

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

FACULTAD DE INGENIERIA

"MOLDEO POR INYECCION REACTIVA DE PLASTICOS REFORZADOS"

*María Marta Reborado*

Tesis presentada para optar al Grado Académico de  
Magister Scientiae en Ciencia y Tecnología de  
Materiales.

Lugar donde se realizó : INTEMA

Nombre y apellido del Director: Alfredo J. Rojas

Fecha de Presentación : 19 de diciembre de 1986

\*



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer en forma especial al Ing. Alfredo J. Rojas por su paciente y precisa dirección en la realización de este trabajo.

También a todo el grupo de Polímeros, quienes me han apoyado en todo momento, demostrando sus cualidades más sobresalientes: solidaridad y compañerismo.

Además quiero expresar mi gratitud al CONICET por el apoyo financiero que hizo posible la realización de esta tesis.

Por último quiero dejar constancia de mi gratitud a mi esposo e hija, quienes me apoyan moralmente siempre, aún en los momentos más difíciles y quienes me brindan lo mejor de la vida, amor.-

## RESUMEN

Se estudia el proceso de moldeo por inyección reactiva de plásticos reforzados. En este proceso la fibra se encuentra ubicada en el molde previo a la inyección de una mezcla polimérica reactiva que llena el molde relleno y luego cura. Cuando la parte ha adquirido estabilidad dimensional suficiente se desmolda (la reacción química ha avanzado lo suficiente como para que la pieza mantenga su forma).

Este estudio incluye un análisis experimental de la cinética de polimerización y la elevación de viscosidad durante la reacción de un sistema particular de poliuretanos, así como el modelado teórico del flujo no isotérmico a través del lecho poroso de fibras y la transferencia de calor con simultánea generación interna o reacción química.

El sistema químico considerado es un poliuretano, -- que reacciona a temperatura ambiente por una adición de los -- grupos isocianato y poliol. La velocidad de reacción química -- fue determinada experimentalmente utilizando el método de ascenso de temperatura adiabática.

Se midió la viscosidad durante la reacción manteniendo la temperatura constante. Esto permitió determinar la dependencia de la viscosidad con la temperatura y el avance de reac

ción, función que es necesaria para el modelamiento del proceso.

Se analizó el moldeo por inyección reactiva de plásticos reforzados, para sistemas con refuerzos de fibra de vidrio ubicados en el molde. Se planteó un modelo matemático para las etapas de llenado y curado. Esto permitió conocer los parámetros del proceso, y determinar su influencia sobre las variables dependientes: conversión, temperatura y presión. Se definieron zonas de moldeabilidad que evitan el fenómeno de gelado prematuro. También se seleccionaron condiciones de operación -- que acortan tiempos de ciclos, den bajas pérdidas de carga y -- permitan una evolución aceptablemente uniforme de los perfiles de temperatura y conversión, en toda la pieza, eliminando los problemas de tensiones residuales.-

## ABSTRACT

A study of reinforced reaction injection molding has been undertaken. In this process, a fiberglass mat is preplaced in the mold cavity. A polymerizing mixture is injected through the packed mold and it cures. The part is demolded when the modulus of the material is high enough to maintain its shape.

This study includes analysis of polymerization kinetics, viscosity rise during a polyurethane reaction, non - isothermal through porous media and heat transfer with internal generation by chemical reaction.

The resin used in this work was a polyurethane system. It has reactivity at ambient temperature. Reaction kinetics was evaluated experimentally using the adiabatic reactor method.

The isothermal viscosity rise was measured during polymerization reaction. An empirical equation for the viscosity as a function of conversion and temperature was obtained.

A general mathematical model for the filling and curing steps of the process is presented. It allows for the determination of processing parameters and their influence on dependent variables: conversion, temperature and pressure. Moldability areas, where the premature gelling is avoided, are defined. Operating conditions are selected to reduce cycle time, produce small load losses and provide a fairly uniform curing stage through - out the product.-

## INDICE GENERAL

### 1.- INTRODUCCION

- 1.1. El proceso de moldeo por inyección reactiva (MIR)
- 1.2. Moldeo por inyección reactiva de plásticos reforzados
- 1.3. Modelado del proceso MIR
- 1.4. Objetivos y organización del trabajo

### 2.- CINETICA DE POLIMERIZACION

- 2.1. Introducción
- 2.2. Sistema químico
- 2.3. Determinación cinética
- 2.4. Resultados y discusión

### 3.- VISCOSIDAD

- 3.1. Introducción
- 3.2. Determinación experimental
- 3.3. Resultados y discusión
  - 3.3.1. Medidas isotérmicas de viscosidad
  - 3.3.2. Correlaciones de viscosidad

### 4.- ETAPA DE LLENADO

- 4.1. Introducción
- 4.2. Características del sistema
- 4.3. Modelo matemático
- 4.4. Resultados y discusión

5.- ETAPA DE CURADO

5.1. Introducción

5.2. Modelo matemático

5.3. Resultados y discusión

5.4. Conclusiones

6.- CONCLUSIONES FINALES

7.- NOMENCLATURA

8.- REFERENCIAS

9.- INDICE DE FIGURAS

10. APENDICES

10.1. Apéndice I

10.2. Apéndice II

## 1. INTRODUCCION

### 1.1 El proceso de moldeo por inyección reactiva (MIR)

La crisis energética de los años '70 tuvo un fuerte efecto en la industria de los plásticos. Fue necesario entonces recurrir a procesos que permitieran el ahorro de energía. Justamente el procesamiento de polímeros reactivos acaparó la atención debido a sus bajos requerimientos energéticos. En este tipo de proceso, la síntesis y la forma final del polímero se logran en una sola etapa. Esto significa, no sólo una reducción en la inversión de capital y en los requerimientos de energía, sino que además las partes se obtienen directamente a partir de los monómeros o prepolímeros.

El moldeo por inyección reactiva (MIR) puede definirse como la producción de piezas plásticas, partiendo directamente de reactivos de baja viscosidad que son inyectados en un molde donde tiene lugar una rápida polimerización que conduce a la pieza final.

En el proceso MIR, la polimerización puede ser activada -- por dos mecanismos diferentes: mezclado y transferencia de calor. Para el proceso activado por mezclado, dos monómeros o prepolímeros altamente reactivos se llevan a un contacto íntimo -- por mezclado por choque a alta velocidad. La temperatura de pared del molde no es muy diferente a la temperatura inicial de -

los reactivos ya que a esta temperatura reaccionan rápidamente. Este es el caso de los poliuretanos; Figura 1.a. En el proceso activado térmicamente, los monómeros no reaccionan apreciablemente a la temperatura inicial, pero son altamente reactivos a la temperatura de pared del molde. La reacción comienza después que el material entró en contacto con las paredes calientes. Es te es el caso de las resinas epoxi; Figura 1.b.

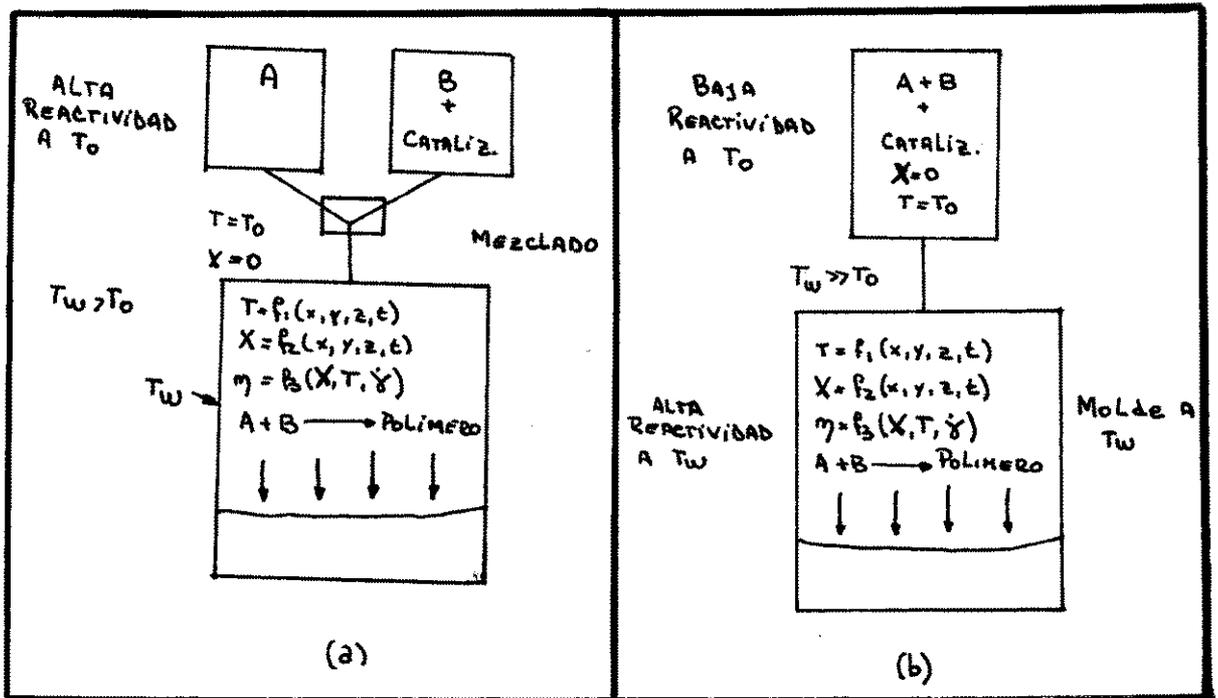


Fig. 1: Activación de la polimerización en la reacción MIR:  
a) por mezclado; b) térmicamente.

En los sistemas activados térmicamente, la etapa de mezcla

do no es crítica y ésta puede realizarse como una operación separada. El tiempo de curado está determinado por el proceso de conducción de calor desde las paredes del molde.

Por otro lado los sistemas activados por mezclado dependen fuertemente de la cinética de la reacción química. Las diferencias entre estos dos procesos fueron estudiados por Castro, González y Macosko (1,2).

Para que el proceso sea realmente efectivo, es necesario que el sistema químico utilizado reúna dos condiciones fundamentales: que la reacción sea de adición para evitar la formación de productos secundarios y que una vez activado (por mezclado o térmicamente) reaccione rápidamente. De aquí que si bien el proceso fue desarrollado inicialmente para su aplicación en poliuretano, actualmente se utilizan otros polímeros como resinas epoxi, poliamidas y poliésteres insaturados (3,4).

El proceso MIR ofrece una alta velocidad de fabricación, una excelente performance económica y una producción altamente automatizada, obteniendo partes livianas, resistentes a la corrosión y fáciles de pintar. Estas ventajas, junto con la baja presión utilizada y los bajos requerimientos de energía que reducen la inversión en equipos, permiten que muchas industrias (automotriz, construcción, transportes, muebles) adopten esta tecnología.

## 1.2 Moldeo por inyección reactiva de plásticos reforzados (MIRR)

Los plásticos reforzados son compuestos en los cuales se combina una resina con un agente reforzante para mejorar una o más propiedades de la matriz plástica. Su aplicación más importante es en el campo de los materiales estructurales (autopartes, náutica, techos, cabinas, construcción, etc.) donde se reemplazan pesadas partes metálicas por las fabricadas con plásticos reforzados.

El refuerzo es un material inerte y de alto módulo elástico en dirección de las fibras. Esto ligado por una matriz plástica para mejorar su dureza, tensión de rotura y resistencia al impacto. Puede usarse en forma de fibras continuas y discontinuas o como polvo. Puede ser de naturaleza orgánica, inorgánica, metálica o cerámica. La clase de refuerzo utilizado depende del proceso en sí y de las propiedades deseadas en la pieza final. Algunos refuerzos típicos son: la fibra de vidrio, de carbón, carbonatos, asbestos, algodón, etc.-

Existen compuestos reforzados en los cuales las fibras son todas paralelas y la resina se distribuye alrededor de cada fibra. La distribución de resina es importante ya que las fibras de alta resistencia son abrasivas y pueden desgastarse una con otra. La limitación de esta configuración de fibras paralelas es que la estructura es muy débil en las dos direcciones perpen

diculares a la dirección de las fibras (anisotropía). Para reforzar la matriz se utiliza normalmente el arreglo de fibras cruzadas que tienen muy buenas propiedades mecánicas en las dos direcciones en que se orientan las fibras.

La necesidad de disponer de materiales con alto valor del módulo elástico, alta resistencia de impacto y estabilidad dimensional a altas temperaturas, ha llevado al uso de refuerzos en el proceso de moldeo por inyección reactiva. En el proceso MIRR se mantienen los beneficios del proceso MIR, como bajas presiones de llenado, bajo capital de inversión en equipos, eficiencia en el gasto de energía y tiempos cortos de ciclo, con las ventajas adicionales de producir un material compuesto. A pesar de que los materiales reforzados incrementan las propiedades mecánicas respecto a los no reforzados, la razón más importante de su uso es reducir el coeficiente de expansión térmica (5).

Los poliuretanos elastoméricos no pueden ser usados para partes grandes debido a su baja rigidez y alta expansión térmica; para conseguir propiedades térmicas aceptables se utilizan refuerzos de alto módulo e insensibles a la temperatura, como la fibra de vidrio.

La adición del refuerzo puede realizarse de dos maneras: agregarse en las corrientes reactivas o ubicarlo en el molde an-

tes de la inyección.

La mayoría de los progresos en MIRR han sido utilizando fibras de vidrio cortas (molidas o picadas) en poliuretanos (5,6,7). Las fibras son agregadas a una o ambas corrientes reactivas antes del mezclado. Esto resulta en una significativa mejoría de las propiedades físicas pero tiene algunas limitaciones: la o--rientación de las fibras según el flujo, un gran aumento de la viscosidad de los reactivos y dificultades con el estancamiento de las fibras en tanques y cañerías (8). La orientación de las fibras durante el llenado del molde, ocasiona una anisotropía - del material en el plano perpendicular al espesor que repercute en las propiedades finales.

Si las fibras de vidrio son agregadas a uno o ambos reactivos, la viscosidad se incrementa considerablemente y las partes del equipo por las cuales circula el fluído se desgastan debido a la abrasión que producen las fibras. Además, trabajando con - altas viscosidades, será más difícil alcanzar un buen mezclado en el cabezal (9).

Otra posibilidad es ubicar el refuerzo en el molde antes - de la inyección. Usualmente se utiliza un tejido de fibras cor-tas ("mat"), el que se coloca en capas prensadas dentro del molde para evitar su corrimiento durante la inyección. Trabajando de esta manera se logra aumentar el porcentaje de material de -

refuerzo y la longitud de las fibras, evitando el aumento de viscosidad por el agregado de las fibras en las corrientes de reactivos. Al aumentar el porcentaje de fibra se obtendrán menores coeficientes de expansión térmica y una mejoría en las propiedades estructurales finales.

En este estudio se analizará el proceso MIRR con fibra de vidrio ubicada en el molde previo a la inyección. La resina llena el molde fluyendo a través del lecho de fibra de vidrio y luego polimeriza (cura).

### 1.3. Modelado del proceso MIRR

A pesar de que existen muchos estudios hechos sobre el moldeo por inyección de termoplásticos pocos trabajos se ocupan del modelamiento del proceso de inyección reactiva. Broyer y Macosko (10,11) y Lee y Macosko (12,13) modelaron la etapa de curado suponiendo que no ocurría reacción durante el llenado. Esto es cierto en procesos comerciales donde el tiempo de llenado es corto.

El primer trabajo que consideró el llenado con simultánea reacción química fue hecho por Dominé y Gogos en 1976 (14) y Dominé en 1980 (15). Ellos presentaron una simulación numérica del moldeo por inyección de un polímero en un molde rectangular. Manzione en 1981 (16) presentó una simulación numérica del proceso MIR usando el método de la celda y el trazador. En este método, usando diferencias finitas, las ecuaciones de transporte

se resuelven en celdas que se mueven de acuerdo a los vectores velocidad. Utilizando el mismo método, Manzione y Osinski (17) introducen el concepto de diagramas de moldeabilidad para este proceso, que son útiles para determinar condiciones de operación.

El trabajo más completo en el modelado MIR fue realizado por Castro (18) y Castro y Macosko (19). El modelo predice una elevación de la presión durante el llenado, así como el avance de reacción y la temperatura durante el llenado y el curado en un molde delgado rectangular. Las predicciones coincidieron -- muy bien con los datos experimentales obtenidos con dos sistemas de poliuretano. El uso de parámetros adimensionales relevantes para el proceso permitió introducir el "número de gelado", que representa la relación entre un tiempo característico del proceso y el tiempo de gelación isotérmica.

El número de gelado fue usado para predecir las condiciones que conducían a un gelado prematuro. El modelo matemático fue resuelto por diferencias finitas, dividiendo el campo de flujo en dos partes: flujo principal y flujo fuente.

Castro y colaboradores (1) usaron el modelo para comparar el comportamiento del proceso según fuera activado por mezclado o térmicamente. La mayor diferencia entre ambos sistemas ocurría en la forma de curado ya que el activado por mezclado

curaba desde el centro hacia la pared mientras que el activado térmicamente lo hacía en sentido contrario.

