperaturas en el rango de 155 a 205 °C. Aquí se observa que en tiempos muy cortos y con altas velocidades de deformación e incrementos de temperatura, la viscosidad del EPDM disminuye, lo que indica un comportamiento de flujo pseudoplástico.

A partir de los datos obtenidos de los reogramas de la Figura 26 se obtiene el valor inicial de la viscosidad (η_0). Los valores discretos obtenidos para los rangos de temperatura estudiados, son ajustados al modelo matemático de la ec. 9; los resultados se muestran en la Figura 27.

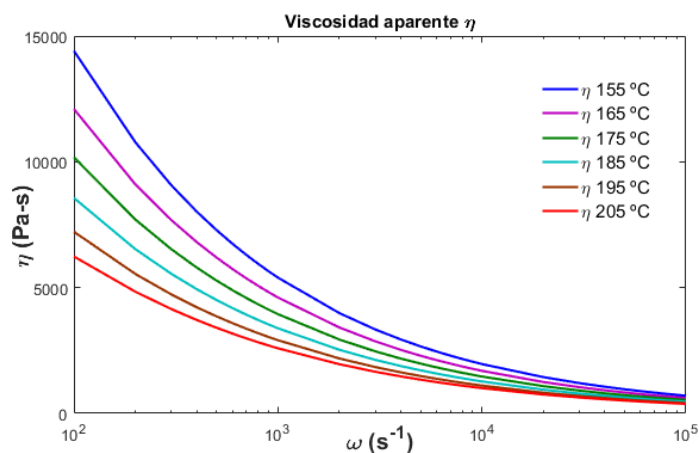


Figura 26 – Evolución de la viscosidad contra velocidades de corte a diferentes temperaturas en el elastómero EPDM.

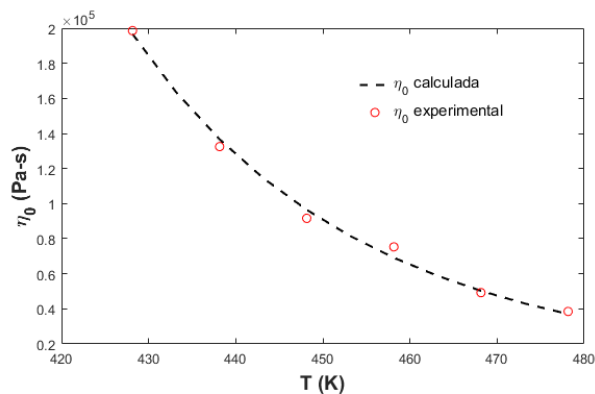


Figura 27– Variación del parámetro η_0 con la temperatura.

Es importante destacar que los experimentos reológicos proporcionan datos de viscosidad en función del tiempo, no así de la evolución de ésta frente a la fracción de curado. Es, por tanto, un gran aporte a los modelos fenomenológicos representar la viscosidad en función del curado en condiciones isotérmicas.

En la Figura 28, se observa que, después del tiempo de inducción y a medida que avanza la reacción, aumenta la viscosidad y una vez que la velocidad de curado alcanza el punto máximo, la viscosidad se vuelve infinitamente grande.

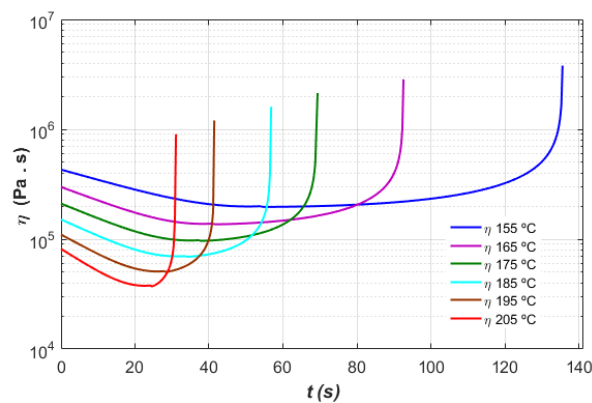


Figura 28 – Evolución de la viscosidad contra tiempo a diferentes temperaturas en el elastómero EPDM.

También podemos observar que la viscosidad disminuye debido al aumento de la temperatura.

