

Determinación de propiedades reológicas

Aparicio Monroy Rodrigo Alberto, Granillo Ramírez Miguel José Armando, Hernández García Nathalie Mariela.

Departamento de Mecánica Estructural
Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas" UCA
00072113@uca.edu.sv, 000552811@uca.edu.sv, 00057812@uca.edu.sv

Resumen- Una de las técnicas de moldeo más utilizadas es la de proceso de moldeo por inyección. Ante la necesidad de conocer el comportamiento de los polímeros de acuerdo con este proceso, surge la ayuda que pueden brindar los programas de simulación, a esta rama de la industria.

Los programas utilizados para simulaciones implementan modelos matemáticos para realizar sus aproximaciones, sin embargo, una de las problemáticas más grandes encontradas en el proceso de simulación, es que las empresas no conocen en total manera las propiedades de los polímeros que utilizan, principalmente cuando son reciclados.

Debido al problema de no conocer las propiedades de los materiales, las más significativas a abordar son las reológicas, y las curvas Presión-Volumen Específico-Temperatura (PVT), mediante su análisis con el método Cross WLF y el de Ley de Potencia.

Abstract- One of the molding techniques of polymeric materials most used industrially is injection molding. Given the need to describe the behavior of polymers in this process, different simulation tools and programs emerge to seek and obtain real information about this process.

The programs used for simulations implement mathematical models to make their approximations, however, one of the biggest problems encountered in the simulation process is that companies do not fully know the behavior of the properties of the polymers they use, mainly when they are recycled

Due to this problem of not knowing exactly the properties of materials, the most significant to cover and develop are the rheological properties, and the Pressure-Specific Volume-Temperature (PVT) curves, through its analysis with the Cross WLF method and Power Law.

Palabras Clave: Moldeo por inyección, polímeros, software de simulación, propiedades reológicas, Cross WLF, Ley de potencia.

Key words: Injection molding, polymers, simulation softwares, rheological properties, Cross WLF, Power Law.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las industrias dedicadas a la transformación de productos con base en materiales poliméricos han logrado experimentar un avance en su área, tanto en su proceso de producción como en las ventas, desarrollando además la calidad de sus productos. Donde es necesario resaltar las industrias dedicadas al moldeo de productos por inyección, las cuales buscan satisfacer la

necesidad de conocer el comportamiento de los materiales poliméricos en dicho proceso, para asegurar la calidad del producto final y la estabilidad del mismo.

En el presente artículo se hace énfasis al proceso de moldeo por inyección gracias a las numerosas ventajas que este presenta, donde se atribuye en la actualidad al proceso de mayor utilización a nivel industrial, además de la versatilidad de productos que pueden trabajarse por medio de este método.

Gracias a la versatilidad que el proceso presenta, la industria y los avances tecnológicos han potenciado diferentes herramientas o softwares con los cuales se busca comprender el comportamiento del material en el proceso de inyección; es decir que mediante herramientas de simulación se busca determinar las reacciones y conductas que el material presenta en el proceso; con el fin de comprender una sinergia entre la parte operativa o de prueba y la simulación.

Para garantizar que dichas herramientas son funcionales y permiten obtener resultados de calidad y próximos al verdadero comportamiento del material, es necesario requerir de modelos matemáticos que expresen dicho comportamiento, los cuales se basan en elementos de entrada, como lo son las propiedades reológicas, las cuales se obtienen de pruebas experimentales realizadas mediante una metodología estándar para asegurar la veracidad de los datos.

Resaltando que no se ha determinado un procedimiento o metodología exacta para el cálculo de dichas propiedades gracias a la diversidad de factores que influyen en el proceso, sin embargo, se presenta una metodología aproximada la cual busca ampliar el panorama de la importancia de las propiedades del material.

II. METODOLOGÍA

En la actualidad, los polímeros tienen aplicaciones muy diversas, que van desde botellas para envasar bebidas, depósitos para empacar alimentos, juguetes y hasta muebles para el hogar, entre otras; dichas aplicaciones son resultado de las características químicas y físicas únicas que se presentan en los polímeros, las cuales pueden ser trabajadas a razón de generar los múltiples productos en las formas y superficies con que se requieran por medio de procesos de moldeo [1].

A. Procesos de moldeo

- Moldeo por inyección:** proceso consiste en calentar un polímero hasta que este alcanza un estado muy viscoso y es forzado a que fluya a alta presión hacia la cavidad de un molde donde posteriormente se solidifica. Este modelo es el más utilizado a nivel mundial, y puede reutilizarse el material residual en el tornillo de inyección.