Existe mucha bibliografía sobre la evaluación de propiedades físicas en los productos finales obtenidos por MIRR (5,6,16, 17,18,19), pero es escasa la información sobre el modelo del proceso. Se pueden citar los trabajos de González y Macosko (20, 21) quienes estudiaron la transferencia de calor que ocurre durante el llenado, con la fibra de vidrio ubicada en el molde antes de la inyección. El sistema de ecuaciones se resolvió analíticamente y se obtuvieron los perfiles de temperatura de la fase sólida y fluída en función de las condiciones del proceso. Luego se analizó el efecto de la etapa de llenado sobre los perfiles de temperatura y conversión durante el curado.

Por último, cabe mencionar el trabajo realizado por González (22) donde realiza un exhaustivo análisis de este proceso (MIRR) para un sistema activado térmicamente (copolímero estireno - dimetacrilato).

No existe disponible bibliografía que haya considerado el modelado de un sistema químico activado por mezclado con ubicación previa del refuerzo en el molde.

#### 1.4. Objetivo y organización del trabajo

La aplicación comercial del proceso MIRR está teniendo un

crecimiento importante por la posibilidad de producir grandes partes reforzadas en pocos minutos.

Sin embargo, no existe un conocimiento completo de la influencia de las variables de la formulación usada y de distintos parámetros operativos sobre el proceso MIRR, cuando la fibra se ubica en el molde previo a la inyección. En la producción de plásticos reforzados, es tan importante saber elegir los parámetros operativos correctos, como el sistema químico de partida.

El objetivo del presente trabajo es modelar el proceso de inyección de polímeros reactivos en un molde, cuando la fibra ha sido ubicada previamente en el mismo. Se determinarán las zonas de moldeabilidad que corresponden al uso de equipos MIR de baja presión. Se seleccionarán las condiciones de operación que optimicen la caída de presión, el tiempo de ciclo y la calidad de la pieza obtenida. El trabajo será enfocado para un sistema activado por mezclado. En los capítulos 2 y 3 se presentarán y discutirán resultados experimentales de la cinética de polimerización y la reología de un sistema de poliuretano. Esta información será usada en los capítulos siguientes para el modelamiento del proceso.

El modelo contempla una primera etapa de llenado del molde, que se desarrolla en el capítulo 4. Aquí ocurre simultánea

transferencia de cantidad de movimiento, calor y materia.

La segunda etapa corresponde al curado de la matriz polimérica, se analizará en el capítulo 5.

Por último en el capítulo 6 se discutirán los resultados más relevantes y las conclusiones del modelado, así como las posibles aplicaciones y extensiones del trabajo.-

## 2.- CINETICA DE POLIMERIZACION

### 2.1. Introducción

Para modelar el procesamiento de polímeros reactivos, es necesario disponer información sobre la cinética de curado y las propiedades térmicas y reológicas del material considerado. En el proceso MIRR, tiene lugar una reacción exotérmica muy rápida en una cavidad. Tan pronto como la reacción comienza, la conversión y la viscosidad son afectadas por la reacción en sí misma y por el calor desarrollado en el sistema. Esto a su vez determina las presiones de llenado, los tiempos de desmolde de la pieza y las propiedades del material obtenido.

Los polímeros termorrígidos son los materiales más usados en este proceso. Se han usado muchos métodos para seguir la cinética de estos materiales (23,24). A estos métodos se los puede dividir en dos grupos: a) métodos en los cuales se sigue directamente la concentración de grupos funcionales (por ejemplo: titulación, espectroscopía infrarroja y ultravioleta); b) métodos en los que se mide una propiedad física que está relacionada con la conversión de los grupos reactivos (por ejemplo: módulo flexible y de corte, viscosidad, evolución del calor liberado (25)).

Dentro del último grupo se encuentran la calorimetría diferencial dinámica y el método del reactor adiabático, que consti

tuyen las técnicas más utilizadas para estudiar la cinética de curado de polímeros termorrígidos. El método del reactor adiabático requiere que la mezcla reaccionante sea altamente reactiva a la temperatura inicial. La técnica permite relacionar la conversión de los grupos reactivos con la temperatura obtenida bajo condiciones adiabáticas.

En este trabajo se ha utilizado el método del reactor adiabático, porque al ser el sistema elegido muy reactivo el uso de la calorimetría diferencial dinámica no permite obtener toda la información desde el comienzo de la reacción (parte de la polimerización ocurre durante el período de puesta en marcha y estabilización del equipo).

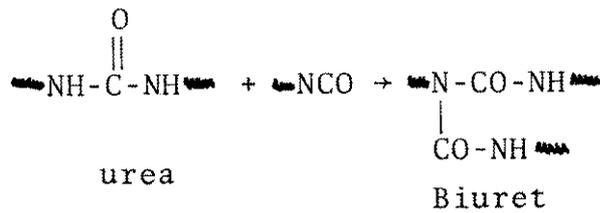
## 2.2.- Sistema Químico.

La matriz polimérica elegida en este trabajo es un poliuretano con alta densidad de entrecruzamiento (mayor que las habituales en MIR), que se utiliza en formulaciones de espumas rígidas.

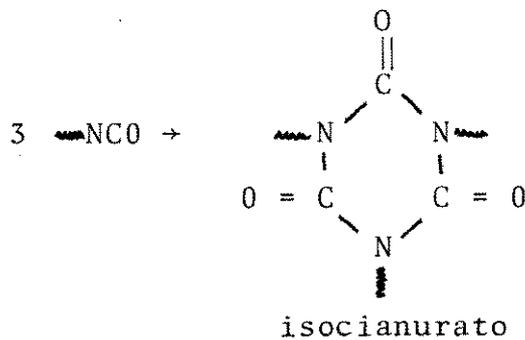
Uno de los reactivos, de origen nacional, es un polisocianato fabricado por Petroquímica Río Tercero, que está basado en el diisocianato de tolueno TDI y que comercialmente se denomina CRUDO R (TDI R).

El otro reactivo utilizado es un poliol sobre base de sor-





Otra posible reacción es la formación de trímeros de isocianatos dando anillos de isocianurato:



### 2.2.1.- Métodos y técnicas empleadas

#### A.- Caracterización de materiales

##### A<sub>1</sub>. Descenso crioscópico

En este método se determina el punto de congelación de una solución que contiene una masa conocida de soluto (cuyo peso molecular se desconoce), en una masa de solvente. Primero se determina la temperatura de fusión del solvente y luego las temperaturas de fusión de dos soluciones distintas de soluto en el solvente. Con los resultados obtenidos se calcula el peso molecular ( $M_1$ ) del soluto de la siguiente manera (26):

$$M_1 = \frac{1000 K_f w_1}{\Delta T_f w}$$

donde  $K_f$  = constante crioscópica que depende del solvente.

$w_1$  = gramos de soluto de peso molecular desconocido ( $M_1$ )

$w$  = gramos de solvente

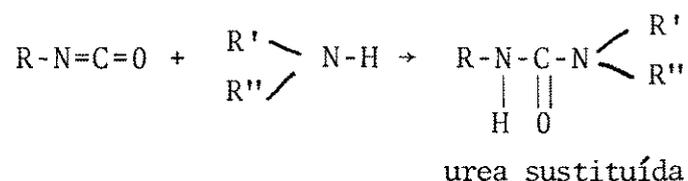
$\Delta T_f$  = descenso del punto de fusión del solvente

Para el poliol el solvente utilizado fue dioxano y el peso molecular determinado fue de 592 grs/mol.

Para el isocianato el solvente fue benceno y el peso molecular fue de 250 grs/mol.

#### A<sub>2</sub>.- Determinación de grupos isocianato

La muestra se disuelve en tolueno y se agrega solución 0.1 N de dibutil amina en tolueno. La dibutil amina reacciona con los grupos isocianato que se encuentran libres:



donde  $R'$  y  $R''$  son radicales butilo.

Luego se titula el exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico 0.1 N en presencia de indicador verde de bromocresol.

En el caso de analizar la conversión de grupos  $NC=O$  durante una reacción química, el agregado de dibutilamina detendrá la -

reacción, porque los grupos isocianato reaccionarán más rápidamente con una amina que con un alcohol. De esta manera la técnica es aplicable para dos fines:

- a) determinar el peso equivalente del isocianato utilizado.
- b) seguir el avance de reacción a través de los grupos isocianato no reaccionados. (27).

El peso equivalente determinado para el TDI R fue de 107 grs./equivalente.

### A<sub>3</sub>. - Determinación del número de oxhidrilos

El número de oxhidrilos del poliol se determinó usando una técnica de acetilación. Luego de dejar descansar el poliol con una mezcla piridina - anhídrido acético durante 24 hs., se agregó agua y se tituló la solución resultante con solución alcohólica de hidróxido de potasio 0.5 N, usando fenoftaleína como indicador. Paralelamente se lleva a cabo un blanco. Por diferencia se determinó el número de oxhidrilos del poliol.

Es necesario advertir que esta determinación debe ser hecha sobre el poliol deshidratado (calentado en baño de aceite y bajo vacío) ya que la presencia de agua en la muestra provoca errores apreciables.

El peso equivalente así determinado fue de 139 grs./equivalente (número de oxhidrilos: 403 mgr KOH/gr poliol).-

#### A<sub>4</sub>.- Determinación de funcionalidades

Una vez determinados experimentalmente los pesos equivalentes y los pesos moleculares se pudieron calcular las funcionalidades, esto es la cantidad de sitios o grupos activos por molécula de reactivo. Así queda:

$$g_p = \frac{\text{peso molecular del poliol}}{\text{peso equival. del poliol}} = 4.25$$

$$f_i = \frac{\text{Peso molecular del isocianato}}{\text{Peso equival. del isocianato}} = 2.3$$

#### B.- Determinación de la conversión de gelación

Una estimación de la conversión de gelación puede ser obtenida considerando que las funcionalidades promedio de los reactantes sean iguales en base numeral y en peso, lo que equivaldría a decir que los reactantes tienen una estrecha distribución de funcionalidades. En este caso por un cálculo estadístico aproximado (28):

$$X_{gel} = \frac{1}{((g_p - 1)(f_i - 1))^{\frac{1}{2}}} \quad (2.1)$$

donde  $g_p$  y  $f_i$  son las funcionalidades del poliol y del diisocianato respectivamente.

Esto permite obtener una conversión de gelación teóri-

ca de 0.487, que fue verificada experimentalmente tirando suavemente de una termocupla durante la reacción cuasi-adiabática y anotando la temperatura a la cual la termocupla resiste el movimiento.

### 2.3.- Determinación de la cinética de polimerización

La determinación de la cinética de polimerización se realizó utilizando el método de ascenso de la temperatura adiabática (temperatura medida en un reactor adiabático).

Se analiza un reactor pseudoadiabático en el cual se corrigen los valores de temperatura obtenidos por las eventuales pérdidas de calor. Si se aplica un balance de energía por unidad de masa sobre un volumen de control que contiene los puntos de medición, se obtiene:

$$C_p \frac{dT_{ad}}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + U (T - T_0) = (-\Delta H) \frac{dX}{dt} \quad (2.2)$$

donde  $C_p$  es el calor específico;  $(-\Delta H)$  es el calor desarrollado por unidad de masa, ambos considerados constantes;  $U$  es un coeficiente global de pérdidas de calor;  $T$  es la temperatura experimental, y  $dX/dt$  representa la velocidad de avance de la reacción de polimerización (cinética de curado).

Cuando la reacción química se agota, la expresión anterior (2.2) se reduce a:

$$C_p \frac{dT}{dt} = -U(T - T_0) \quad (2.3)$$

Si esta expresión se integra:

$$\ln \frac{(T - T_0)}{(T_1 - T_0)} = -\frac{U}{C_p} (t - t_1) \quad (2.4)$$

donde  $T_1$  es una temperatura experimental, a la cual la reacción ya se ha terminado, medida a un tiempo  $t_1$  suficientemente largo y  $T_0$  es la temperatura ambiente.

Regresionando linealmente la ecuación (2.4), se puede determinar valores del coeficiente de pérdidas  $U' = U/C_p$ .

De la ecuación (2.2) la conversión queda dada por:

$$X = \frac{(T_{ad} - T_0)}{\Delta T_{ad}} \quad (2.5)$$

donde  $\Delta T_{ad} = (-\Delta H/C_p)$ . De la ecuación (2.2), una vez conocido el valor  $U'$ , pueden determinarse las temperaturas adiabáticas corregidas por pérdidas:

$$T_{ad} = T + U' \int_0^t (T - T_0) dt \quad (2.6)$$

Si se supone una cinética potencial de orden  $n$ :

$$\frac{dX}{dt} = A (1-X)^n \exp(-E/RT) \quad (2.7)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.5) y (2.7) en la ecuación (2.2),

resulta:

$$\ln K = \ln \left[ \frac{dT_{ad}/dt}{\Delta T_{ad} \left(1 - \frac{T_{ad} - T_o}{\Delta T_{ad}}\right)^n} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.8)$$

Regresionando linealmente el primer miembro en función de  $1/T$ , para distintos valores de  $n$ , aquel que determine el mejor coeficiente de correlación, es el orden de reacción seleccionado.

#### 2.4.- Resultados y discusión

El hecho de trabajar con un reactivo de producción nacional, del cual no había datos bibliográficos disponibles, implicó tener que buscar un sistema apropiado de catalizadores. Esto se debió a que la actividad del TDI R es mucho más baja que la de los isocianatos tradicionales en la obtención de espumas rígidas o en poliuretanos por el proceso MIR.

El catalizador más usado para la reacción de un isocianato con un poliol es el dibutil dilaurato de estaño (DBTDL). Sin embargo, su aplicación a este sistema condujo a tiempos de procesamiento muy largos. La verificación se realizó por ascenso -

de temperatura adiabática, calculando el tiempo para alcanzar - el 90% de conversión utilizando el TDI R y luego un isocianato comercial basado en un isocianato más reactivo (PAPI 135 - UPJOHN). Los resultados están en la tabla I (los porcentajes de catalizadores están expresados en peso con respecto al poliol).

SISTEMA	CATALIZADOR	%	$t_{90\%}$ (seg)
VORANOL-PAPI	DBTDL	0.35	63
VORANOL-TDI R	DBTDL	0.35	600
VORANOL-TDI R	DBTDL	0.50	420
VORANOL-TDI R	DBTDL	0.30	120
	DABCO	0.40	

Tabla I: Selección de catalizadores para el sistema VORANOL - TDI R.

Por esta razón se decidió cambiar el catalizador por un -- sistema donde además del DBTDL se agregó una amina. Se observa que las mezclas de catalizadores organometálicos con aminas, me-- joran la reactividad a niveles que satisfacen los requerimien-- tos de tiempos de desmolde. Ahora era necesario asegurarse que el poliol estuviera muy bien deshidratado ya que la presencia - de las aminas no sólo acelera la reacción isocianato-oxhidrilo sino también la reacción isocianato-agua. Según bibliografía --

guió midiendo la temperatura con termocuplas cobre - constantan,

utilizando un equipo de adquisición de datos FLUKE 2200 B.

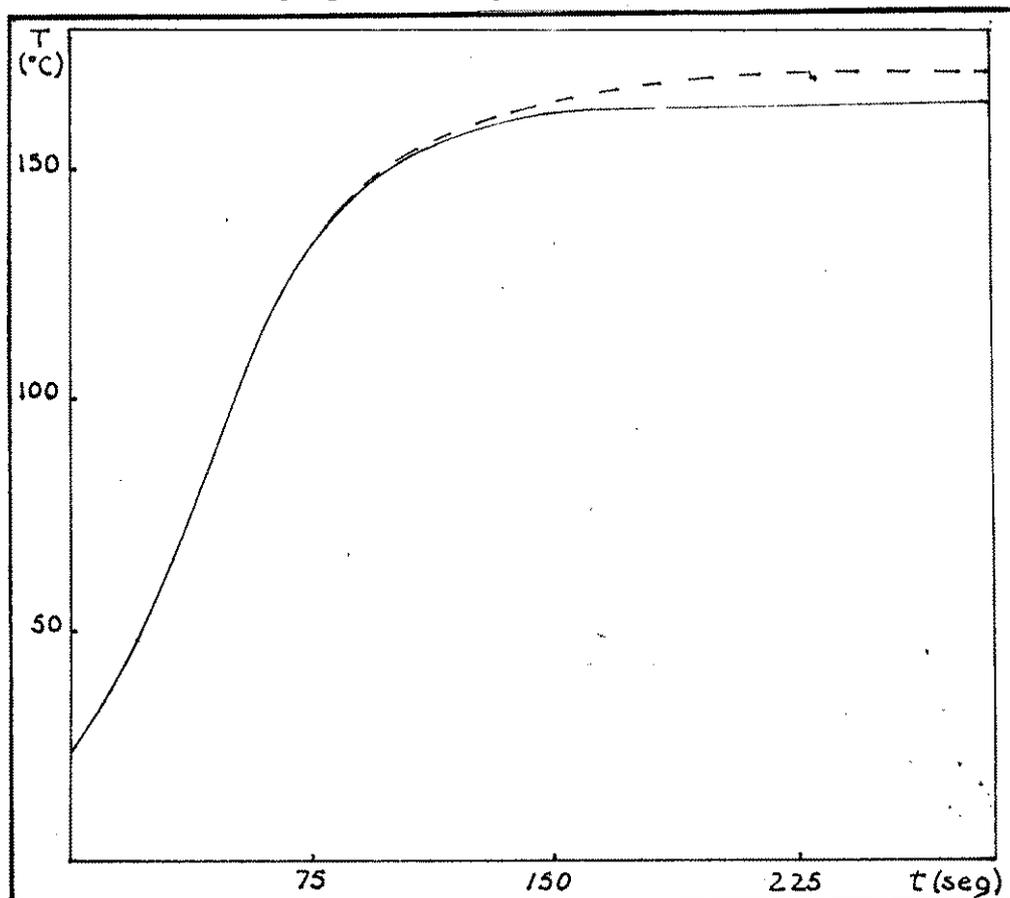


Fig. 2: Línea llena: temperatura experimental  
Línea punteada: temperatura adiabática

La figura 2 representa la evaluación de la temperatura experimental (línea llena) en un reactor quasiadiabático. La línea punteada se refiere al ascenso de temperatura adiabática, calculada a partir de la curva experimental corregida por pérdidas de calor.

