

Modelado Fenomenológico de la Cinética de Vulcanizado de un Polímero EPDM

S. Gómez-Jimenez¹, A.M. Becerra-Ferreiro¹, E. Jareño-Betancourt¹,
R. Castañeda-Miranda², J. Vázquez-Penagos³, S. Aranda-Espinoza⁴

¹ Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ingeniería I
Av. López Velarde 801, Zacatecas, Zac., 98060 México.

² Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Av. López Velarde 801, Zacatecas, Zac., 98060 México.

³Elastomer Solutions México S de R. L. de C. V.,
Circuito Fresnillo Poniente 21 s/n, Parque Industrial Fresnillo, Zacatecas, México.

⁴Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Física
Av. Manuel Nava 6, Zona Universitaria San Luis Potosí, 78290 México.

Resumen

Para poder modelar los procesos de inyección de hule, es determinante comprender la fenomenología de la cinética de curado o vulcanizado, es decir, las velocidades de las reacciones y los mecanismos a través de los cuales estas se producen; la validez y aplicabilidad de los modelos matemáticos de la cinética en estado semisólido es considerado un tema controvertido. Debido a lo complejo de la cinética de curado emplean modelos diferenciales de orden n de acuerdo con la forma de las trayectorias de reacción; los modelos empleado en esta investigación fueron el de Kamal–Sourour e Isayev–Deng, para determinar la fracción y velocidad de curado respectivamente y mediante regresiones no lineales determinar los parámetros cinéticos en función del tiempo y la temperatura. El polímero EPDM fue ensayado en un reómetro de cámara móvil (MDR) en condiciones isotérmicas. Finalmente, se hizo una descripción del comportamiento de la velocidad de curado y fracción de curado respectivamente $\alpha(T,t)$ de forma gráfica y analítica, lo que podrá permitir determinar la componente \dot{Q} , de la ecuación constitutiva para el procesado del hule. En esta investigación se harán regresiones no lineales para determinar la velocidad de curado a partir de la caracterización reológica realizada al polímero EPDM, y la fracción de curado con los parámetros cinéticos (k,n,t_i) mediante los modelos de Isayev-Deng y Kamal-Sourour.

Palabras clave: Cinética de Curado; Reología de polímeros; Parámetros cinéticos; Modelos fenomenológicos

Abstract

In order to model the processes of rubber injection, it is important to understand the phenomenology of curing or vulcanized kinetics, that is, the rate of the reactions and the mechanisms through which they are produced; The validity and applicability of mathematical models of kinetics in semi-solid state is considered a controversial topic. Due to the complexity of the curing kinetics they use differential models of order n according to the shape of the reaction trajectories; The models used in this investigation were those of Kamal-Sourour and Isayev-Deng, to determine the fraction and curing rate respectively and by means of non-linear regressions to determine the kinetic parameters as a function of time and temperature. The EPDM polymer was tested in a mobile die rheometer (MDR) under isothermal conditions. Finally, a description was made of the behavior of the curing rate and fraction of curing respectively $\alpha(T, t)$ graphically and analytically, which may allow to determine the component Q' , of the constitutive equation for the processing of the rubber. In this research, non-linear regressions will be made to determine the curing speed from the rheological characterization made to the EPDM polymer, and the curing fraction with the kinetic parameters (k, n, t_i) by the Isayev-Deng and Kamal models. -Sourour.

Keywords: Curing Kinetics; Polymer Rheology; Kinetic Parameters; Phenomenological Models.

1.- INTRODUCCIÓN

Los elastómeros en estado monómero o no vulcanizado están constituidos por moléculas independientes de alto peso molecular; los entrecruces de las moléculas muestran un comportamiento viscoelástico no lineal que permite el flujo y el procesamiento por inyección en moldes, acompañado de una reacción química que a medida que se incrementara su temperatura da comienzo el proceso de vulcanización o curado y por tal motivo se tiene un tiempo finito para realizar el procesado (Guerrier, Tosello, & Hattel, 2017; Restrepo-Zapata, Eagleburger, Saari, Osswald, & Hernández-Ortiz, 2016). Las propiedades finales del polímero dependen en gran medida de las reacciones que se producen durante la vulcanización por lo que es necesario estudiar la cinética de curado del compuesto para determinar el tiempo y grado de este (Kader & Nah, 2004; Milani & Milani, 2010).