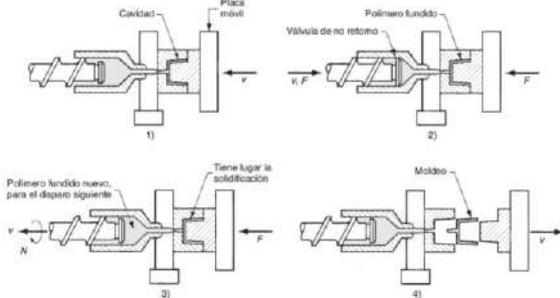


Figura 1. Ciclo de moldeo por inyección común, 1) molde cerrado, 2) inyección del fluido a la cavidad, 3) retracción del tornillo, 4) apertura del molde y expulsión de la pieza, 2007.

- Moldeo por compresión:** es uno de los procesos más antiguos y muy utilizados para plásticos termoestables, consiste en el material de carga que se agrega en la mitad del molde inferior (hembra), previamente calentado, se junta la otra mitad del molde (macho), comprimiendo la carga y forzándola a que fluya y adopte la forma de la cavidad. Los moldes por moldeo de compresión son más sencillos que los utilizados en el moldeo por inyección.

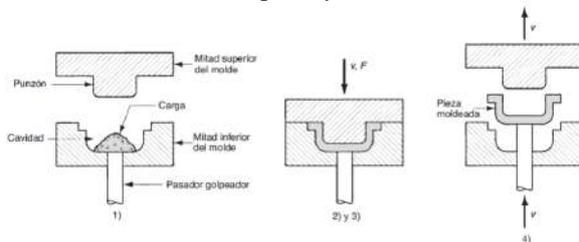


Figura 2. Moldeo por compresión de plástico termofijo, 1) se introduce la carga, 2) y 3) se comprime la carga y luego se contrae, 4) la pieza se extrae, 2007.

- Moldeo por soplado:** proceso consiste en utilizar un tubo o cilindro hueco del polímero que se desee, el cual es llamado preforma; la cual se precalienta y se dirige a las cavidades del molde, una vez la preforma es colocada dentro de estas cavidades, se utiliza presión de aire para inflar dicho material, en este caso, la función del molde representa el límite permisible del material, en la cual su volumen aumenta y el espesor de las paredes disminuye. Las piezas que se moldean con este proceso pueden resultar de diferentes tamaños.

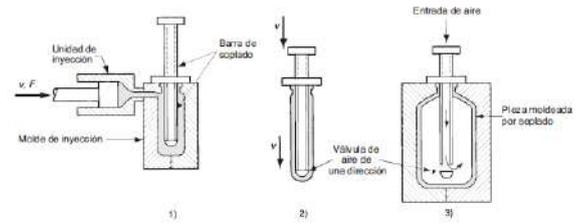


Figura 3. Moldeo soplado por estiramiento: 1) moldeo con inyección de la preforma, 2) estiramiento y 3) soplado, 2007.

El proceso de moldeo que se ha seleccionado es el de inyección, esto debido a su amplio auge en la industria salvadoreña, siendo uno de los más populares dentro de las empresas que se dedican a moldear polímeros.

B. Modelos matemáticos

En el contexto del proceso de inyección, existe la utilización de softwares destinados a facilitar el análisis, comprensión y optimización del fenómeno, esto sin estar necesariamente frente al equipo de inyección, entre los cuales destacan Moldex 3D y MoldFlow. Entre los modelos matemáticos que utiliza el Moldex 3D se pueden mencionar:

- PVT segundo grado.** Es utilizado para determinar la densidad del material en función de la presión y temperatura. Este modelo es capaz de describir la relación PVT de materiales semicristalinos y amorfos.
- Viscosidad Cross WLF.** Describe la temperatura, tasa cortante y presión, en función de la viscosidad, también describe el comportamiento newtoniano y el adelgazamiento por cizallamiento.
- Viscosidad segundo grado.** describe la temperatura y tasa cortante, en función de la viscosidad utilizando una fórmula cuadrática. Cabe destacar que los valores de temperatura para este modelo, se deben ingresar en grados Celsius, mientras que en el método Cross-WLF, requiere los valores de temperatura en Kelvin.

C. Normas ASTM

E1953-14: Práctica Estándar para la Descripción del Análisis Térmico y Aparato Reológico (Standard Practice for Description of Thermal Analysis and Rheology Apparatus)

[2] Esta norma cubre la descripción de los aparatos utilizados para análisis térmicos, reológicos, y de viscosidad. Por lo tanto, describe los elementos mínimos requeridos para los reómetros y los viscosímetros cilíndricos concéntricos rotacionales, resaltando que para obtener los valores y recopilar los datos necesarios no es necesario tener ambos equipos.