Se determinan los parámetros cinéticos, orden de reacción ( $n$ ), factor pre-exponencial ( $A$ ) y energía de activación ( $E$ ). -

Estos valores son:  $n = 2$ ;  $A = 300 \text{ seg}^{-1}$  y  $E = 6522 \text{ cal/mol}$ . Estos parámetros cinéticos cumplen con el modelo potencial simple hasta una conversión del 50%. El ajuste se puede observar en la figura 3.

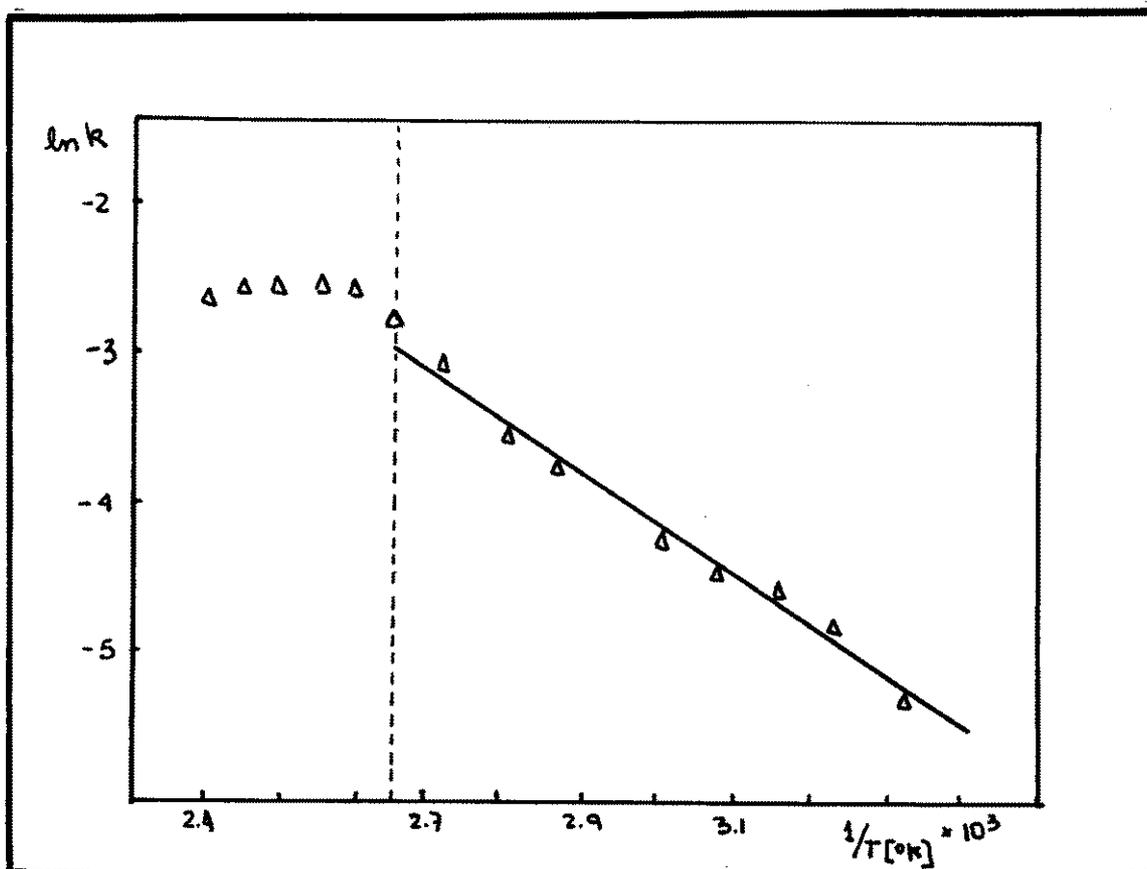


Fig. 3: Regresión cinética de segundo orden.

Para valores mayores de conversión no es posible ajustar los datos experimentales con una cinética simple de segundo orden. En cambio la siguiente expresión empírica ajustó la cinética para todo el rango de conversiones:

$$\frac{dX}{dt} = A \exp(-E/RT) (1-R(X)X)^2$$

donde A y E son los valores determinados previamente, y

$$\begin{aligned} R(X) &= 1 && \text{para } X \leq 0.5 \\ R(X) &= -2.508 X^2 + 4 X - 0.5123 && \text{para } 0.5 < X \leq 0.75 \\ R(X) &= -1.43 X^2 + 2.165 X + 0.2556 && \text{para } 0.75 < X \leq 1 \end{aligned}$$

El calor específico del poliuretano para el rango de temperatura de trabajo, se determinó en un calorímetro diferencial dinámico (Du Pont 910 con el Analizador Térmico Du Pont 990). El valor obtenido fue  $C_p = 1436$  joule/kg $^\circ$ K. Con este valor y el salto de temperatura adiabático,  $\Delta T_{ad} = 158.7$   $^\circ$ K, se determinó el calor de reacción ( $-\Delta H$ ) =  $56.1 \times 10^3$  joule/equiv.NCO. Si bien el valor del calor de reacción es un poco bajo con respecto a algunos valores de bibliografía (30,31), es similar a los valores estimados por Lipshitz y Macosko (25) y Marciano y colaboradores (32).

Para la resolución posterior del modelo matemático se consideró la ecuación cinética empírica válida para este sistema catalizador, variando simplemente el factor pre-exponencial al variar la concentración del catalizador (32).

### 3.- VISCOSIDAD

#### 3.1.- Introducción

La viscosidad es una propiedad importante en el procesamiento de polímeros. En el moldeo por inyección reactiva tan pronto como la reacción comienza, se libera calor afectando los campos de conversión y viscosidad. En general, la viscosidad aumenta primero lentamente, luego más rápidamente y finalmente en forma abrupta hasta alcanzar la gelación (transición líquido  $\rightarrow$  sólido viscoelástico).

Para modelar la etapa de llenado en el proceso MIR es necesario conocer una expresión que relacione la viscosidad con las condiciones del proceso y el avance de la polimerización. En general, la viscosidad es una función de la temperatura (T), la conversión (X) y la velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) (la dependencia con la presión puede despreciarse).

$$\eta = \eta (T, X, \dot{\gamma}) \quad (3.1)$$

La temperatura afecta a la viscosidad de dos maneras opuestas. Por una parte, la elevación de la temperatura causará una disminución de la viscosidad a una conversión dada, pero por otra parte incrementará la velocidad de reacción, aumentando la conversión y la viscosidad. Debido a esto, se hace necesario relacionar explícitamente la viscosidad con la conversión.

La determinación de la viscosidad del sistema reaccionante se realizó a través de la medición isotérmica de la viscosidad durante la reacción. Esta técnica requiere una evaluación independiente de la conversión. Usando este método Macosko y colaboradores (25,33,34) encontraron experimentalmente que la viscosidad para varios sistemas de poliuretanos era independiente de la velocidad de corte hasta una viscosidad de 100 Pa.s. Para viscosidades superiores la influencia que pudiera existir no tendría efecto significativo en el llenado del molde. Además se encontró que los datos a distintas temperaturas se ubican en una sola curva cuando se grafica la viscosidad reducida  $\eta/\eta_0$  en función de la conversión:

$$\eta/\eta_0 = f(X) \quad (3.2)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad inicial del sistema

$$\eta_0 = (\eta, X = 0) \quad (34,35)$$

En esta sección se presenta un estudio de la elevación de la viscosidad durante la polimerización en masa de poliuretanos. Se obtiene una ecuación empírica de la viscosidad en función de la conversión y la temperatura, utilizando datos experimentales junto con una determinación experimental de la conversión en condiciones isotérmicas.

### 3.2.- Determinación experimental

La viscosidad se midió en un viscosímetro de plato y cono

(HAAKE, Rotovisco RV3) con una unidad controladora de temperatura (HAAKE F-3) para mantener la temperatura del plato constante. El radio del plato es de 14.5 mm y el cono usado, PK II, tiene un radio de 10 mm y un ángulo de 0.3 (0.00524 radianes). El rango de viscosidades del viscosímetro con este rotor oscila desde 0.1 hasta  $10^4$  Pa.s

Como el espesor de la película, entre el plato y el cono, es suficientemente pequeño puede suponerse que todo el material se halla a la misma temperatura. Para verificarlo se introdujo una termocupla en el plato, comprobando que efectivamente, no había variación de temperatura.

### 3.2.1.- Cinética isotérmica por método químico

El método usado se basa en la técnica analítica para determinar grupos isocianato. Consiste en mezclar a los reactivos en cantidades estequiométricas y dejar que la reacción transcurra - manteniendo la temperatura constante (36). Varias muestras, de aproximadamente 1 gramo cada una, se colocaron en láminas de aluminio y fueron ubicadas entre dos placas mantenidas a temperatura constante. Una termocupla se colocó en una de las muestras para demostrar que la temperatura era efectivamente constante. Se van tomando muestras periódicamente, parando la reacción con solución de dibutil amina en tolueno. El contenido de grupos iso-

cianato es determinado por titulación por retorno con ácido --- chorhídrico en presencia de indicador verde de bromocresol (27).

### 3.3.- Resultados y discusión

#### 3.3.1.- Medidas isotérmicas de viscosidad y cinética

El sistema catalizador usado para estas determinaciones -- fue distinto al utilizado en la evaluación cinética de la sección anterior (2.4). Esto se debe a que la reacción catalizada por el par DABCO-DBTDL alcanza la gelación en aproximadamente un minuto y no permite realizar las respectivas mediciones de viscosidad. Como consecuencia se utilizó una reacción más lenta, catalizada por DBTDL 0.3%. La correlación que se obtiene es independiente - del sistema catalizador usado, ya que la viscosidad se obtiene - como una función del avance de reacción.

La viscosidad inicial del sistema poliuretánico en función de la temperatura mostró una buena correlación de tipo Arrhenius (figura 4):

$$\eta_0 = f(T) = A_{\eta} \exp (E_{\eta}/T) \quad (3.3)$$

El mejor ajuste fue obtenido para  $E_{\eta} = 1.45 \times 10^4$  (°K) y  $A_{\eta} = 2.56 \times 10^{-21}$  Pa.s.

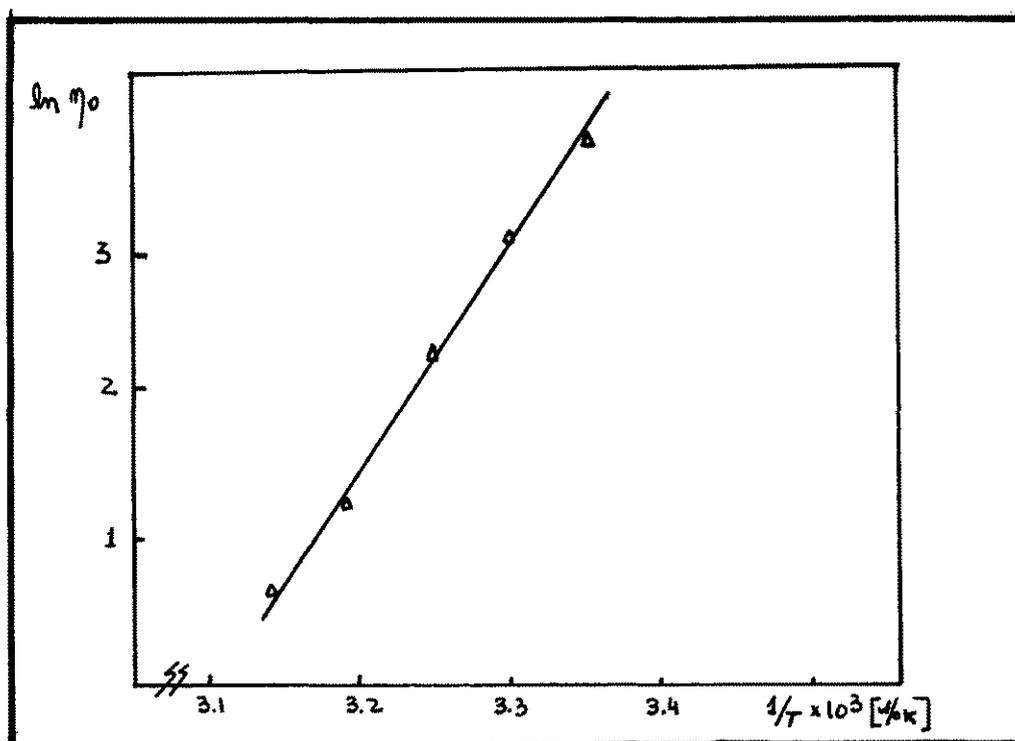


Fig.4: Correlación de la viscosidad inicial y la temperatura.

La medición de la viscosidad a temperatura constante puede verse en la figura 5 donde se grafica en función del tiempo ( para  $T = 35^\circ\text{C}$ ). Se puede observar que la viscosidad permanece casi constante al comienzo de la reacción y luego de cierto tiempo, - aumenta pronunciadamente indicando la tendencia a la gelación.

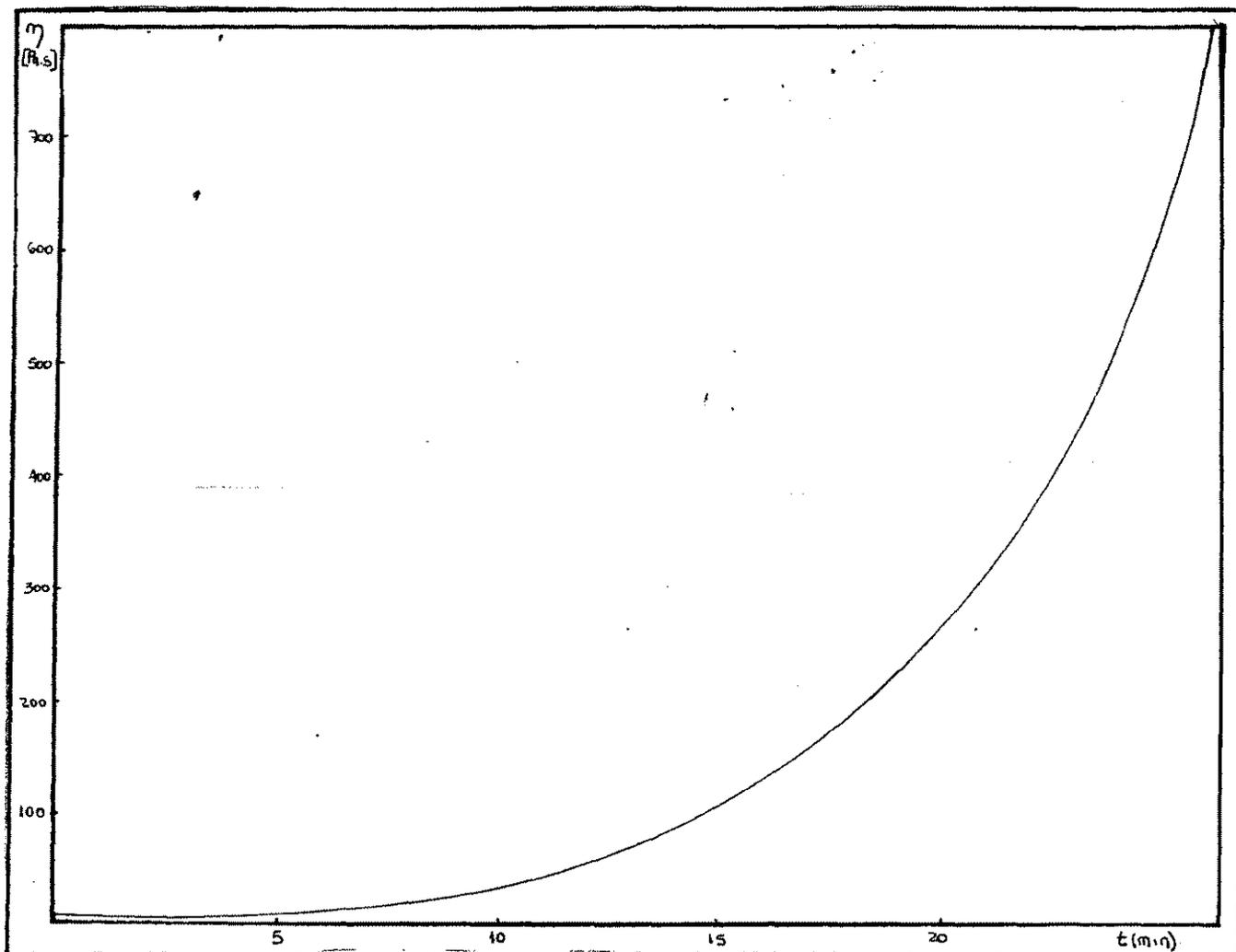


Fig. 5: Medición de la viscosidad y el tiempo a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