La vulcanización de los elastómeros es un proceso exotérmico de gran complejidad en el que se producen varias reacciones de manera simultánea (Hong & Lee, 2013; Likožar & Krajnc, 2008). El mecanismo de vulcanización y la velocidad de la reacción (cuadrado o vulcanizado) dependen de la estructura del elastómero, de la concentración de los aceleradores y activadores, así como de la termodinámica y la difusividad de cada reacción (Crié, Baritaud, Valette, & Vergnes, 2015).

La vulcanización es uno de los procesos más importantes en la industria de inyección de hule, implica una enorme cantidad de energía para convertir un material sin forma a un producto final elástico (Pantani, 2005).

En el proceso de vulcanización se presentan tres etapas que son: inducción, curado y postcurado; en la etapa de inducción reaccionan los agentes de curado o los aceleradores, pero no se producen entrecruzamientos en la matriz del polímero; ésta tiene una gran importancia práctica debido a que determina el tiempo antes de que inicie la vulcanización y entonces se podrá evitar una vulcanización prematura la cual es representada como tiempo de inducción. La etapa de curado comienza con la formación de entrecruzamientos a una

velocidad que depende de la temperatura y de la composición del caucho hasta alcanzar aproximadamente un 90% de la vulcanización; esto se ve reflejado en el incremento de la viscosidad. Si se continúa el curado, se produce un postcurado que puede provocar un endurecimiento o ablandamiento del producto que por lo general son efectos no deseados (López-Manchado, Arroyo, Herrero, & Biagiotti, 2003).

La cinética química estudia las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos a través de los cuales éstas se producen. La velocidad de reacción es la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo de reacción ya sea que descienda la concentración de un reactivo o aumente la de un producto en el curso de esta. La validez y aplicabilidad de los modelos matemáticos en la cinética de estado semisólido todavía se considera un tema muy controvertido sobre todo por las inconsistencias de los modelos matemáticos formales, además de la dificultad en distinguir entre un régimen de reacción controlado por la masa, es decir termomecánico, o un régimen de reacción controlada por difusión (Sun & Isayev, 2009).

Por otra parte, la cinética asociada a un proceso químico no queda perfectamente caracterizada hasta que no se conoce lo que se denomina el triplete cinético: la energía de activación, el factor pre-exponencial y el modelo cinético, representados por las funciones diferencial $f(\alpha)$ o integral $g(\alpha)$. Conocido el modelo (funciones $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$), la caracterización del proceso químico quedaría resuelta, pero en la mayoría de los casos o es desconocido o es demasiado complejo, y en cualquier caso se ha de recurrir a modelos simplificados que aproximen el comportamiento del sistema (Koga, Malek, Sestak, & Tanaka, 1993).

Por lo regular se recurre a reemplazar la concentración molar de reactivos por el llamado grado de reacción, conversión o fracción de curado α y se mide mediante cualquier otra propiedad física que se elija para representar el sistema. En este trabajo se emplea la viscosidad de Mooney (torque en el reómetro), la cual puede ser normalizada como fracción de conversión α (Šesták & Kratochvíl, 1973), es decir, el estudio se llevó a cabo desde un

enfoque fenomenológico. El material ensayado es el elastómero sintético tipo EPDM (etileno-propileno dieno).

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

En esta investigación se realizó el ajuste de los parámetros cinéticos mediante de la expresión de Kamal-Sourour para el grado de curado en función de la variación de la temperatura, proponiendo una metodología para el cálculo de este, se realizó un estudio comparativo entre el modelo de Isayev–Deng y los resultados experimentales para determinar la correlación que describe el comportamiento de la velocidad de curado del polímero EPDM. Tomando el modelo ajustado se hizo una descripción gráfica y analítica del comportamiento del curado en el campo tridimensional $\alpha(T, t_r)$.