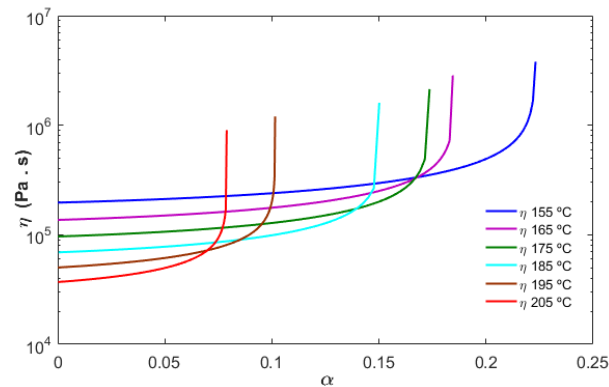


Figura 29 – Evolución de la viscosidad en función del curado a diferentes temperaturas en el elastómero EPDM

Al tiempo que se alcanza la velocidad máxima de la reacción, la red tridimensional molecular llega a un punto crucial en el que ocurre un cambio en el estado físico del EPDM que induce un aumento exponencial de la viscosidad (ver Figura 28 y Figura 29). Para la temperatura de 155°C la velocidad máxima se alcanza cuando la fracción de curado tiene un valor de 0.223 (Tabla 5). Después que se alcanza el límite de fluidez hay una reducción asintótica en la velocidad de reacción dada por la reticulación posiblemente controlada por difusión, mientras se presenta el incremento exponencial de la viscosidad tendiente a infinito (ver Figura 28 y Figura 29).

Por tanto, consideramos que el punto límite de fluidez es al tiempo cuando se alcanza la velocidad máxima de la reacción. Este valor límite ha sido predicho por diferentes teorías y experimentos como el punto de gelación del elastómero [23, 39, 53, 54]. Así que una forma práctica de detectar el punto de gelación es comparando los resultados obtenidos de las reometrías y la cinética de curado en función del tiempo.

Para obtener la expresión que describa la viscosidad aparente del polímero en función del curado, propuesta en la ec. (8), se determinaron los parámetros a partir del ajuste de los resultados de viscosidad en función del tiempo, obtenidos de las pruebas reológicas. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6 – Parámetros de las ecs. 20, 21, 22

T_0 (K)	k_0 (min^{-1})	n_0	η_0	a	b	$\frac{E}{R}$ ($\frac{\text{mol}\cdot\text{K}}{\text{Kg}}$)
3,165	3.99e+08	3.649e-2	7.54e-3	2.16	2.31	8,822

Tabla 7 – Parámetros del comportamiento viscoso del compuesto EPDM de la ec. 21.

T	m	τ_0	η_0	c_1	c_2
155	0.5525	67,802.12	196,661.89	0.2560	0.7503
165	0.5553	72,265.58	136,600.49	0.2563	0.7508
175	0.5581	76,516.49	96,437.84	0.2566	0.7512
185	0.5609	80,342.32	69,126.30	0.2570	0.7517
195	0.5637	83,955.60	50,259.35	0.2573	0.7522
205	0.5693	90,757.06	37,032.29	0.2576	0.7527

Finalmente, al graficar la ec. (21), se encontró que el punto donde la viscosidad aparente comienza a incrementarse de manera exponencial (α_c), sucede aproximadamente en la suma del tiempo de inducción más el tiempo que tarda en alcanzar la velocidad máxima de reacción (ver Figura 30).

Por consiguiente, en este trabajo se concluye que (α_c) ocurre aproximadamente al tiempo en que se presenta la velocidad máxima de la reacción. Y de esta manera, resultaría práctico determinar el punto cercano de gelación, que suele obtenerse de manera experimental, a través del valor de la fracción de curado en el punto máximo de la velocidad.

Los resultados obtenidos sirven como una medida para validar nuestra metodología.