El avance de reacción en función del tiempo se puede ver en la figura 6. Los puntos corresponden a la conversión determinada por la técnica analítica ya descrita; la curva a la determinada isotérmicamente con los parámetros del ascenso de temperatura adiabática para 0.3% DBTDL. ( $E=7120 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ ;  $A=150 \text{ seg}^{-1}$ ;  $n=2$ ). Como se puede observar, el acuerdo entre los dos métodos es satisfactorio, en el rango de conversiones graficado. No sucede lo mismo para avances de reacción cercanos a la gelación, ya --

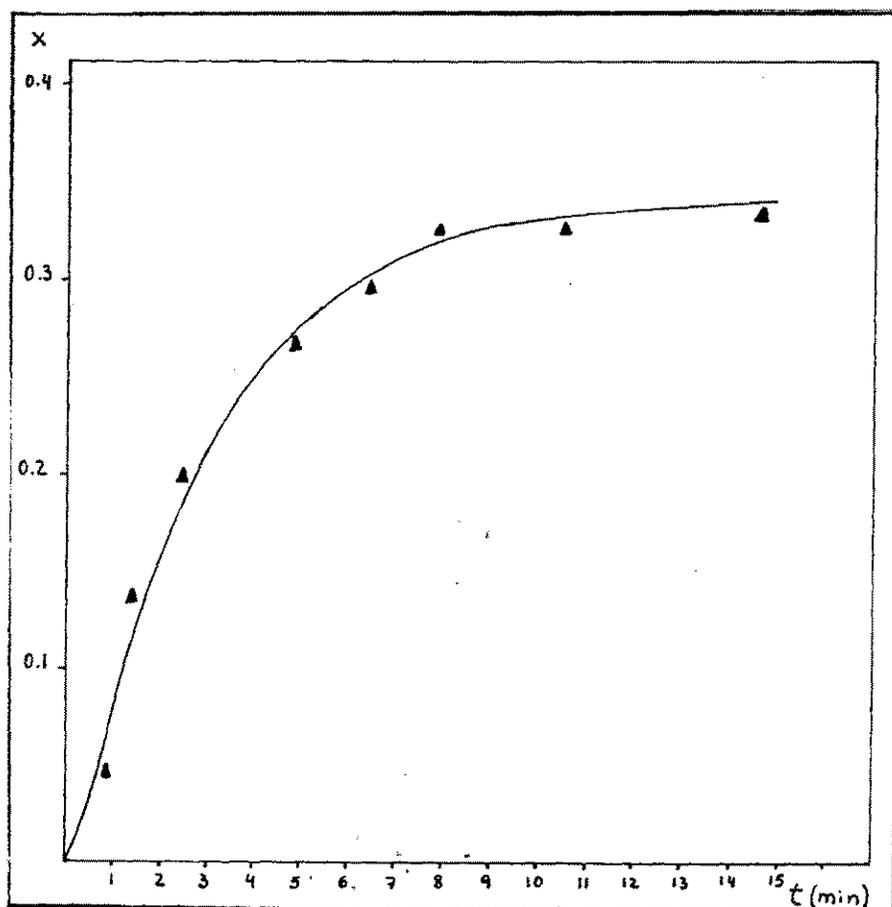


Fig. 6: Avance de reacción en función del tiempo.  
Curva:  $T = 35^{\circ}\text{C}$  parámetros del ascenso de temperatura adiabática.  
Puntos:  $T = 35^{\circ}\text{C}$  técnica analítica.

que en la técnica analítica se cometen muchos errores en la di solución de la muestra.

### 3.3.2.- Correlaciones de viscosidad

A través de la ecuación 3.3 y de la determinación isotérmica de la conversión, puede proponerse una funcionalidad empírica entre la viscosidad del sistema y el avance de reac--

ción:

$$\eta/\eta_0 = \exp \left[ \frac{B}{(X_g - X)} - C \right] \quad (3.4)$$

El ajuste obtenido con la ecuación 3.4 se muestra en la figura 7. Los parámetros B y C resultantes son B = 0.695 y C = 1.502.

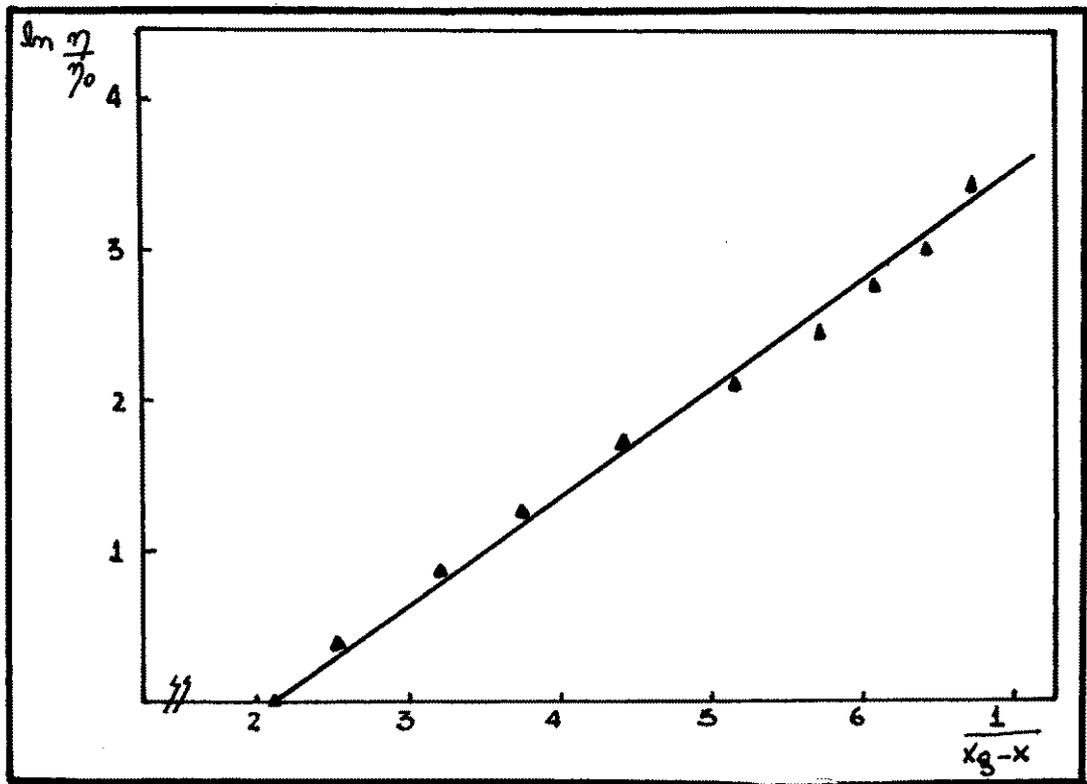


Fig. 7: Variación de la viscosidad en función del avance de reacción.

#### 4.- ETAPA DE LLENADO

##### 4.1.- Introducción

Durante la etapa de llenado del proceso MIRR, se inyecta un fluido de baja viscosidad en un molde de paredes calefaccionadas, conteniendo fibra de vidrio. Este fluido intercambia calor en la fibra así como con las paredes, siendo su viscosidad afectada tanto por la reacción de polimerización como por el intercambio de calor producido. Por supuesto el llenado debe lograrse antes de la gelación del polímero, y si bien el proceso dura unos pocos segundos, el avance de reacción producido no puede ser despreciado porque afecta las condiciones iniciales a la etapa de curado.

En esta sección se estudia el llenado del molde con simultánea transferencia de calor y reacción química. Para una producción exitosa por MIRR es necesario seleccionar los parámetros que optimicen el proceso. El modelo tratado aquí será útil desde varios puntos de vista: para evitar condiciones indeseables como el gelado prematuro (el polímero se convierte en un sólido antes de llenar el molde) o la degradación térmica y para optimizar los parámetros del proceso. Además podrá usarse para comprender las consecuencias que producen cambios en los parámetros del proceso o en la formulación química.

El modelo matemático es formulado para el llenado de un -

molde con flujo rectilíneo (figura 8). El relleno se supone ubicado en el molde en forma de capas de tejidos de fibra de vidrio ("MAT"). Inicialmente el relleno está a la temperatura de

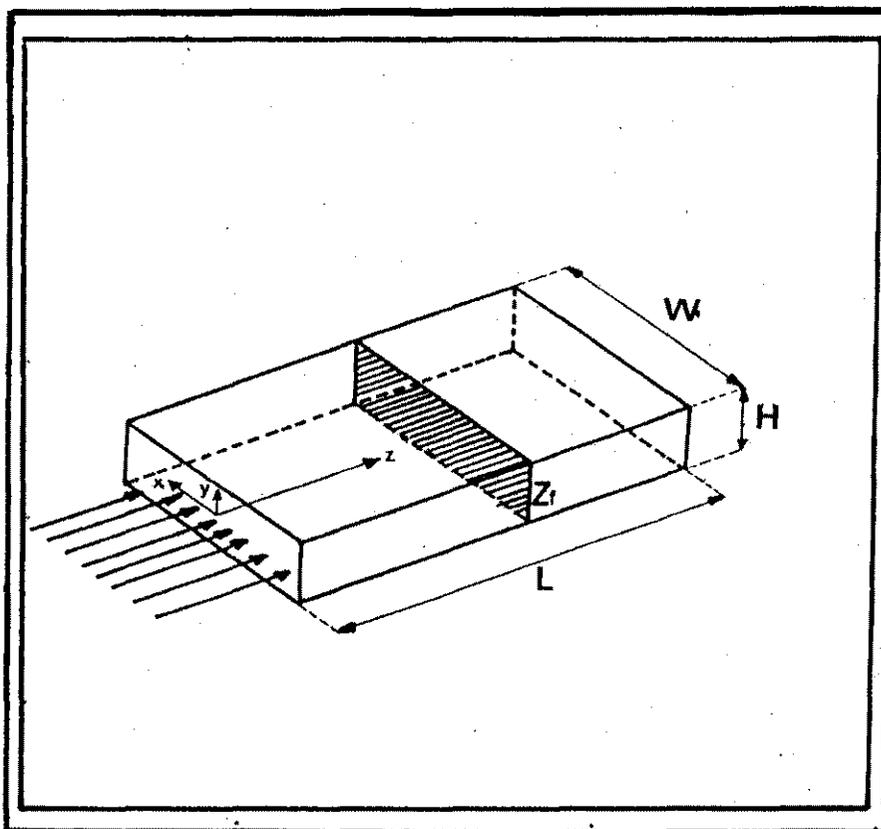


Fig. 8: Esquema del llenado del molde.

pared, que es mayor que la temperatura inicial de los reactivos. La posición del frente de flujo se identifica con  $Z_f$ .

Como se mencionó antes, en esta etapa ocurre simultánea -- transferencia de cantidad de movimientos, calor y materia.

#### 4.2.- Características del sistema.

A los fines de visualizar el proceso a modelar, se supone que el molde es un paralelepípedo de las siguientes dimensiones: espesor,  $H = 1$  cm; ancho,  $W = 10$  cm y largo,  $L = 30$  cm.

La transferencia de calor entre el fluido y las paredes del molde está caracterizada por: el área específica,  $A_p = \frac{2 WL}{WHL} = 200 \text{ m}^{-1}$  y el coeficiente global de transferencia de calor,  $U_p = 4,18 \times 10^2 \text{ joule/m}^2 \cdot \text{Seg } ^\circ\text{C}$  (37).

El tejido de fibra de vidrio tiene una densidad superficial de  $1,13 \text{ kg/m}^2$  (38), una densidad  $\rho_s = 2550 \text{ kg/m}^3$  (38), con un diámetro de fibra  $D_p = 13.5 \times 10^{-6} \text{ m}$  (38) y una porosidad,  $\epsilon = 0.75$  (38). El área específica para la transferencia de calor entre el fluido y el relleno es  $a = \frac{6(1-\epsilon)}{D_p} = 2.19 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$  y el coeficiente global de transferencia de calor es  $U = 4.18 \times 10^2 \text{ joule/m}^2 \text{ seg } ^\circ\text{C}$  (21).

La densidad del sistema reaccionante se determina mediante la balanza de Mohr,  $\rho = 1118 \text{ kgr/m}^3$  y su conductividad térmica,  $k = 0.1266 \text{ watt/m } ^\circ\text{C}$  (39).-

#### 4.3.- Modelo matemático.

El modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis:

- 1.- Caudal constante (esto determina el tipo de bomba de inyección usada en la máquina de moldeo).
- 2.- La transferencia de calor con las paredes ocurre en la dirección del espesor ( $H \ll W, L$ ).
- 3.- La presencia del relleno permite aceptar perfiles planos de velocidad, temperatura y conversión en una sección transversal.
- 4.-  $\rho$ ,  $C_p$  y  $k$  son constantes tanto para el fluido como para el relleno.  $(-\Delta H)$  es también constante.
- 5.- La transferencia de calor por conducción axial es despreciable, tanto en el fluido como en el sólido, frente a otros mecanismos de generación o transferencia de calor.
- 6.- El aporte difusional en la transferencia de materia no es considerado por su bajo valor relativo al transporte convectivo.
- 7.- La relación entre la caída de presión y la velocidad de circulación a través del lecho poroso está dada por la ecuación de Ergum (40).
- 8.- La viscosidad es independiente de la velocidad de corte (sección 3).

#### 4.3.1.- Balances

Balance de cantidad de movimiento [Pa/m]

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150\eta \frac{V_z}{D_p^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + 1.75 \frac{\rho V_z^2}{D_p} \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \quad (3.1)$$

Ecuación de Ergum que describe la caída de presión a través de una columna rellena. ( $V_z$  = velocidad lineal medio que tendría el fluido si no existiese relleno).

Balace de energía térmica en el fluido [Joule/m<sup>3</sup>.seg]

$$\epsilon \rho C_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial z} \right] = - U_a (T - T_s) - U_p A_p (T - T_w) + (-\Delta H) R A \rho \epsilon \quad (3.2)$$

acumulación de energía térmica	+	Transporte de energía térmica convectivo	=	transferencia de calor con el relleno	+	transferencia de calor con la pared	+	calor generado por reacción química.
--------------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	--

Donde  $T$  = temperatura del fluido;  $t$  = tiempo;  $V$  = velocidad intersticial =  $V_z/\epsilon$ ;  $T_s$  = temperatura del sólido;  $T_w$  = temperatura de pared y  $RA$  = velocidad de reacción química.

Balace de energía térmica en el sólido [joule/m<sup>3</sup>.seg]

$$(1 - \epsilon) \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = U_a (T - T_s) \quad (3.3)$$

acumulación de energía térmica en el sólido	=	transferencia de calor entre el relleno y el fluido
---	---	---

Balace de masa [1/seg]

$$\frac{\partial X}{\partial t} + V \frac{\partial X}{\partial z} = - RA \quad (3.4)$$

#### 4.3.2.- Ecuaciones constitutivas

Viscosidad (sección 3.3.2)

$$\eta = 2.56 \times 10^{-21} \exp \left[ \frac{1.45 \times 10^4}{T} \right] \exp \left[ \frac{0.695}{X_g - X} - 1.502 \right] [\text{pa. seg}] \quad (3.5)$$

donde la conversión de gelación,  $X_g = 0.487$  (sección 2.2.1)

Velocidad de reacción química (sección 2.4)

$$RA = A \exp \left( - \frac{3276.8}{T} \right) (1 - R(X)X)^2 \quad [\text{Seg}^{-1}] \quad (3.6)$$

donde  $R(X) = 1$  para  $X \leq 0.5$

$$R(X) = - 2.508X^2 + 4X - 0.5123 \quad \text{para } 0.5 < X \leq 0.75$$

$$R(X) = - 1.43 X^2 + 2.165X + 0.2556 \quad \text{para } 0.75 < X \leq 1$$

$$A = 300 \text{ seg}^{-1}$$

#### 4.3.3.- Condiciones iniciales y de contorno

$$t = 0 \quad \left. \begin{array}{l} T_s = T_w \quad \forall z \\ T = T_o \\ X = 0 \end{array} \right\} \text{fluído}$$

$$t \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} T = T_o \\ X = 0 \end{array} \right\} \quad z = 0$$

$$z = z_f \quad P = P_o, T_s = T_w$$

#### 4.3.4.- Adimensionalización de las ecuaciones

Adimensionalizando se pueden encontrar grupos característi

cos de parámetros que caracterizan al sistema. Las variables adimensionales y las condiciones iniciales y de contorno adimensionales son:

$$z^* = \frac{z}{L} \quad Vz^* = \frac{Vz}{Q} \frac{H}{W} \quad \eta_p = \frac{\eta_0 + \eta_{Tw}}{2} \quad t^* = \frac{t \cdot Q}{LHW \epsilon}$$

$$p^* = \frac{(P-P_0) H^2 W}{Q \eta_p} \quad \eta^* = \eta/\eta_p \quad T^* = \frac{T - T_0}{T_w - T_0} \quad Ts^* = \frac{T_s - T_0}{T_w - T_0}$$

donde  $Q$  es el caudal inyectado,  $\eta_{Tw}$  es la viscosidad a la temperatura de pared ( $T_w$ ) y  $\eta_p$  es la viscosidad promedio.