D4440-15: Método Estándar de Prueba para Plásticos: Propiedades Dinámico-Mecánicas de Reología Fundida (Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology)

[3] Esta norma describe un método de prueba de análisis de laboratorio y con el objetivo proporcionar un medio para determinar las propiedades reológicas de los polímeros fundidos. El método de prueba es válido para rangos de frecuencia de entre 0.01 a 100 Hertz. Considerando que las propiedades que se midan pueden verse afectadas por el uso de aditivos.

El método de prueba se resume en que una cantidad conocida del polímero se coloca en oscilación mecánica a una frecuencia de vibración fija o variable de manera isotérmica o aumentos lineales de temperatura. El cortante obtenido se mide en función de la frecuencia, tensión, temperatura o tiempo en que se desarrolle la prueba. Esta norma describe las cantidades de polímero a utilizar y los posibles análisis a determinar.

D2196-15: Método Estándar de Prueba para Propiedades Reológicas de Materiales No Newtonianos por un Viscosímetro Rotacional (Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer)

[4] Esta norma muestra diferentes métodos de prueba que cubren la determinación de la viscosidad aparente y el adelgazamiento por cizallamiento y tixotrópico (que cambian con el tiempo). Los métodos de prueba se denominan:

- Método A: Viscosidad Aparente.
- Método B: Viscosidad bajo condiciones de velocidad cambiante, grado de desgaste y tixotrópico.
- Método C: Viscosidad de un material sometido a cortante.

El método de prueba A consiste en determinar la viscosidad aparente de los revestimientos y materiales relacionados midiendo el par en un eje girando a una velocidad constante. Los métodos de prueba B y C consisten en determinar el cortante de adelgazamiento y tixotrópico (dependiente del tiempo) de los materiales. Además, dicha norma resalta los equipos a utilizar para la obtención de dichos datos

E1356-08: Método Estándar de Prueba para la Asignación de Temperaturas de Transición Vítrea mediante Calorímetro de Barrido Diferencial. (Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry)

[5] Este método de prueba cubre la asignación de temperaturas de transición de materiales usando calorimetría diferencial de barrido o análisis térmico diferencial. Este método de prueba es aplicable a materiales amorfos o a materiales parcialmente cristalinos que contienen regiones amorfas, que son estables y no sufren descomposición o sublimación en la región de transición vítrea. Donde la calorimetría de barrido diferencial proporciona un método de

prueba rápido para determinar los cambios en la capacidad calorífica específica en un material homogéneo.

D. Desarrollo de metodología Cross WLF

El modelo de viscosidad de Cross WLF III o simplemente Cross WLF, viene derivado de las ecuaciones de Cross WLF I y II donde se muestra la dependencia que posee la velocidad de deformación en la región newtoniana, modificando la dependencia de la temperatura por la dependencia exponencial del modelo de William-Landel-Ferry (WLF). [6] El modelo se representa mediante las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\eta_0 = D_1 \exp\left(\frac{-A_1(T-T_0)}{A_2+(T-T_0)}\right) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

- η es la viscosidad de la muestra [Pa s]
- η_0 es considerada como “el límite newtoniano”, en la cual la viscosidad de aproxima a velocidades de cizalla bajas (velocidad de cizalla ≈ 0)
- $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla [1/s]
- τ^* es el esfuerzo cortante crítico en la transición al adelgazamiento de cizalla
- n es el índice de la ley de potencia en el régimen de velocidad de cizalla alta
- D_1 es uno de los coeficientes del método Cross WLF
- A_1 es uno de los coeficientes del método Cross WLF
- A_2 es uno de los coeficientes del método Cross WLF
- T es la temperatura de trabajo del material
- T_0 es la temperatura de referencia del material a estudiar.

Es importante conocer el equipo y las operaciones que puedan realizarse con este, para asegurar que el alcance de las pruebas a realizar, sean suficientes para poder obtener dichos valores del método, para el material a ensayar.

En el equipo se deberán ajustar los siguientes valores:

- Presión de trabajo (atmosférica local) P_{atm} . Considerando un modelo de viscosidad independiente de la presión.
- Rango de velocidades de cizalla $\dot{\gamma}$, limitado según el rango y capacidad del equipo.
- Temperatura de referencia o trabajo T . Temperatura a la que se harán las mediciones de viscosidad, y, por tanto, representativa de la gráfica final del material.

Con el equipo se obtendrán los siguientes datos:

- Viscosidad η para cada valor de velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$, para un valor de temperatura constante T durante la prueba.

[6] Determinando los 7 coeficientes del modelo de Cross WLF.