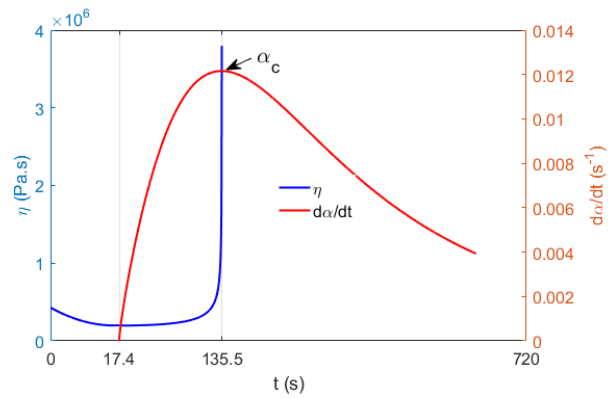


Figura 30 – Viscosidad aparente, velocidad de curado contra tiempo

3.4. Simulación del Proceso de Inyección

El dominio computacional 3D discretizado se muestra en la Figura 31, consiste en un mallado sólido basado en curvaturas con puntos Jacobianos en los nodos con tamaño máximo de elemento 2.31578 mm y tamaño mínimo de 0.463156 mm, considerados elementos cuadráticos de alto orden; número total de nodos 3'272,563; número total de elementos 2'313,933; cociente de aspecto máximo 5.9513. La correspondiente distribución de calidad en la malla es la que se muestra en la Figura 32.

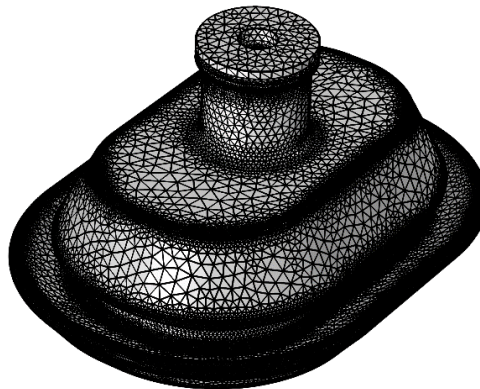


Figura 31, Malla 3D tetraédrica de 2'313,933 elementos, 185,906 elementos de frontera y 16,218 elementos de borde.

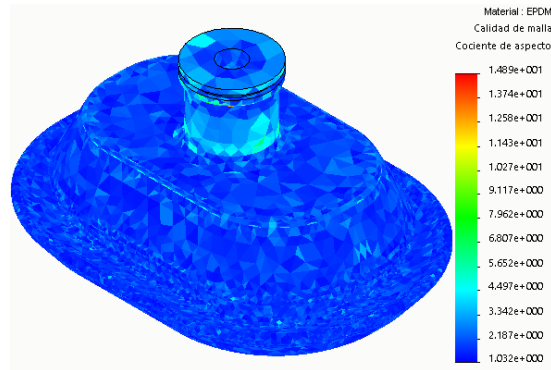


Figura 32, Distribución de la calidad del mallado tridimensional del aspecto ratio < 3

Se llevó a cabo la simulación de inyección del EPDM en dos puntos, como se indicó en la Figura 10 (b). Empleando la ec. (25) se obtuvo un tiempo total de llenado de 14.15 s, con un flujo volumétrico promedio de 301.56 cc/s; la distribución se muestra en la Figura 33.

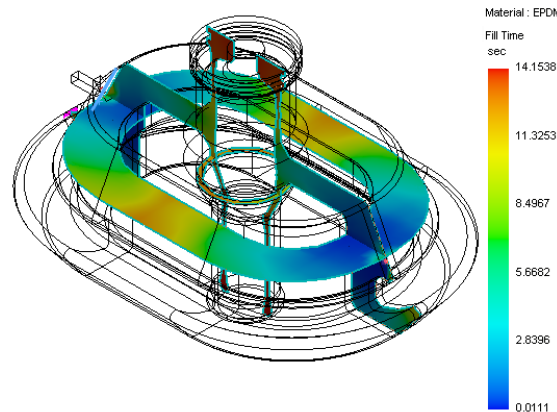


Figura 33, Distribución del tiempo de llenado, con un flujo volumétrico de 301.56 cc/s

En la Figura 34 (a), (b), (c), (d) se observa la distribución 3D de temperaturas a diferentes tiempos en el polímero en el molde; la Figura 35 (a), (b), (c), (d) señala la distribución de la fracción de curado del EPDM y en la Figura 36 se muestra el trazado de curado para las coordenadas puntuales en la dirección x . Estas imágenes ilustran la simulación gráfica de la distribución de temperatura y el índice de curado resultante en el tiempo lo que permite predecir ampliamente el comportamiento para fines de control del proceso.