Condiciones iniciales y de contorno

$$\left. \begin{array}{l} t^* = 0 \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} Ts^* = 1 \\ T^* = 0 \\ X = 0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} Vz^* \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{fluído}$$

$$\left. \begin{array}{l} t \geq 0 \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} T^* = 0 \\ X = 0 \\ P^* = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} z^* = 0 \\ z^* = 0 \\ zf^* = \frac{zf}{L} \end{array} \quad Ts^* = 1$$

Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{\partial P^*}{\partial z} = La \eta^* + M$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \frac{\partial T^*}{\partial z^*} = -\frac{1}{Gs} (T^* - Ts^*) - \frac{1}{Gp} (T^* - 1) + Ge \text{ Be} \exp\left[\frac{J E_1 T^*}{1 + J T^*}\right] (1 - R(X)X)^2$$

$$\frac{\partial Ts^*}{\partial t^*} = -\frac{1}{Gss} (T^* - Ts^*)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t^*} + \frac{\partial X}{\partial z^*} = Ge \frac{Xg}{1 - Xg} \exp \left[ \frac{J E_1 T^*}{1 + J T^*} \right] (1 - R(X)X)^2$$

$$\eta^* = \exp \left[ \frac{0.695}{Xg - X} - 1.502 \right] \exp \left[ \frac{D_1}{1 + J T^*} \right] \eta_0^*$$

Los grupos adimensionales resultantes son:

$$La = 150 \frac{L H (1 - \epsilon)^2}{Dp^2 \epsilon^3} \quad M = 175 \frac{L}{W} \frac{\rho Q (1 - \epsilon)}{Dp \eta p \epsilon^3}$$

$$Gs = \frac{\rho Cp Q}{Ua H W L} \quad Gp = \frac{\rho Cp Q}{Up Ap H W L} \quad Ge \text{ Be} = \frac{\Delta T_{ad} A \exp(-E_1)}{(T_w - T_o) (Q/H W \epsilon L)}$$

$$Ge = \frac{A \exp(-E_1) \left( \frac{1 - Xg}{Xg} \right)}{(Q/H W \epsilon L)} \quad E_1 = \frac{E}{R T_o} = \text{número de Arrhenius}$$

$$D_1 = \frac{En}{T_o} \quad J = \frac{T_w - T_o}{T_o} \quad G_{ss} = \frac{\rho s Cps (1 - \epsilon) Q}{Ua \epsilon H W L}$$

Algunos grupos adimensionales tienen un significado físico preciso:

$$Gs = \frac{\text{parámetros relacionados con el transporte convectivo de calor}}{\text{parámetros relacionados con el transporte de calor con el relleno}}$$

$$Gp = \frac{\text{parámetros relacionados con el transporte convectivo de calor}}{\text{parámetros relacionados con el transporte de calor con la pared}}$$

$$Ge \text{ Be} = \frac{\text{velocidad de producción de calor por reacción química}}{\text{velocidad de entrada de calor por las paredes.}}$$

$$Ge = \text{número de gelado: } \frac{\text{tiempo de llenado}}{\text{tiempo para alcanzar la conversión de gelación a } T_o}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió por el método de las curvas características. Este es un método de diferencias finitas, cuya explicación y aplicación a este sistema se halla en el Apéndice I.

#### 4.4.- Resultados y Discusión

Si bien el sistema se ha adimensionalizado, lo que permite detectar los números fundamentales como  $Ge$ , los resultados se expresarán según convenga, en valores dimensionales o adimensionales, para una mejor ilustración.

Las figuras 9 y 10 ( $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ;  $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ;  $T_o = 353 \text{ }^\circ\text{K}$ ) muestran perfiles de conversión y temperatura en el fluido al final de la etapa de llenado para diferentes valores de  $(T_w - T_o)$ , líneas llenas  $(T_w - T_o) = 67 \text{ }^\circ\text{K}$  y líneas punteadas  $(T_w - T_o) = 10^\circ\text{K}$ . Para bajos valores  $(T_w - T_o)$  tanto la conversión máxima alcanzada en la etapa de llenado como el salto máximo de temperatura, son relativamente bajos. Esto permitirá una evolución sin perfiles pronunciados de temperatura y conversión durante la etapa de curado.

Cuando la diferencia  $(T_w - T_o)$  aumenta, los perfiles se distorsionan y representan condiciones no deseables en el procesamiento, ya que estas variaciones pronunciadas dentro de la pieza pueden ocasionar tensiones residuales y por lo tanto una

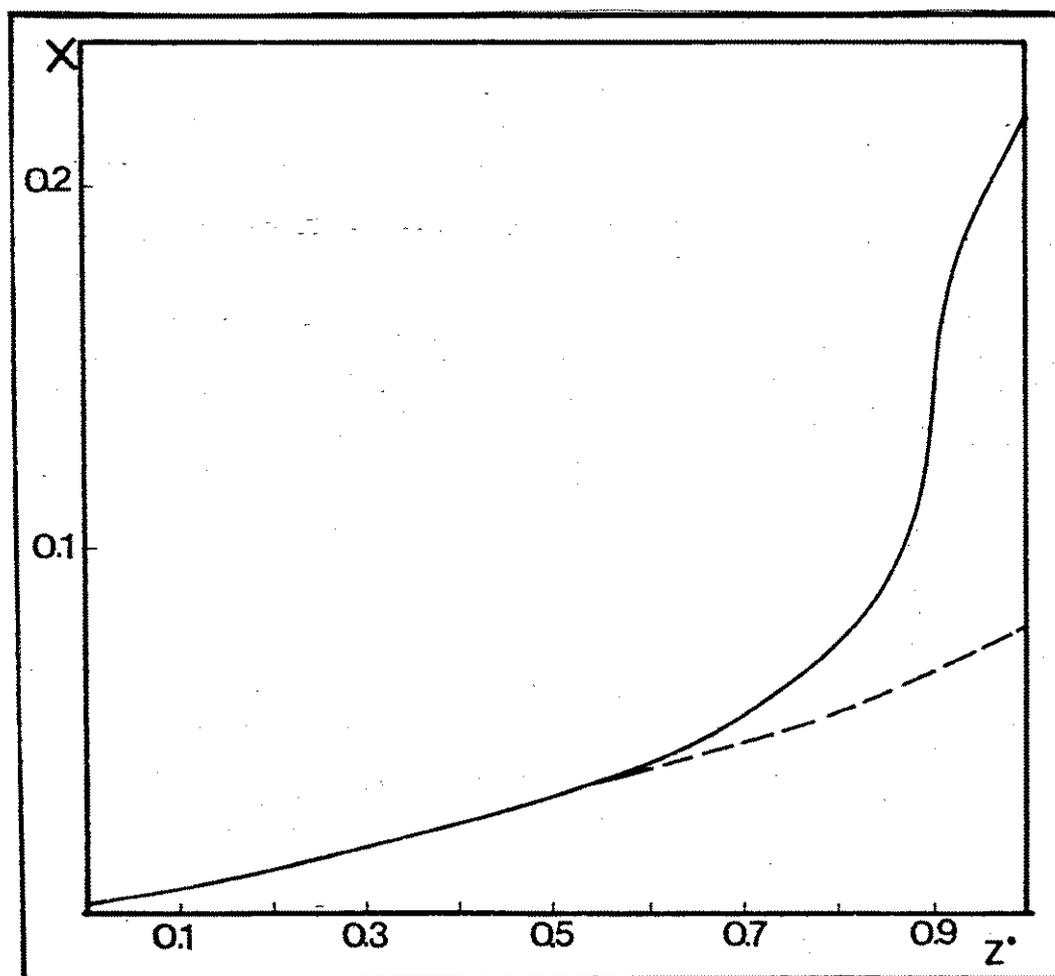


Fig. 9: Conversión vs posición axial.

$$Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$$

$$A = 300 \text{ seg}^{-1}; T_o = 353^\circ\text{K}$$

$$\text{línea llena } (T_w - T_o) = 67^\circ\text{K}$$

$$\text{línea punteada } (T_w - T_o) = 10^\circ\text{K}$$

mala performance posterior.

También se observó que debido a la elevada área de transferencia del relleno, la transferencia de calor fluido-relleno

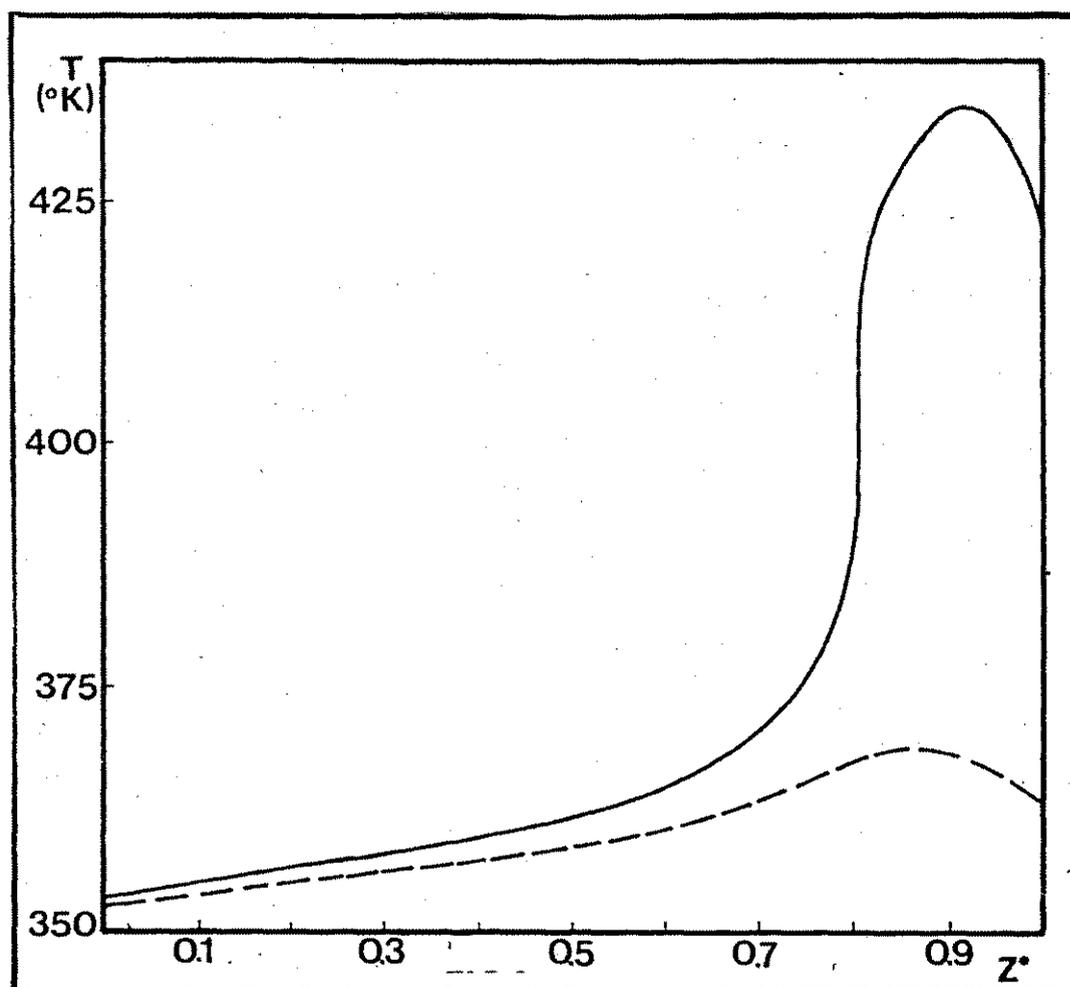


Fig.10: Temperatura vs posición axial  
 $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ;  $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ;  
 $T_0 = 353^\circ\text{K}$   
 línea llena  $(T_w - T_0) = 67^\circ\text{K}$   
 línea punteada  $(T_w - T_0) = 10^\circ\text{K}$

es muy eficiente con lo que el perfil de temperatura en el relleno resulta muy próximo al del fluido.

El máximo observado en el perfil de temperatura se debe a la generación de calor por la reacción química y al hecho que la temperatura del frente de flujo se mantenga igual a la temperatura inicial del relleno.

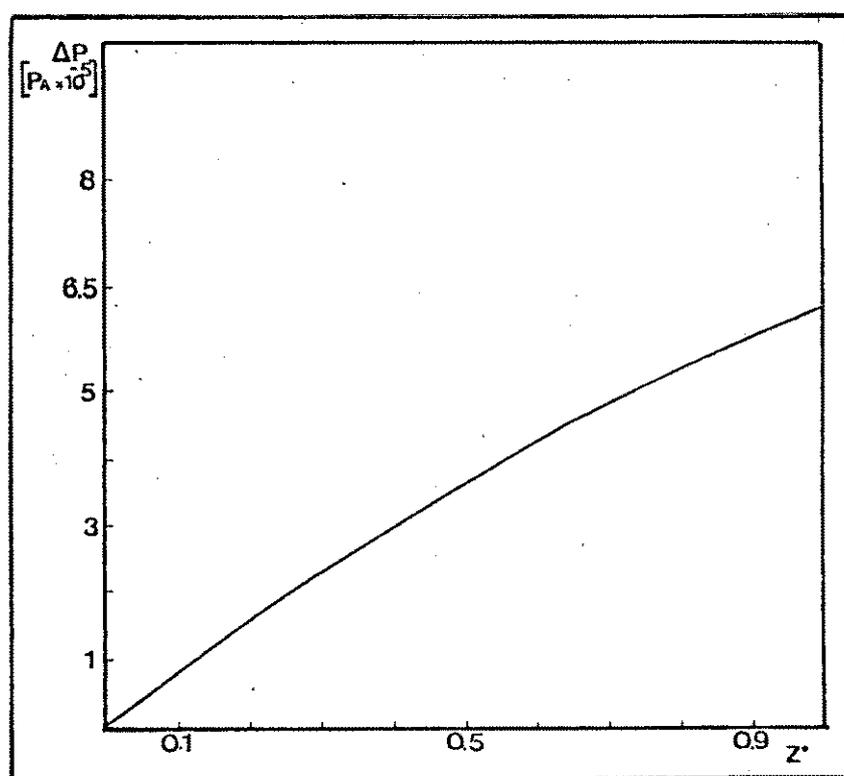


Fig. 11: Presión de inyección

$$Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}; A = 300 \text{ seg}^{-1};$$

$$T_0 = 353^\circ\text{K}$$

$$T_w = 363^\circ\text{K}$$

La figura 11 ( $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $A=300 \text{ seg}^{-1}$ ,  $T_o=353^\circ\text{K}$ ,  $T_w=363^\circ\text{K}$ ) representa la evolución de la presión de inyección en la etapa de llenado del molde. El  $\Delta P$  máximo ocurre cuando se completa el llenado del molde y éste es un valor razonablemente bajo para las condiciones de operación elegidas.

El número de gelado,  $G_e$ , juega un papel importante respecto de la posibilidad del llenado completo del molde. Existe una condición límite para poder llenar el molde, que corresponde a condiciones en que la gelación ocurre en el extremo del molde ( $z^* = 1$ ).

La figura 12 representa esta condición límite. Se grafica el número adimensional  $J$  vs el número de gelado ( $G_e$ ) para cuatro condiciones de procesamiento:

- 1)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$
- 2)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 363^\circ\text{K}$
- 3)  $Q = 250 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$
- 4)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$ ,  $\Delta P = 10^6 \text{ Pa}$

Los números adimensionales  $J$  y  $G_e$  se varían modificando los valores de la temperatura de pared ( $T_w$ ) y el factor pre-exponencial cinético ( $A$ ) respectivamente.