- Constante D_1 : representa la η_0 (viscosidad) del material polimérico a estudiar, bajo condiciones de: velocidad de cizalla $\dot{\gamma} = 0$, Temperatura referencia T = T_g y Presión de trabajo P = Patm. Donde:

$$T_g = \text{Temperatura de transición vítrea (Ecuación 3)}$$

Para calcular dicha temperatura, es necesario someter a prueba la muestra del polímero en un calorímetro de barrido diferencial (DSC por sus siglas en ingles). Por tanto, D_1 , representa un valor puntual de la ecuación del método, propio del material.

- Constante D_3 : representa efectos externos de la presión, sobre la temperatura de transición vítrea, la cual se relaciona por medio de:

$$T_g = D_2 + D_3(P) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Considerando la presión de trabajo igual a la atmosférica, y un sistema de viscosidad indiferente a otras presiones externas, se asume el valor de $D_3 = 0$

- Constante D_2 : De acuerdo con la ecuación 4, una vez determinado el valor de $D_3 = 0$, se anula el factor de la ecuación, resultando para el valor de D_2 [23]:

$$T_g = D_2 \quad (\text{Ecuación 5})$$

- Índice de potencia n: representa el exponente o índice de la ley de potencia, para el método WLF, el cual puede variar en un rango de 0 a 1 dependiendo del tipo de cristalinidad del material a analizar, entre otras características del mismo. puede determinarse con la herramienta "línea de tendencia" para gráficas en Microsoft Excel; seleccionando el tipo de ajuste potencial, y presentando la ecuación del ajuste y el valor de R^2 . n se podrá despejar a partir del exponente resultante del ajuste.

- Coefficientes A_1 y A_2 : son consideradas por muchos autores como constantes universales, las cuales son C_1 y C_2 respectivamente; sin embargo, para el método se sugiere encontrar su valor a partir de la siguiente ecuación:

$$\log a_t = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Para calcular dichos valores, es necesario obtener inicialmente, los valores de la viscosidad dependientes de la tasa cortante, en diferentes rangos de temperatura (incluyendo la temperatura de referencia), y representar sus logaritmos en una gráfica, como se muestra en la figura 4.

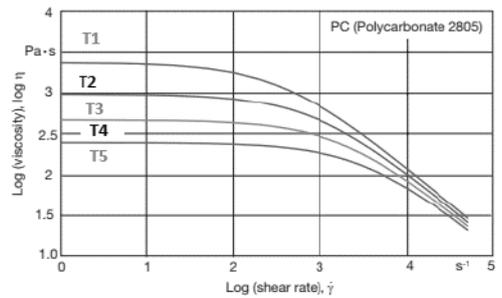


Figura 4. Curvas de viscosidad de un material polimérico, 2015.

Donde T_0 es la temperatura de referencia y se define como [6]:

$$T_0 = T_g + 50 \quad (\text{Ecuación 7})$$

El factor a_t se define como el factor de desplazamiento [6] y es un valor para cada una de las temperaturas y se calculan con los datos de viscosidad a tasa cortante cero, como se muestra a continuación:

$$\log a_t = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Una vez calculados todos los factores de desplazamiento para cada una de las temperaturas, se debe graficar el comportamiento del modelo como se muestra en la figura 5, mediante la tabla 1.

Tabla 1: Metodología para la obtención de C_1 y C_2 .

T (°C)	$T - T_0$	$\log a_t$	$\frac{-(T-T_0)}{\log a_t}$
T_1	$T_1 - T_0$	$\log \frac{\eta(T_1)}{\eta(T_0)}$	$\frac{-(T_1-T_0)}{\log a_t}$
T_2	$T_2 - T_0$	$\log \frac{\eta(T_2)}{\eta(T_0)}$	$\frac{-(T_2-T_0)}{\log a_t}$
T_3	$T_3 - T_0$	$\log \frac{\eta(T_3)}{\eta(T_0)}$	$\frac{-(T_3-T_0)}{\log a_t}$
T_0	$T_4 - T_0$	$\log \frac{\eta(T_0)}{\eta(T_0)}$	$\frac{-(T_0-T_0)}{\log a_t}$

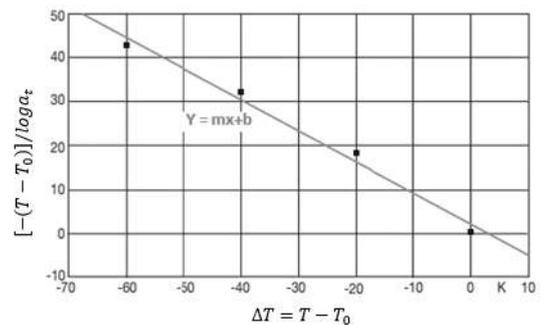


Figura 5. Comportamiento para determinar C_1 y C_2 , 2015.