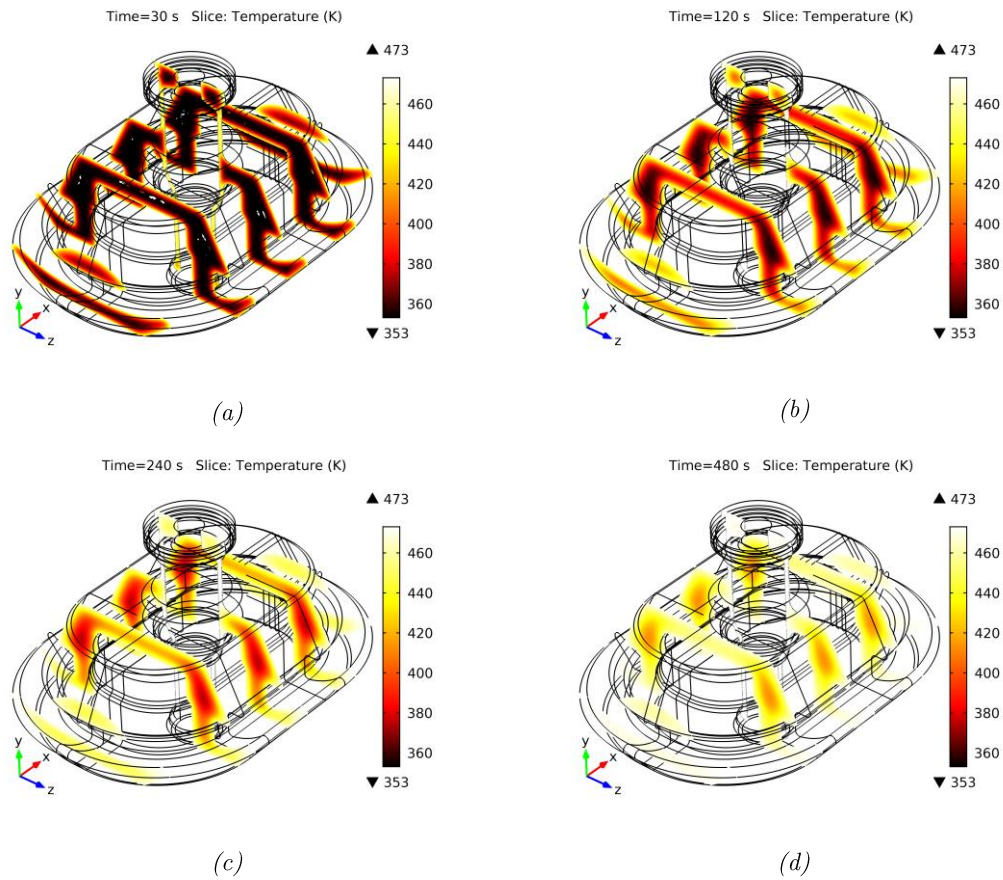
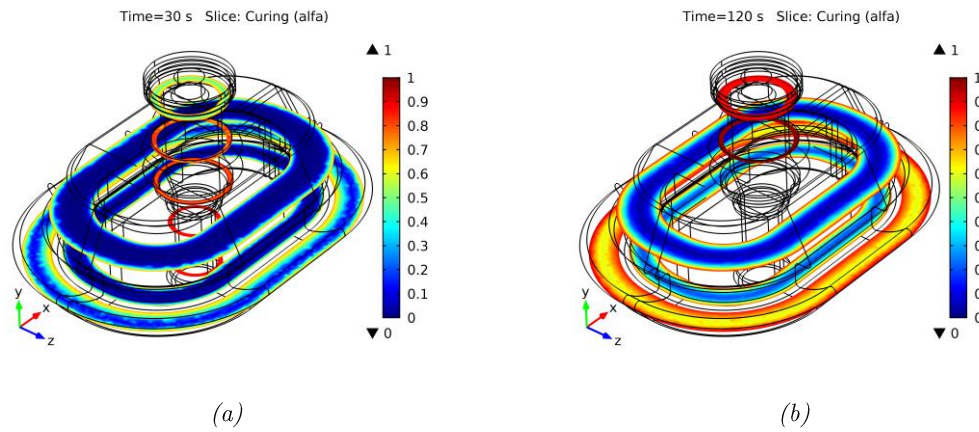