Cualquier punto sobre las curvas determina, para una temperatura de pared dado ( $J = \text{constante}$ ), el número  $G_{ec}$  (número de -

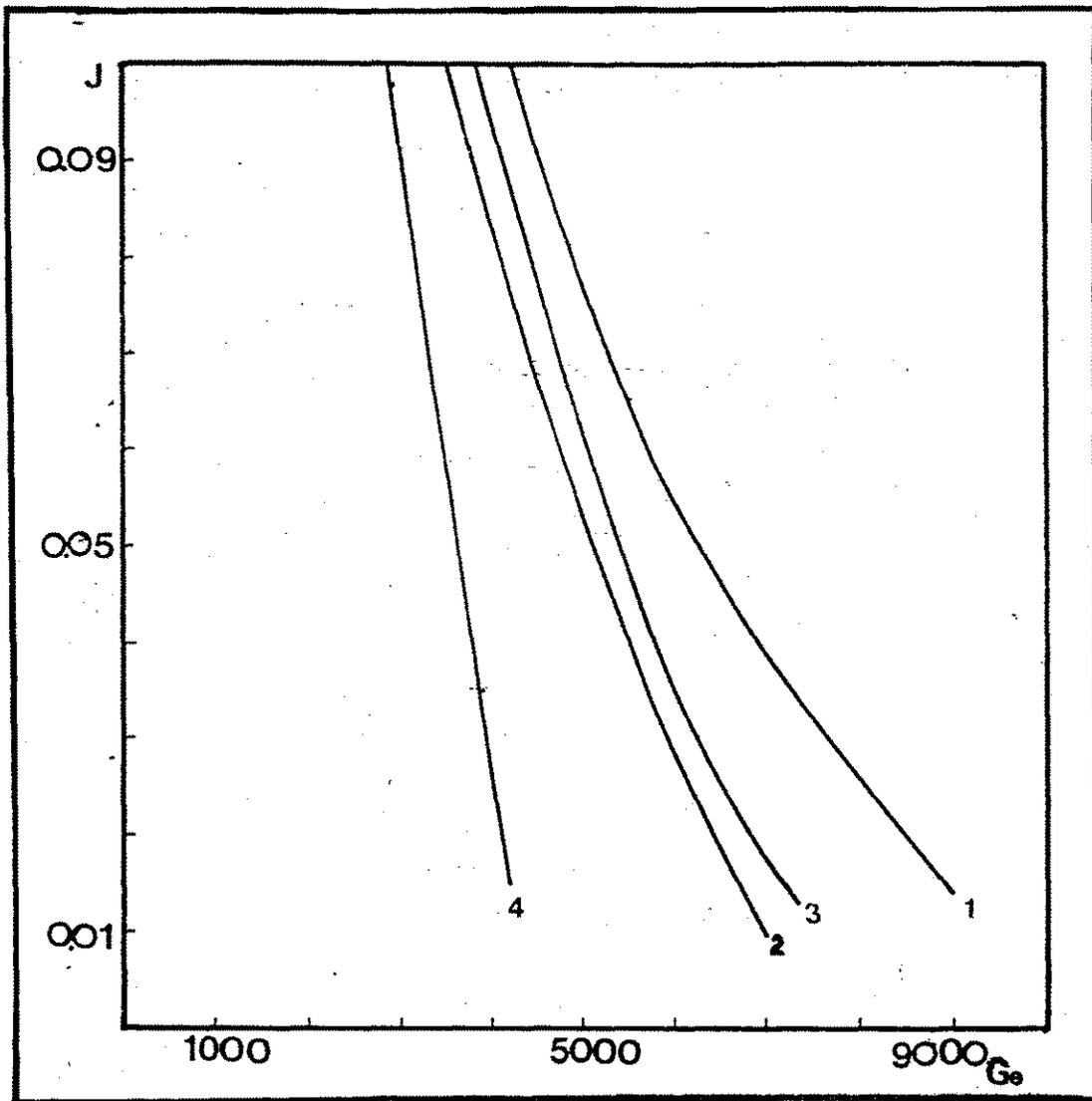


Fig. 12: Area de moldeabilidad

- 1)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$
- 2)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 363^\circ\text{K}$
- 3)  $Q = 250 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$
- 4)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$ ,  $\Delta P = 10^6 \text{ Pa}$

gelado crítico) que hace que el sistema gele en  $z^* = 1$ . Esto permite definir la "zona de moldeabilidad" para cualquier  $Ge < G_{ec}$ .

La funcionalidad  $J$  vs  $G_e$  es decreciente, esto es, si el sistema es más catalizado (mayor  $G_e$ ), la gelación crítica ocurre para una menor temperatura de pared ( $T_w$ ).

Un aumento en  $T_o$  (curvas 1 y 2, 353°K y 363°K respectivamente) reducirá la zona de moldeabilidad, el sistema reaccionará más rápidamente por la influencia de  $T_o$ , por lo que el número de  $G_{ec}$  será más chico (debe usarse una menor concentración de catalizador).

Una disminución del tiempo de llenado (aumento del caudal: curvas 1 y 3) desplazará la curva de  $G_{ec}$  hacia la izquierda, esto significa trabajar con sistemas menos catalizados para una misma temperatura de pared.

Se dijo que el proceso MIR utiliza máquinas de baja presión (hasta  $10^6$  Pa), por lo tanto la curva 4 representa esta nueva condición límite de procesamiento ( $Q = 50$  cm<sup>3</sup>/seg,  $T_o = 353^\circ\text{K}$ ,  $\Delta P = 10^6$  Pa). El área a la izquierda de la curva representa la zona de trabajo para una máquina MIR. La variación de la presión máxima de inyección en función del caudal se muestra en la figura 13. La curva de  $\Delta P$  presenta un mínimo a partir del cual se diferencian dos zonas de caída de presión. A la derecha del mínimo el aumento en la presión de inyección se debe al aumento del caudal a inyectar. (Ecuación de Darcy (22)). A la izquierda del mínimo el aumento en la presión de

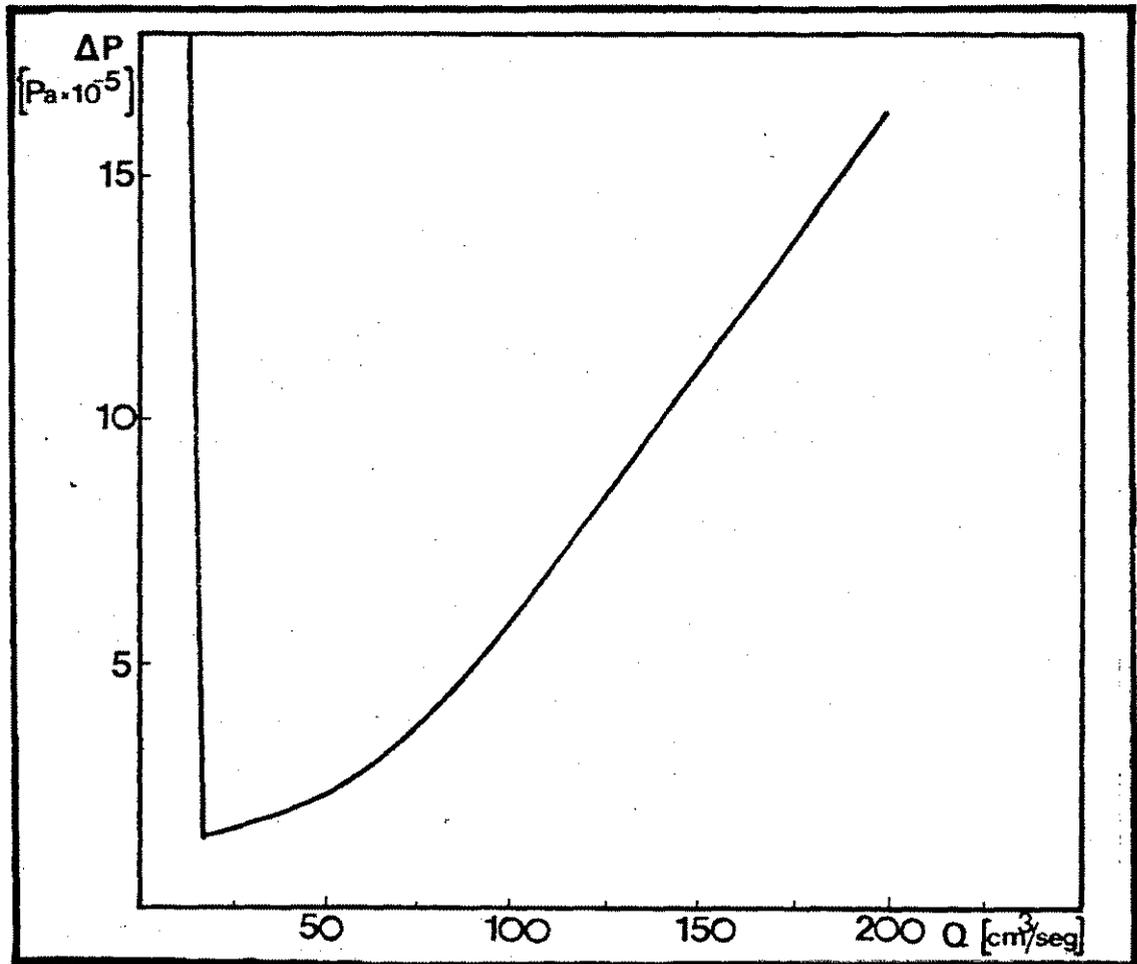


Fig.13: Presión de inyección vs caudal de inyección.

inyección a caudales decrecientes se origina en el aumento significativo de viscosidad por conversión en la reacción química, al aumentar el tiempo de residencia. La existencia del mínimo - está relacionado con un caudal crítico de llenado, por debajo - del cual ocurre gelación prematura. Este es un punto crítico pa  
*ra llevar a cabo el proceso SRM en lo práctico -*

ra llevar a cabo el proceso MIRR en la práctica.

#### 4.5.- Conclusiones

Se ha modelado la etapa de llenado de un proceso MIRR, -- con la fibra ubicada en el molde.

El perfil de temperaturas, al final de llenado, presenta un máximo cercano al extremo del molde más alejado respecto al plano de inyección. Esto significa que el fluído ubicado en esa zona reaccionará más rápidamente en la etapa de curado. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que el tiempo de moldeo de una -- pieza lo determinará la evolución del elemento ubicado en la entrada del molde.

Todo esto implica que el modelo de la etapa de llenado es esencial para analizar la etapa de curado.

También se ha determinado una zona de moldeabilidad, para determinadas condiciones de caudal y temperatura inicial de reactivos, donde se evitan los fenómenos límites de gelación prematura y excesivas presiones de inyección. Además se especifica como se modifica esa zona de moldeabilidad al variar el caudal y la temperatura inicial de los reactivos.

Por último se mostró la existencia de un caudal crítico - de llenado, por debajo del cual ocurre gelación prematura.-

## 5.- ETAPA DE CURADO

### 5.1.- Introducción

Cuando finaliza la etapa de llenado, la boquilla de entrada se cierra, usualmente con un pistón cuyo barrido limpia el orificio de inyección. El material inyectado continúa su polimerización en el molde hasta que alcanza una conversión suficiente que lo torna dimensionalmente estable. En este momento, la pieza puede eyectarse del molde.

Las reacciones de polimerización usadas en MIR son rápidas y altamente exotérmicas. Las elevadas temperaturas alcanzadas pueden causar reacciones secundarias, degradación y volatilización de monómeros. La transferencia de calor durante el curado es, entonces, un fenómeno importante en los procesos MIRR.

En esta sección se realiza el estudio de la etapa de curado. La transferencia de calor a través de la pared se considera mediante el uso de un coeficiente global de transferencia de calor, como se hizo en la etapa de llenado. Se analizan los efectos de los parámetros del proceso y de la formulación química utilizada.

### 5.2.- Modelo matemático

Durante la etapa de curado sólo es necesario plantear los

balances de masa y de energía térmica. Las condiciones iniciales para el curado están dadas por las condiciones finales de la etapa de llenado. Para desarrollar el modelo se hicieron las siguientes suposiciones:

- 1.-  $\rho$ ,  $C_p$ ,  $k$  y  $(-\Delta H)$  constantes
- 2.- Difusión molecular despreciable en un medio líquido de alta viscosidad, que luego de la gelación se transforma en un sólido viscoelástico.-

Debido a que los perfiles de temperatura del fluido y del relleno son similares (resultado del modelo de la etapa de llenado), se considera el medio como un continuo y se evalúan sus propiedades medias. Los subíndices "f" y "s" identifican a la matriz polimérica y al sólido (fibra de vidrio), respectivamente.

Las propiedades del material (polímero - fibra de vidrio) se evalúan en función de las fracciones volumétricas o másicas de cada una de las fases. La densidad efectiva ( $\bar{\rho}$ ) y el calor específico ( $\bar{C}_p$ ) están dados por un promedio volumétrico y en peso, respectivamente:

$$\bar{\rho} = (1 - \epsilon) \rho_s + \epsilon \rho_f$$

$$\bar{C}_p = w_f C_{pf} + (1 - w_f) C_{ps}$$

donde  $w_f = \frac{\epsilon \rho_f}{\bar{\rho}}$  y  $w_s = \frac{(1 - \epsilon) \rho_s}{\bar{\rho}}$

La conductividad térmica efectiva fue evaluada por un promedio en volumen (22).

$$\bar{k} = \frac{k_s k_f}{(1-\epsilon)k_f + \epsilon k_s}$$

En términos de estos parámetros efectivos, se pueden escribir los siguientes balances:

Balance de energía [joule/m<sup>3</sup> seg]

$$\bar{\rho} \bar{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{k} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + (-\Delta H)\epsilon A (1-R(X)X) \exp(-E/RT)^2$$

acumulación de calor = conducción de calor según y + conducción de calor según z + calor generado por reacción química

Balance de masa [1/seg]

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A \exp(-E/RT) (1-R(X)X)^2$$

Condiciones iniciales y de contorno

$$t = t \text{ llenado} \quad \begin{cases} X = X(z) \\ T = T(z) \end{cases}$$

Las condiciones iniciales para la etapa de curado corresponden a los perfiles de temperatura y conversión para el tiempo de llenado (final de la etapa de llenado)

$$y = \pm H/2 \quad T = T_w \quad \nabla_z \nabla_t$$

$\left. \begin{matrix} z = 0 \\ z = L \end{matrix} \right\} \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad \nabla_y \nabla_t$  condición de adiabaticidad (no hay pérdidas de calor: el sistema está aislado).

El sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió por un método de diferencias finitas: método implícito de las direcciones alternadas (Apéndice II).-

### 5.3.- Resultados y discusión

Las figuras 14 y 15 ( $A=300 \text{ seg}^{-1}$ ;  $Q=100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ;  $T_0=353^\circ\text{K}$   $T_w=363^\circ\text{K}$ ) muestran los perfiles de conversión y temperatura en

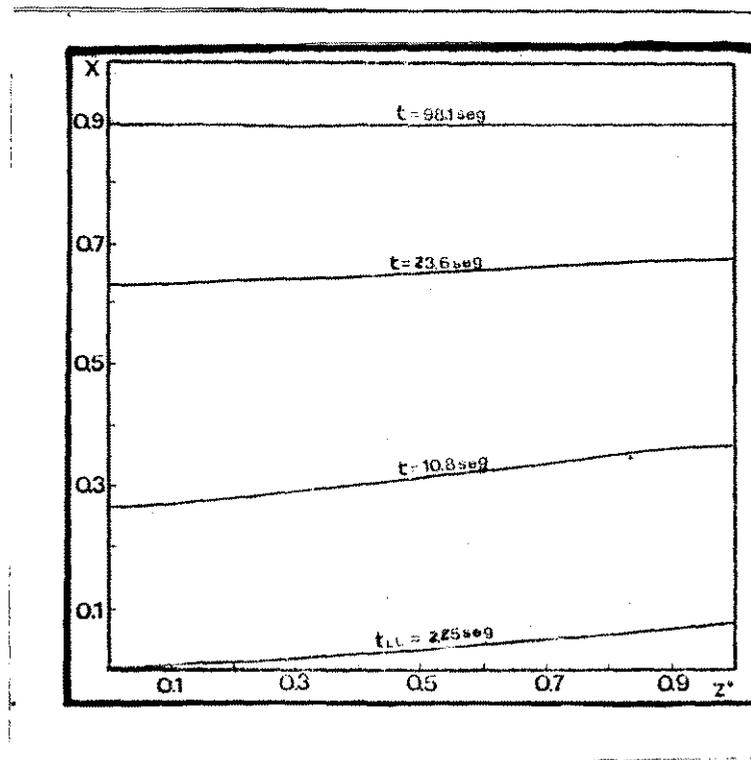


Fig.14: Perfiles de conversión  
 $A=300 \text{ seg}^{-1}$ ,  $Q=100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  
 $T_0=353^\circ\text{K}$ ,  $T_w=363^\circ\text{K}$ .