Mediante los puntos graficados se puede obtener la línea de regresión con la cual se calculan los valores de las constantes C_1 y C_2 .

- Coefficiente τ^* : se determina mediante la curva de los logaritmos de la viscosidad versus tasa cortante, a la temperatura de transición vítrea T_g , mediante la intersección de las pendientes de la región newtoniana, donde la viscosidad no depende de la tasa cortante, y de la pendiente de la región no newtoniana.

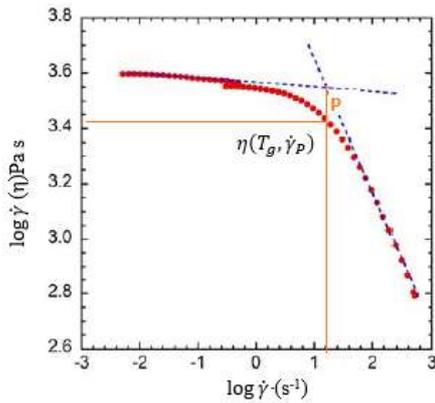


Figura 6. Curva de viscosidad del material a temperatura T_g , 2015.

III. RESULTADOS

Una vez obtenido todos los coeficientes de Cross WLF, se podrá sustituir cada uno de ellos en el método (ecuación 1 y ecuación 2) para obtener la ecuación general que describa la viscosidad del polímero, para cualquier valor de temperatura de trabajo, como se observa en la Figura 4.

IV. CONCLUSIONES

1. El modelo Cross WLF desarrollado permite determinar los coeficientes necesarios del polímero que se va a simular. Representa de mejor manera los valores de viscosidad a temperaturas menores y ofrece una mejor explicación al comportamiento del material, a velocidades de cizalla bajas. La mayor limitante de este método es que no aplica para polímeros reciclados.

2. El modelo Cross WLF presenta mejores resultados de viscosidad a temperaturas bajas y los coeficientes de dicho modelo son calculables mediante ensayos experimentales, proporcionando información precisa.

3. Para utilizar el método de Cross WLF, antes se debe desarrollar el de Ley de Potencia para disponer de ese coeficiente en su desarrollo. Utilizar el método de ley de potencia para simular termoplásticos, puede generar una sobreestimación de la viscosidad a una región de baja velocidad de corte, lo cual, el método Cross WLF lo describe sin mayor inconveniente.

V. RECOMENDACIONES

1. Es importante conocer los valores iniciales y la información general del material para desarrollar los métodos propuestos, ya que, a mayor precisión de dichos valores, describirá mejor el comportamiento de las propiedades reológicas.

2. Los modelos matemáticos para la caracterización de propiedades de los materiales poliméricos presentan la

necesidad de poseer valores e información de entrada, para los cuales es recomendable el seguimiento e información de las normas respectivas, ya que estas crean valor y calidad en los datos a obtener, además de estandarizar dicha información.

3. Existen múltiples métodos de obtención de propiedades reológicas, por ejemplo, el modelo PVT, Segundo Orden, etc., que, para efectos y alcances del trabajo, solo fueron mencionados, por lo que se recomienda para futuros trabajos de esta área, una profundización y desarrollo de los mismos, para obtener mayor cantidad de datos que permitan comparar uno respecto a otro, y poder contar con múltiples opciones, las cuáles se puedan adaptar a software de simulación.

REFERENCIAS

- [1] M. Groover, "Fundamentos de manufactura moderna", México D.F.: McGraw-Hill, 2007.
- [2] E1953-14: Standard Practice for Description of Thermal Analysis and Rheology Apparatus (Práctica Estándar para la Descripción del Análisis Térmico y Aparato Reológico)
- [3] D4440-15: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology (Método Estándar de Prueba para Plásticos: Propiedades Dinámico-Mecánicas de Reología Fundida)
- [4] D2196-15: Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer (Método Estándar de Prueba para Propiedades Reológicas de Materiales No Newtonianos por un Viscosímetro Rotacional)
- [5] E1356-08: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry (Método Estándar de Prueba para la Asignación de Temperaturas de Transición Vítrea mediante Calorímetro de Barrido Diferencial)
- [6] Claus, J. Pischlar, J. Holm, B. Kramschuster, A. & Zheng, W. "A method for determining the seven coefficients of the Cross WLF equation". Dpto. de ingeniería y tecnología, Universidad del estado de Wisconsin, Menomonie. Estados Unidos, WI 54751, 2015.