Figura 34, Distribución de temperaturas después que se llena la cavidad, (a) temperatura a los 30 s, (b) temperatura a los 120 s, (c) temperatura a los 240 s, (d) temperatura a los 480 s



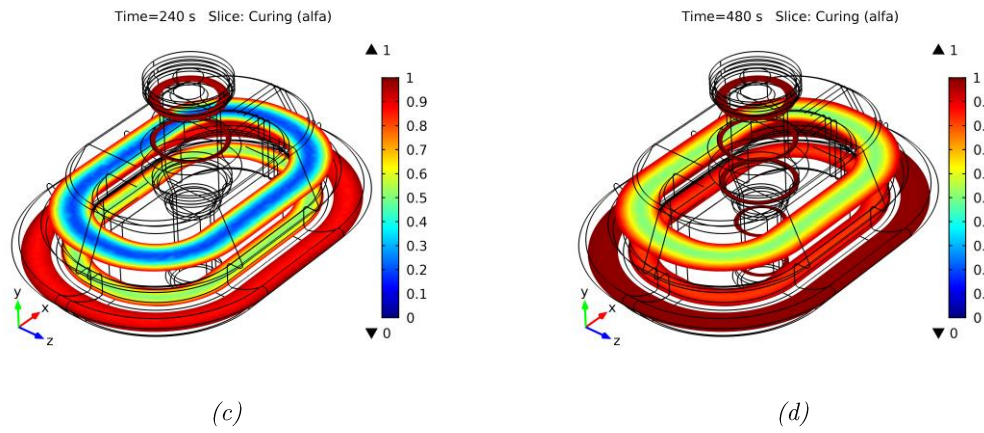


Figura 35, Distribución del grado de curado, (a) distribución de curado a los 30 s, (b) distribución de curado a los 120 s, (c) distribución de curado a los 240 s, (d) distribución de curado a los 480 s.

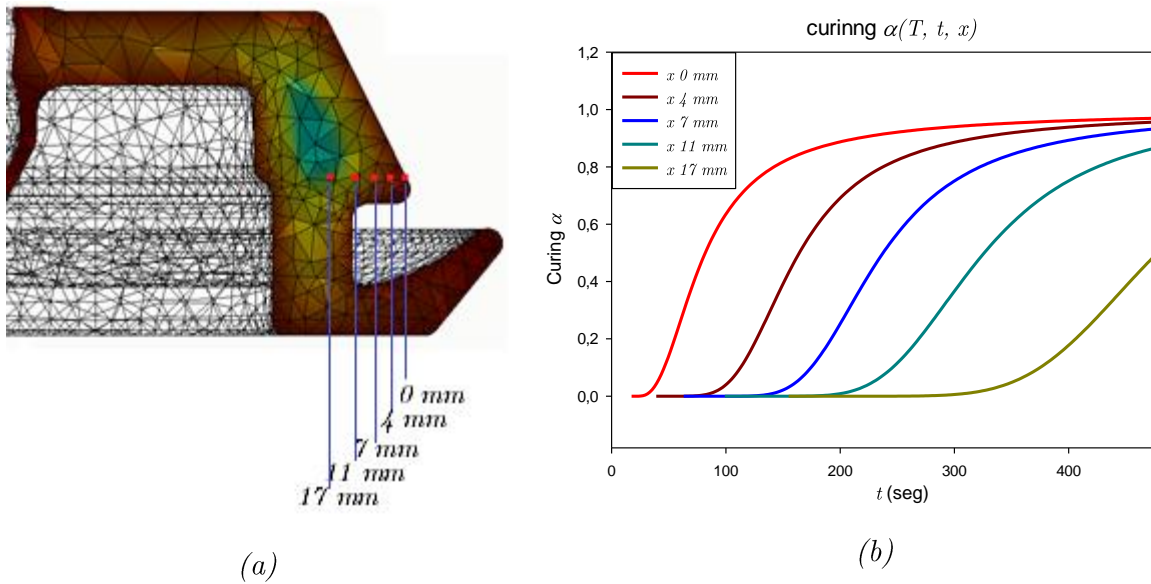


Figura 36, (a) Distribución de curado en la coordenada x , (b) curvas de curado $\alpha(T, t, x)$ distancia x medida a partir de la pared del molde hacia la pieza

Capítulo IV

Conclusiones

- Modelo Cinético

En el desarrollo de esta investigación fue posible obtener, a partir de ajustes de regresión no lineal, los parámetros cinéticos que intervienen en la expresión de kamal - Sourour para determinar la fracción de curado del polímero EPDM.