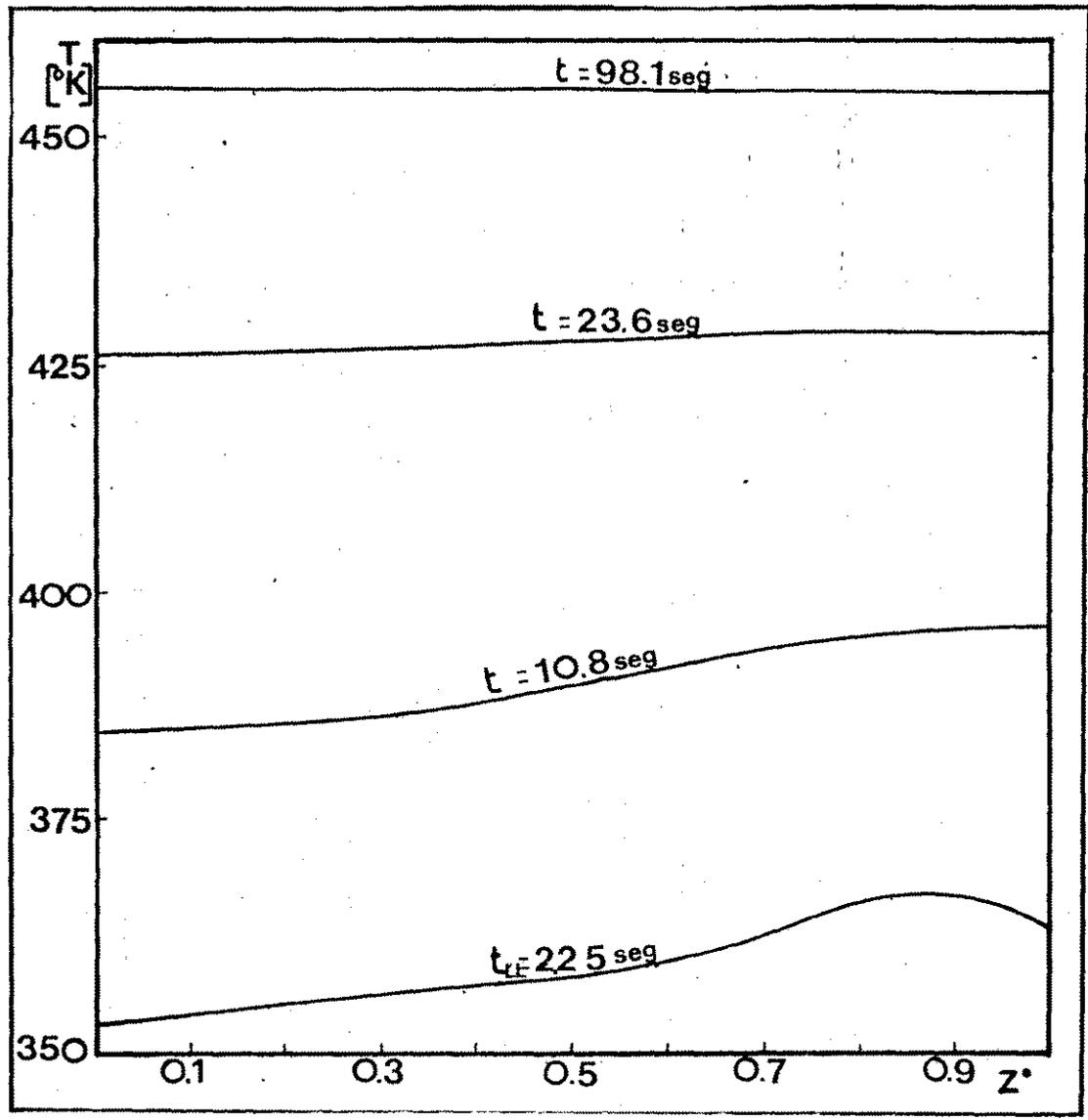


Fig.15: Perfiles de temperatura  
 $A=300 \text{ seg}^{-1}$ ,  $Q=100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  
 $T_0=353^\circ\text{K}$ ,  $T_w=363^\circ\text{K}$ .

la dirección axial, paramétricamente con el tiempo. Si bien los perfiles obtenidos evidencian que el curado ocurre en forma uniforme en la pieza, debe tenerse en cuenta que el tiempo

de moldeo lo determina la evolución del elemento ubicado en la entrada del molde. Se observó, además, que en la dirección del espesor ( $y$ ), los perfiles de temperatura y conversión son prácticamente planos.

Es importante analizar los parámetros del proceso global que afectan al tiempo de ciclo.

La temperatura de pared y la concentración de catalizador deben elegirse para producir tiempos cortos de procesamiento (aproximadamente dos minutos como máximo).

La figura 16 muestra la temperatura de pared versus el factor pre-exponencial cinético (el cual depende de la concentración del catalizador), para condiciones de procesamiento de terminadas ( $Q=100 \text{ cm}^3/\text{seg}$  y  $(T_w-T_o)=10^\circ\text{K}$ ). Cada curva representa un mismo tiempo total de ciclo. Las rectas casi horizontales corresponden a distintas presiones de inyección (recta a  $\Delta P = 1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; recta b  $= 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ , recta d  $= 10^6 \text{ Pa}$ ). Como se puede observar, estas isobaras (presión constante) son rectas que sólo dependen de las temperaturas del proceso y no de la cinética de polimerización.

La utilidad de este gráfico reside en que conocidos algunos parámetros pueden determinarse los restantes. Por ejemplo, si se tiene un sistema químico cuyo factor pre-exponencial cinético ( $A$ ) es igual a  $110 \text{ seg}^{-1}$  y se quiere obtener un tiempo máximo de procesamiento de un minuto y medio (punto A en el gráfico) se necesita trabajar con uno  $T_w$  de aproximadamente

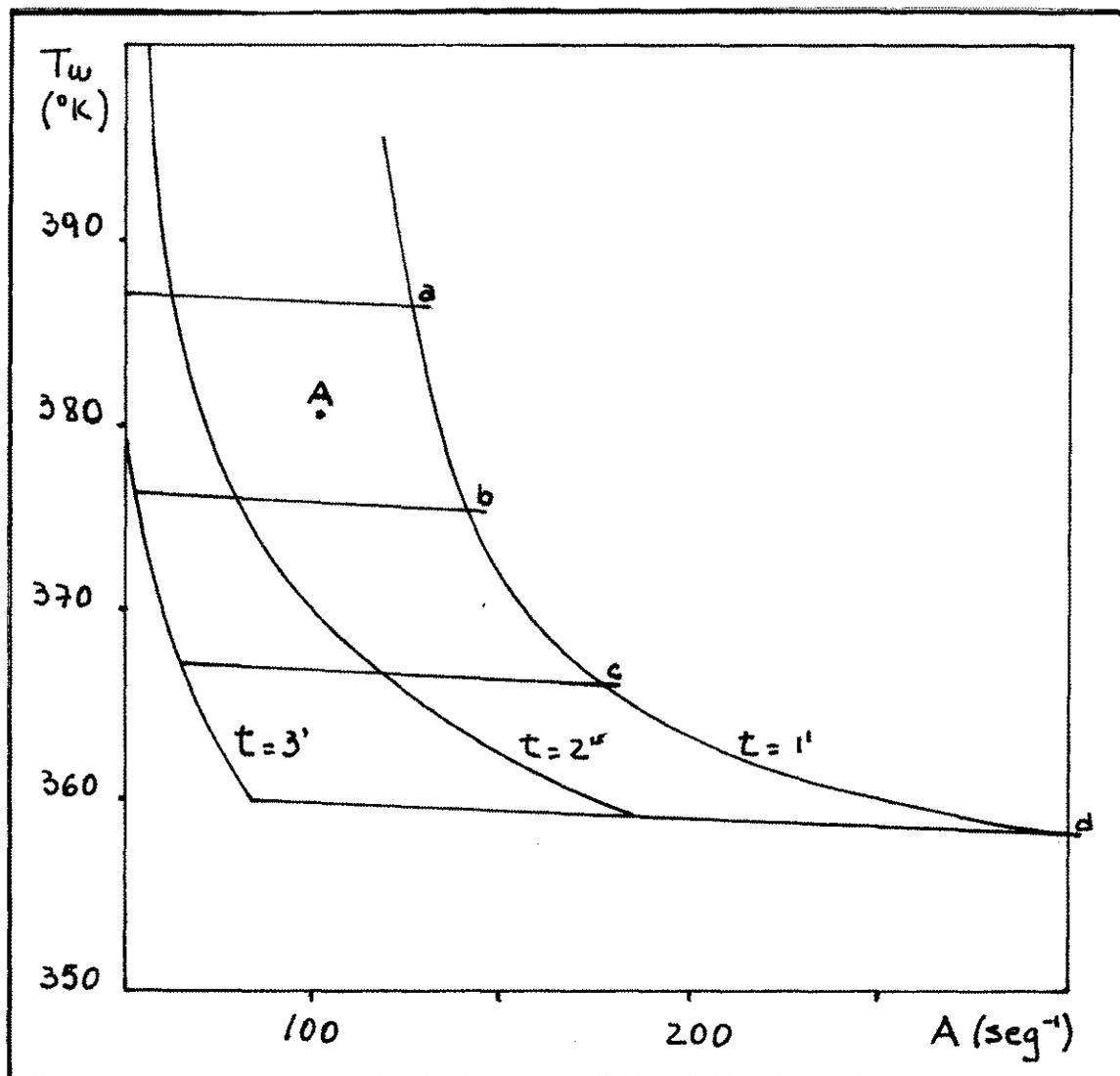


Fig.16: Temperatura de pared vs factor pre-exponencial cinético para diferentes tiempos de curado  $(T_w - T_o) = 10^\circ\text{K}$ ;  $a = 1.4 \times 10^5 \text{Pa}$ ;  $b = 2.5 \times 10^5 \text{Pa}$ ;  $d = 10^6 \text{Pa}$ .

$380^\circ\text{K}$ , uno  $T_o$  de  $370^\circ\text{K}$  y la presión de inyección será de aproximadamente  $2 \times 10^5 \text{Pa}$ .

#### 5.4.- Conclusiones

Se ha estudiado la etapa de curado del moldeo por inyección reactiva con la fibra colocada en el molde. Para ello fue necesario conocer los perfiles de temperatura y conversión al final de la etapa de llenado, ya que éstas son las condiciones iniciales para la etapa de curado.

Este análisis ha permitido determinar las condiciones de procesamiento (temperatura de pared y factor pre-exponencial cinético) para un tiempo de ciclo deseado y una presión de inyección requerida.

Además, es necesario tener en cuenta que el tiempo de moldeo de una pieza estará determinado por la evolución del elemento ubicado en la entrada del molde.-

## 6.- CONCLUSIONES FINALES

El moldeo por inyección reactiva de plásticos reforzados ha ganado importancia en el mercado de los materiales compuestos, dado su capacidad para producir grandes piezas, de buen comportamiento mecánico, con cortos tiempos de ciclo y bajos requerimientos de energía. Para lograr altos módulos elásticos, bajos coeficientes de dilatación térmica y alta resistencia al impacto es necesario el uso de una alta proporción de fibra -- continua. En este trabajo se mostró que esto puede lograrse ubicando la fibra en el molde e inyectando los reactivos con equipos MIR convencionales.

Las propiedades finales del material compuesto dependerán del sistema químico que constituye la matriz, del material de refuerzo y de las condiciones de procesamiento, en cuanto éstas últimas determinan la posibilidad del llenado efectivo del molde, la conversión máxima alcanzada en cada posición, y con ello la correspondiente temperatura de transición vítrea, y la historia térmica y de conversión en la pieza, que está relacionada con las posibles tensiones residuales.

La matriz polimérica que ilustró el modelo presentado es un poliuretano con alta densidad de entrecruzamiento. El sistema es reactivo a bajas temperaturas por lo que la fuente de calor externa ( $T_w$ ) no debe ser mucho mayor que la temperatura i-

nicial de los reactivos ( $T_0$ ). Esto favorece la evolución de perfiles planos de temperatura y conversión en la pieza, que evitan la presencia de tensiones residuales.

La cinética y la reología del sistema químico han sido determinadas experimentalmente.

El estudio de la etapa de llenado permite obtener los perfiles de conversión y temperatura que serán las condiciones iniciales de la etapa de curado. Por otra parte, se definió la región de moldeabilidad para una máquina de inyección convencional de baja presión (presión de inyección máxima =  $10^6$  Pa).

Se mostró que el tiempo de ciclo estará determinado por el curado del material situado a la entrada del molde (mantiene la temperatura más baja durante todo el proceso). Esto permite elaborar los criterios de procesamiento que se indican a continuación:

- a) el sistema debe estar suficientemente catalizado para lograr tiempos de ciclo requeridos.
- b) la temperatura inicial debe ser la necesaria para que la presión de inyección sea de la capacidad de una máquina MIR convencional (la presión de inyección sólo depende de las temperaturas del proceso).
- c) la diferencia de temperaturas inicial y de pared debe ser pequeña para evitar perfiles bruscos de conversión y temperatura.

d) el caudal debe ser suficientemente grande como para que los tiempos de llenado sean despreciables frente a los tiempos totales del ciclo.

El análisis de la etapa de curado permite determinar las condiciones de procesamiento (temperatura de pared y factor pre-exponencial cinético) para un tiempo de ciclo deseado y una presión de inyección requerida.

Se mostró la influencia de las variables operativas y formulación química sobre el proceso de obtención de materiales reforzados con la técnica MIRR, con ubicación previa de la fibra en el molde. Se mostró la existencia de condiciones que permiten el uso de máquinas convencionales de baja presión (con el correspondiente abaratamiento) para producir materiales compuestos de fibra continua.-

## 7.- NOMENCLATURA

$A$  = factor pre-exponencial de Arrhenius.

$A_p$  = área específica para la transferencia de calor, fluido-pared.

$A_\eta$  = factor pre-exponencial viscosimétrico.

$a$  = área específica para la transferencia de calor, fluido-relleno

$C_p$  = capacidad calorífica de la mezcla reaccionante.

$C_{p_s}$  = capacidad calorífica del relleno.

$\overline{C_p}$  = capacidad calorífica media, matriz polimérica-relleno.

$E$  = energía de activación cinética.

$E_\eta$  = energía de activación viscosimétrica.

$f_i$  = funcionalidad promedio numérica del isocianato.

$g_p$  = funcionalidad promedio numérica del poliol.

$(-\Delta H)$  = calor de reacción por unidad de masa.

$k$  = conductividad térmica de la mezcla reaccionante.

$\bar{k}$  = conductividad térmica media, matriz polimérica-relleno.

$K_f$  = constante crioscópica

$M_1$  = peso molecular desconocido en la técnica del descenso crioscópico.

$P$  = presión de inyección.

$P_0$  = presión atmosférica.

$P^*$  = presión de inyección adimensional.

$Q$  = velocidad volumétrica de flujo.

$RA$  = velocidad de reacción química.

- $R(X)$  = coeficiente de ajuste en la expresión cinética.
- $T$  = temperatura del polímero durante el llenado.
- $T$  = temperatura del sistema durante el curado.
- $T^*$  = temperatura adimensional
- $T_0$  = temperatura inicial de los reactantes.
- $T_s$  = temperatura del relleno.
- $T_s^*$  = temperatura del relleno adimensional.
- $T_w$  = temperatura de pared.
- $\Delta T_f$  = descenso del punto de fusión del solvente (descenso crioscópico).
- $T_{ad}$  = salto de temperatura adiabática.
- $t$  = tiempo
- $t^*$  = tiempo adimensional
- $t_{11}$  = tiempo de llenado
- $U$  = coeficiente global de transferencia de calor, fluido-relleno
- $U_p$  = coeficiente global de transferencia de calor, fluido-pared.
- $V_z$  = velocidad axial (como si no existiese relleno)
- $X$  = conversión
- $X_g$  = conversión de gelación =  $X_{gel}$
- $x$  = coordenada en la dirección del ancho
- $y$  = coordenada en la dirección del espesor
- $z$  = coordenada en la dirección del largo
- $\rho$  = densidad del polímero
- $\rho_s$  = densidad del relleno

$\bar{\rho}$  = densidad media, matriz polimérica-relleno.

$\eta$  = viscosidad del polímero.

$\eta_0$  = viscosidad del polímero a  $T_0$ .

$\eta_{T_w}$  = viscosidad del polímero a  $T_w$ .

$\eta^*$  = viscosidad adimensional.

$\eta_p$  = viscosidad promedio.

## 8.-REFERENCIAS

- 1.- Castro, J.M.; González, V.M.; Macosko, C.W., "Process behaviour differences between thermally and mixing activated RIM type chemical systems" SPE Tech. Papers, 27, 363 (1981).
- 2.- Castro, J.M.; González, V.M.; Macosko, C.W., Lat.Am.J. Chem.Eng.Appl.Chem., 13, 21(1983).
- 3.- Coates, P.D.; Johnson, A.F., Plast.Rub.Proc.Appl., 1, 223(1981).
- 4.- Macosko, C.W., Soc.Plást.Eng.Tech.Papers, 29, 525(1983).
- 5.- Girgis, M.M.; Das, B.; Harvey, J.A., "Fiber Glass reinforced RIM urethanes: chopped strands vs milled fibers", SPI 36 th Ann.Conf., Reinf.Plást./Comp.Inst, Feb 16-20,1981.
- 6.- Markova, R.A.; Vesey, D.A., "Reinforced RIM automotive Fascia", SPI 38 th Ann. Conf, Reinf Plast/Comp. Inst., Feb 11, (1983).
- 7.- Methven, J.M.; Shortall, J.B.; Europ. Jou. Cell. Plast. Jan. (1978).
- 8.- Rice, D.M.; Dominguez, R.J.G., Polym. Eng. Sci. 20, 1192 (1980).
- 9.- Lee, L.J.; Macosko, C.W.; SPE Tech. Papers 24, 151 (1978).
- 10.- Broyer, E.; Macosko, C.W.; AICHE J. 22, 268 (1976).
- 11.- Broyer, E.; Macosko, C.W.; Polym. Eng Sci. 18, 382 (1978).
- 12.- Lee, L.J.; Macosko, C.W.; Int.J.Heat Mass Transfer 23, 1479 (1980).
- 13.- Lee, L.J.; Macosko, C.W.; Polym 21, 393 (1980).
- 14.- Dominé, J.D.; Gogos, C.G., SPE 22, 274 (1976).
- 15.- Dominé, J.D.; Polym. Eng. Sci 20, 847 (1980).