Se contrastó el modelo ajustado de Isayev – Deng (k , n) con los resultados experimentales y se encontró que el modelo describe de forma adecuada la cinética de reacción en el rango de temperaturas ensayadas.

Adicionalmente, dado que el modelo de Isayev- Deng utiliza un mínimo de parámetros para describir la velocidad del curado, éste podrá ser utilizado con mayor facilidad para la simulación del proceso de inyección.

Utilizando el modelo de Isayev – Deng se observó que conforme se incrementan las temperaturas la velocidad máxima de reacción ocurre en menor tiempo y crece significativamente.

- Modelo viscoso

Se logró obtener un modelo que describe la interrelación entre la fracción de curado y la viscosidad. Se pudieron identificar las transiciones de estado para un procesamiento óptimo del elastómero.

El método proporciona información de manera consistente y completa en sus componentes viscosa y elástica a partir del análisis de las reometrías; por ejemplo, proporciona el grado de curado en el cual se alcanza la velocidad máxima de las reacciones y el tiempo donde se alcanza la transición del comportamiento viscoso del punto de gelación.

La reología correspondiente a la cinética y la viscosidad del elastómero EPDM, proporciona la información requerida para describir matemáticamente el comportamiento desde un enfoque fenomenológico. Facilita el diseño completo y protocolos de optimización.

Aplicando dichos modelos a la mecánica de fluidos computacional y a los fenómenos de transporte se pueden establecer las ecuaciones constitutivas para ser utilizados en la simulación del proceso de inyección.

- Simulación de Inyección

En este trabajo se presenta el análisis reológico isotérmico, extrapolado tridimensionalmente, para el moldeo por inyección del elastómero EPDM. Considerando los modelos matemáticos propuestos de $n(T)$ ec. (51) y $\eta(\dot{\gamma}, T, \alpha)$ ec.(21), se logró describir con un alto grado de precisión numérica el proceso de vulcanización.

El modelo descrito aprovecha la robustez y la eficiencia computacional de las distintas interfaces de software para generar modelos geométricos flexibles, mantener estabilidad en el cálculo de ecuaciones diferenciales parciales e implementar subrutinas.

Esto permite explorar geometrías con mayor complejidad, así como variar tiempos y temperaturas y observar su influencia en los parámetros cinéticos de la reacción hasta lograr optimizar el proceso de inyección del polímero.