- 16.- Manzione, L.T., Polym. Eng. Sci 21, 1234 (1981).
- 17.- Manzione, L.T.; Osinki, J.S.; Proc. 2 and Int. Conf. React. Polym. Proc., Pittsburgh. November, 354 (1982).
- 18.- Castro, J.M.; Ph.D. Tesis, Universidad de Minnesota (1980).
- 19.- Castro, J.M. y Macosko, C.W.; AICHE J. 28, 250 (1982).
- 20.- Gonzalez, V.M.; Macosko, C.W.; Organic. Coat. App. Polym. Sc. Proceedings, 48, 934 (1983).
- 21.- González, V.M.; Macosko, C.W.; Polym. Proc.Engim. 3 (1-2), 173 (1985).
- 22.- González, V.M.; Ph.D. Tesis, Minnesota, (1983).
- 23.- Kamal, M.R.; Polym. Eng.Sci 14, 231 (1974).
- 24.- Mussatti, F.G.; Ph.D. Tesis, University of Minnesota, March (1975).
- 25.- Lipshitz, S.D.; Macosko, C.W.; J. Appl. Polym. Sci. 21, 2029 (1977).
- 26.- Glasstone, S.; "Tratado de Química-Física"; Aguilar Ediciones, 7ma. Edición, (1977).
- 27.- Urbanski, J.; Czerwinski, W.; Janicka K.; Masewska, F.; Zowell, H. "Handbook of analysis of Synthetic polymers and plastics". First English Edition, 1977.
- 28.- Macosko, C.W.; Miller, D.R.; Macromolecules 9, 199 (1976).
- 29.- "Polyurethane Technology" Edited by Paul F. Bruines, Interscience Publishers, New York, 1969.
- 30.- Saunders J.H.; Frisch, R.C.; "Polyurethane, Chemistry and Technology" Part I, Interscience, New York, 1962; Part II, 1964.
- 31.- Lovering, E.G.; Laidler, R.J. Gan.J.Chem, 40, 26 (1962).
- 32.- Marciano, J.H.; Rojas, A.J.; Williams, R.J.J.; Polymer,23, 1489 (1982).

- 33.- Richter, E.B.; Macosko, C.W., Polym.Eng.Sci. 18, 1012(1978).
- 34.- Castro, J.M.; Macosko, C.W., Soc.Plast.Eng.Tech.Papers 28; 434 (1980).
- 35.- Reboredo, M.M.; Rojas A.J.; Williams, R.J.J.; Polym. Jou. (Japan) 15, 9(1983).
- 36.- Lipshitz, S.D.; Macosko, C.W.; Polym.Eng.Sci. 16, 803(1976).
- 37.- Kern, Donald Q., "Procesos de transferencia de calor", Mc Graw-Hill, 939 (1974).
- 38.- D'Arsie, Duilio: "Los plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRVF)". Editorial Americalee, 1967.
- 39.- Harper, C.A.; "Handbook of plastics and elastomers", Mc Graw-Hill, 1975.
- 40.- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.; "Fenómenos de Transporte", Editorial Reverté, S.A., 1973.
- 41.- Carnahan, H.A.; Luther, H.A.; Wilkes, J.O.; "Applied Numerical Methods". John Wiley and sons, (Ny) 1969.-

## 9.- INDICE DE FIGURAS

Figura N°

- 1 : Activación de la polimerización en la reacción MIR:  
a) por mezclado; b) térmicamente.
- 2 : Ascenso de temperatura adiabática.  
Línea llena: temperatura experimental  
Línea punteada: temperatura adiabática
- 3 : Regresión cinética de segundo orden.
- 4 : Correlación de la viscosidad inicial y la temperatura.
- 5 : Medición de la viscosidad y el tiempo a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .
- 6 : Avance de reacción en función del tiempo.  
Curva:  $T = 35^{\circ}\text{C}$  parámetros del ascenso de temperatura adiabática.  
Puntos:  $T = 35^{\circ}\text{C}$  técnica analítica.
- 7 : Variación de la viscosidad en función del avance de reacción.
- 8 : Esquema del llenado del molde.
- 9 : Conversión vs posición axial.  
 $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ .  
 $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ;  $T_0 = 353^{\circ}\text{K}$   
línea llena  $(T_w - T_0) = 67^{\circ}\text{K}$   
línea punteada  $(T_w - T_0) = 10^{\circ}\text{K}$
- 10 : Temperatura vs posición axial  
 $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ;  $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ;  $T_0 = 353^{\circ}\text{K}$   
línea llena  $(T_w - T_0) = 67^{\circ}\text{K}$   
línea punteada  $(T_w - T_0) = 10^{\circ}\text{K}$

Figura N°

- 11 : Presión de inyección  
 $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ;  $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ;  
 $T_o = 353^\circ\text{K}$   
 $T_w = 363^\circ\text{K}$
- 12 : Area de moldeabilidad  
 1)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$   
 2)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 363^\circ\text{K}$   
 3)  $Q = 250 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$   
 4)  $Q = 50 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  $T_o = 353^\circ\text{K}$ ,  $\Delta P = 10^6 \text{ Pa}$
- 13 : Presión de inyección vs caudal de inyección.
- 14 : Perfiles de conversión  
 $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ,  $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  
 $T_o = 353^\circ\text{K}$ ,  $T_w = 363^\circ\text{K}$
- 15 : Perfiles de temperatura  
 $A = 300 \text{ seg}^{-1}$ ,  $Q = 100 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ,  
 $T_o = 353^\circ\text{K}$ ,  $T_w = 363^\circ\text{K}$ .
- 16 : Temperatura de pared vs factor pre-exponencial  
 cinético para diferentes tiempos de curado  
 $(T_w - T_o) = 10^\circ\text{K}$ ;  $a = 1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $b = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  
 $d = 10^6 \text{ Pa}$ .
- I.1.- : Esquema del llenado de molde
- I.2.- : Grillado formado por las distintas curvas caract<sub>erísticas</sub>.-

APENDICE IEnfoque matemático de la etapa de llenado

El sistema de balances planteado se resuelve utilizando el concepto de "curvas características", sobre las cuales el problema se reduce a resolver una ecuación diferencial ordinaria (41).

Tomando el balance de masa (adimensionalizado).

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X}{\partial z} = Ge \frac{Xg}{(1-Xg)} \exp \left[ \frac{J \cdot E_1 \cdot T}{1+J \cdot T} \right] (1-R(X)X)^2$$

y llamando

$$F(t, z(t)) = Ge \frac{Xg}{(1-Xg)} \exp \left[ \frac{J \cdot E_1 \cdot T}{1+J \cdot T} \right] (1-R(X)X)^2$$

la familia de curvas características satisface la ecuación:

$$\frac{dt}{a} = \frac{dz}{b} \quad \text{donde } a \text{ y } b \text{ son los coeficientes de } \partial X / \partial t \text{ y } \partial X / \partial z \text{ respectivamente}$$

$$\text{entonces } dt = dz \rightarrow t = z + C_1 \quad (I.1)$$

y a lo largo de la curva característica el balance de masa se reduce a:

$$\frac{dT}{dt} = G(t, z(t))$$

Del balance de energía para el sólido

$$\frac{\partial Ts}{\partial t} = \frac{1}{Gss} (T-Ts)$$

se halla que la familia de curvas características es:

$$dz = 0 \quad dt \rightarrow z = \text{cte}$$

Los tres balances están acoplados y se resuelven en forma simultánea.

El balance de cantidad de movimiento se resuelve en forma independiente, cuando ya se conocen los valores de  $T$  y  $X$ , en todo el molde. La familia de curvas características para esta ecuación es :  $dt = 0 \quad dz \rightarrow t = \text{cte}$ .

En la figura I.1 se muestra el llenado del molde y en la

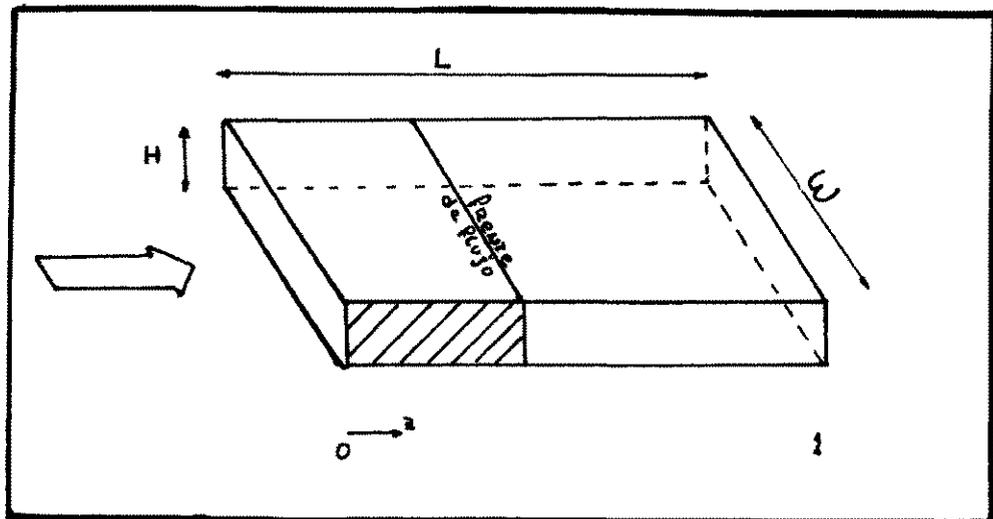


Fig. I.1: esquema del llenado del molde.

figura I.2 se muestra el grillado formado por las diferentes curvas características, indicando los límites del molde y el tiempo final de la etapa de llenado que en forma adimensional es igual a 1. El fluido tiene una velocidad adimensional igual a 1 con lo que la zona que tiene sentido físico es la que se

halla por encima de la recta a  $45^\circ$  ( $z=t$ ).

Para  $z = 0$ , se puede determinar en forma analítica la variación de  $T_s$  (temperatura del sólido) en función del tiempo, ya que  $T = 0$ .

$$\frac{dT_s}{dt} = -\frac{1}{G_{ss}} T_s$$

integrando se obtiene  $T_s = \exp\left(-\frac{t}{G_{ss}}\right)$

Como se puede observar en el esquema de la figura I.2, a partir del frente de flujo las curvas características reducen su número de nudos, por lo tanto el límite de cálculo varía.

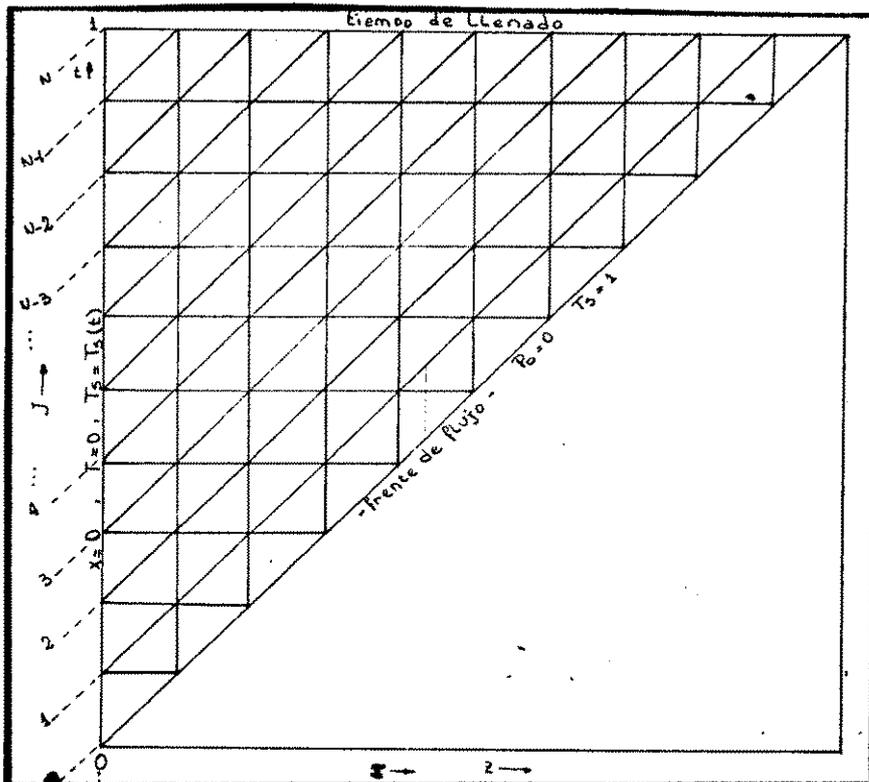


Fig. I.2: Grillado formado por las distintas curvas características.

De la ecuación (I.1):  $z=IH$  y  $C_1=JK$  donde:  $H$  es el intervalo espacial.

$I, J$  son los números del intervalo espacial y temporal correspondiente;  $K$  es el intervalo temporal, entonces:  
 $t = IH + JK$ , tomando igual intervalo para el espacio y el tiempo ( $K=H$ ).

Como los valores límites de  $z$  y  $t$  son iguales a 1, el número total de intervalos es igual en ambos casos a  $N$ .

$$\text{Para } t=1 \quad 1=z + C_1 \rightarrow z = 1 - C_1 = 1 - JH$$

$$IH = NH - JH$$

$I = (N-J)$  donde  $I$  es el límite de cálculo para la curva característica  $J$ .

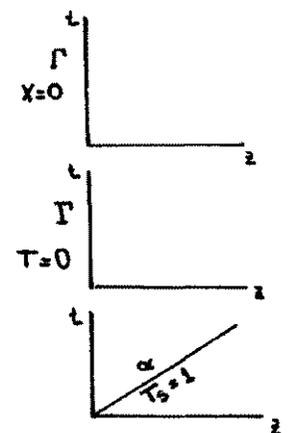
### Resumen del planteo matemático

Lo que se hace es resolver por el método de las curvas características los siguientes problemas:

$$1) \quad \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X}{\partial z} = F(X, T) \quad \text{con condición sobre } \Gamma$$

$$2) \quad \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z} = G(X, T, Ts) \quad \text{con condición sobre } \Gamma$$

$$3) \quad \frac{\partial Ts}{\partial t} = H(T, Ts) \quad \text{con condición sobre } \alpha$$



Donde  $\Gamma$  y  $\alpha$  no son curvas características.

Las ecuaciones se resuelven en forma simultánea porque están acopladas a través de los términos independientes.

### Conclusión

La elección del método de las características se debió, principalmente a que la aplicación de cualquier otro método exigía conocer  $T$  y  $X$  sobre el frente. Debido a que se está modelando el llenado de un molde, en cualquier instante adelante del frente de flujo no hay variables a estimar ya que no hay fluido en esa región del molde.

Las condiciones iniciales y de contorno no deben ser dadas sobre una de estas curvas características. Para este modelo se conocen los valores de  $X$  y  $T$  en  $z = 0$  y  $P$  y  $T_s$  en  $t = z$ .

Se comenzó trabajando con un número de intervalos pequeño  $N = 10$ , pero debido a que la derivada de la temperatura respecto del tiempo ( $dT/dt$ ) es muy grande en los primeros intervalos, aparecía una divergencia numérica del método. Entonces se probó con un número de intervalos mayor,  $N=50$ , lográndose convergencia. Para verificar los resultados se trabajó con  $N=40$ , obteniéndose resultados concordantes; por lo tanto no fue necesario usar un mayor número de intervalos.-

APENDICE IIEnfoque matemático de la etapa de curado.

En el balance de energía térmica aparecen derivadas parciales con respecto a dos dimensiones espaciales. Para resolver este problema, Peaceman y Rachford desarrollaron un método que evita las desventajas de trabajar con grandes sistemas de ecuaciones y que en consecuencia resultaría muy lento (41).

El método implícito de las direcciones alternadas consiste en emplear dos ecuaciones diferenciales que se usan por turno en pasos de tiempo sucesivos e iguales a la mitad del intervalo original del tiempo ( $\Delta t/2$ ). La primera ecuación es implícita solamente en una dirección y explícita en la otra; la segunda ecuación es implícita en la que en el paso anterior era explícita y explícita en la otra dirección.

Los resultados se obtienen luego de dos medios pasos temporales ( $\Delta t$ ). Al resolver de esta manera el sistema, se reducen los sistemas de ecuaciones a tratar en cada medio paso temporal.