Referencias

- [1] P. Guerrier, G. Tosello, and J. H. Hattel, "Flow visualization and simulation of the filling process during injection molding," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 16, no. Supplement C, pp. 12-20, 2017/01/01/ 2017.
- [2] X. Zhuang, J. Ouyang, W. Li, and Y. Li, "Three-dimensional simulations of non-isothermal transient flow and flow-induced stresses during the viscoelastic fluid filling process," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 104, no. Supplement C, pp. 374-391, 2017/01/01/ 2017.
- [3] R. Pantani, "Validation of a model to predict birefringence in injection molding," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 7, pp. 1484-1492, 2005/07/01/ 2005.
- [4] I. Ilyas, C. Taylor, K. Dalgarno, and J. Gosden, "Design and manufacture of injection mould tool inserts produced using indirect SLS and machining processes," (in English), *Rapid Prototyping Journal*, vol. 16, no. 6, pp. 429-440, 2010.
- [5] Y. Liu and M. Gehde, "Evaluation of heat transfer coefficient between polymer and cavity wall for improving cooling and crystallinity results in injection molding simulation," *Applied Thermal Engineering*, vol. 80, no. Supplement C, pp. 238-246, 2015/04/05/ 2015.
- [6] H. Oktem, T. Erzurumlu, and I. Uzman, "Application of Taguchi optimization technique in determining plastic injection molding process parameters for a thin-shell part," *Materials & Design*, vol. 28, no. 4, pp. 1271-1278, 2007/01/01/ 2007.
- [7] G. M. Li, H. Fang, L. X. Zheng, and B. Yang, "Research on optimal design of the injection mold parting direction based on preference relation," (in English), *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 79, no. 5-8, pp. 1027-1034, Jul 2015.
- [8] T. G. Mezger, *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- [9] H. A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [10] L. A. Utracki and M. R. Kamal, "The Rheology of Polymer Alloys and Blends," in *Polymer Blends Handbook*, L. A. Utracki, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003, pp. 449-546.
- [11] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of polymer science and technology*. CRC Press, 1989.
- [12] R. Brown, *Handbook of polymer testing: physical methods*. CRC press, 1999.
- [13] T. Meyer and J. T. Keurentjes, *Handbook of polymer reaction engineering*. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [14] J. Brandrup, *Polymer handbook*. 1999.
- [15] V. Goodship, *Practical guide to injection moulding*. iSmithers Rapra Publishing, 2004.
- [16] R. Zheng, R. I. Tanner, and X.-J. Fan, *Injection molding: integration of theory and modeling methods*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [17] D. V. Rosato and M. G. Rosato, *Injection molding handbook*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] F. Johannaber, *Injection Molding Machines: a user's guide*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2016.
- [19] C. A. Harper, *Handbook of plastic processes*. John Wiley & Sons, 2006.
- [20] B. G. Crowther, *Handbook of rubber bonding*. iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- [21] X. Sun and A. I. Isayev, "Cure Kinetics Study of Unfilled and Carbon Black Filled Synthetic Isoprene Rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 82, no. 2, pp. 149-169, 2009.

- [22] J. Šesták and J. Kratochvíl, "Rational approach to thermodynamic processes and constitutive equations in isothermal and non-isothermal kinetics," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 5, no. 2-3, pp. 193-201, 1973.
- [23] L. M. Lopez, A. B. Cosgrove, J. P. Hernandez-Ortiz, and T. A. Osswald, "Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, no. 5, pp. 675-683, 2007.
- [24] M. A. López-Manchado, M. Arroyo, B. Herrero, and J. Biagiotti, "Vulcanization kinetics of natural rubber–organoclay nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 1, pp. 1-15, 2003.
- [25] I.-K. Hong and S. Lee, "Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 42-47, 2013.
- [26] M. Rafei, M. H. R. Ghoreishy, and G. Naderi, "Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process," *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 2, pp. 539-547, 2009/12/01/ 2009.
- [27] M. R. Kamal and S. Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, no. 1, pp. 59-64, 1973.
- [28] O. H. Yeoh, "MATHEMATICAL MODELING OF VULCANIZATION CHARACTERISTICS," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 85, no. 3, pp. 482-492, 2012.
- [29] A. Arrillaga, A. M. Zaldúa, R. M. Atxurra, and A. S. Farid, "Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 11, pp. 4783-4799, 2007.
- [30] T. Khang and Z. Ariff, "Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables," *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, Article vol. 109, no. 3, pp. 1545-1553, 2012.
- [31] N. P. Cheremisinoff and P. N. Cheremisinoff, *Handbook of applied polymer processing technology*. CRC Press, 1996.
- [32] A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, "Handbook of elastomers: new developments and technology."
- [33] A. Arrillaga, A. M. Zaldúa, and A. S. Farid, "Evaluation of injection-molding simulation tools to model the cure kinetics of rubbers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, no. 3, pp. 1437-1454, 2012.
- [34] A. I. Isayec and M. Wan, "Injection Molding of Rubber Compound with Rheology Affected by Vulcanization: Part I. Material Characterization," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 69, no. 2, pp. 277-293, 1996.
- [35] M. Wan and A. I. Isayev, "Injection Molding of Rubber Compound with Rheology Affected by Vulcanization: Part II. Modeling and Experiment," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 69, no. 2, pp. 294-312, 1996.
- [36] G. Naderi, P. G. Lafleur, and C. Dubois, "Microstructure-properties correlations in dynamically vulcanized nanocomposite thermoplastic elastomers based on PP/EPDM," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, no. 3, pp. 207-217, 2007.
- [37] J. J. Cai and R. Salovey, "Chemorheology of model filled rubber compounds during curing," *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, no. 11, pp. 1853-1858, 2001.
- [38] H. W. Müllner, J. Eberhardsteiner, and P. Mackenzie-Helwein, "Constitutive characterization of rubber blends by means of capillary-viscometry," *Polymer Testing*, vol. 28, no. 1, pp. 13-23, 2009/02/01/ 2009.
- [39] N. C. Restrepo-Zapata, B. Eagleburger, T. Saari, T. A. Osswald, and J. P. Hernández-Ortiz, "Chemorheological time-temperature-transformation-viscosity diagram: Foamed EPDM rubber compound," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 38, pp. n/a-n/a, 2016.

- [40] M. H. R. Ghoreishy, M. Bagheri-Jaghargh, G. Naderi, and S. Soltani, "Finite element modeling of the flow of a rubber compound through an axisymmetric die using the CEF viscoelastic constitutive equation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, no. 5, pp. 3648-3657, 2012.
- [41] J. S. Deng and A. I. Isayev, "Injection Molding of Rubber Compounds: Experimentation and Simulation," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 64, no. 2, pp. 296-324, 1991.
- [42] D. H. Harry and R. G. Parrott, "Numerical simulation of injection mold filling," *Polymer Engineering & Science*, vol. 10, no. 4, pp. 209-214, 1970.
- [43] R.-y. Chang and W.-h. Yang, "Numerical simulation of mold filling in injection molding using a three-dimensional finite volume approach," *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, vol. 37, no. 2, pp. 125-148, 2001.
- [44] F. Ilinca and J. F. Héту, "Three-dimensional finite element solution of gas-assisted injection moulding," *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 53, no. 8, pp. 2003-2017, 2002.
- [45] S. Limrungruengrat, A. Chaikittiratana, S. Pornpeerakeat, and T. Chantrasmi, "Finite element analysis for evaluation of cure level in a large rubber part," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 3, Part 2, pp. 9336-9343, 2018/01/01/ 2018.
- [46] S. M. Javadi, M. Moghiman, M. R. Erfanian, and N. Hosseini, "Numerical investigation of curing process in reaction injection molding of rubber for quality improvements," in *Key Engineering Materials*, 2011, vol. 462, pp. 1206-1211: Trans Tech Publ.
- [47] P. M. Abhilash, K. Kannan, and B. Varkey, "Simulation of curing of a slab of rubber," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 168, no. 1, pp. 237-241, 2010/04/15/ 2010.
- [48] J. D. Domine and C. G. Gogos, "Simulation of reactive injection molding," *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, no. 13, pp. 847-858, 1980.
- [49] C. D. Lack and C. A. Silebi, "Numerical simulation of reactive injection molding in a radial flow geometry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, no. 7, pp. 434-443, 1988.
- [50] X. Huang and B. Patham, "Experimental characterization of a curing thermoset epoxy-anhydride system—Isothermal and nonisothermal cure kinetics," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 3, pp. 1959-1966, 2013.
- [51] M. H. R. Ghoreishy, M. Rafei, and G. Naderi, "OPTIMIZATION OF THE VULCANIZATION PROCESS OF A THICK RUBBER ARTICLE USING AN ADVANCED COMPUTER SIMULATION TECHNIQUE," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 85, no. 4, pp. 576-589, 2012.
- [52] M.-R. Erfanian, M. Anbarsooz, and M. Moghiman, "A three dimensional simulation of a rubber curing process considering variable order of reaction," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 40, no. 19, pp. 8592-8604, 2016/10/01/ 2016.
- [53] J. P. Hernandez-Ortiz and T. A. Osswald, "A Novel Cure Reaction Model Fitting Technique Based on DSC Scans," in *Journal of Polymer Engineering* vol. 25, ed, 2005, p. 23.
- [54] I. Postolache, C. Fetecau, F. Stan, and D. Nedelcu, "Study of the polymer flow through tubular runner," *Materiale Plastice*, vol. 46, no. 4, pp. 458-461, 2009.