1.1.- Modelos matemáticos

De manera general la velocidad de curado se expresará con el modelo diferencial de la ecuación (1)

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = [K(T)]f(\alpha) \quad (1)$$

El modelo empírico propuesto por Isayev – Deng para determinar la cinética de curado (Hong & Lee, 2013; Lopez, Cosgrove, Hernandez-Ortiz, & Osswald, 2007; Rafei, Ghoreishy, & Naderi, 2009; Yeoh, 2012), se puede expresar mediante las siguientes ecuaciones

$$K(T) = k(T)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$f(\alpha) = n\alpha^{n-1/n}(1 - \alpha)^{n+1/n} \quad (3)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2) y (3) en (1) se obtiene

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = nk^{1/n}\alpha^{(n-1)/n}(1 - \alpha)^{(n+1)/n} \quad (4)$$

Además, considerando el modelo empírico derivado del modelo propuesto por Kamal-Sourour para determinar los parámetros cinéticos (Kamal & Sourour, 1973; Sun & Isayev, 2009):

$$\alpha = \frac{kt_r^n}{1 + kt_r^n} \quad (5)$$

Donde α experimental se calcula normalizando el torque leído del reómetro, el parámetro k , se expresa con la ecuación de Arrhenius;

$$k(T) = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (6)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura y sustituyendo la ecuación (5) en (4) se obtiene el modelo reducido de Isayev – Deng.

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = \frac{nkt_r^{n-1}}{(1 + kt_r^n)^2} \quad (7)$$

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

$$t_r = t - t_i \quad (8)$$

La ecuación (6) describe una reacción que se ralentiza rápidamente a medida que la conversión avanza, tal que; $\lim_{t \rightarrow \infty} \alpha(t_r) = 1$; debido al agotamiento de los reactivos, por lo que $0 < \alpha < 1$.

Reescribiendo la ecuación (5), expresando el tiempo de curado en función de α tenemos

$$t_r = \left[\frac{\alpha}{k(1-\alpha)} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Mientras que el modelo para el caso isotérmico de Claxton-Liska se utiliza para definir el tiempo de inducción t_i en función de la temperatura con una ecuación del tipo Arrhenius [18, 19]:

$$t_i = t_0 e^{T_0/T} \quad (10)$$

Por otro lado, para obtener la velocidad de reacción de forma experimental, empleando los resultados obtenidos del experimento, se aplica el método de diferencias finitas, ecuación (11):

$$\frac{d\alpha}{dt_r} = \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{\Delta t_r} \quad (11)$$

Como se puede observar, el modelo diferencial de Isayev-Deng nos permite describir la velocidad de curado mientras que el modelo de Kamal-Sourour describe la evolución de la fracción de curado, desde un enfoque fenomenológico.

El objetivo de esta investigación es que a partir de regresiones no lineales determinar los parámetros cinéticos en función del tiempo y la temperatura en el modelo de Kamal-Sourour; y tomar el orden de reacción n como la media cuadrática de los valores obtenidos

en los ajustes. Con el fin de validar el modelo propuesto, se realizó un estudio comparativo entre el modelo de Isayev–Deng y los resultados experimentales. Finalmente, utilizando los modelos ajustados, se hizo una descripción gráfica y analítica de la fracción de curado $\alpha(T,t)$ y la velocidad de curado $(d\alpha/dt)$ del material.

2.- MATERIALES Y METODOS

2.1.- Materiales

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

Se probó en un reómetro de cámara móvil alfa technologies MDR 2000, cuyas especificaciones son; rango de temperatura desde ambiente a 200°C (392°F), opcional 230°C (446°F), frecuencia: 1.667 Hz (100 CPM), amplitud: 0.2°, 0.5°, 1.0° o 3.0° (2.8%, 7%, 14% o 42%), presión: 0 to 8000 kPa (1160 psi), □ Presión de aire: 60 psi (4.2 kg/cm², 414kPa) mínimo, voltaje de alimentación: 100/110/120/130 VAC ±10%, 60 Hz ±3, 10-amp, 200/220/240/260 VAC ±10%, 50 Hz ±3, 5-amp, dimensiones: Ancho: 68cm (27 in), Alto: 132 cm (52 in), profundidad: 76 cm (30 in), peso: neto: 177 kg (389 lb), en bruto: 280 kg (616 lb).

2.2.- Método

El polímero se preparó a una temperatura ambiente de 20°C, con un volumen de la muestra de 5 cm³ (25 mm x 25 mm x 8 mm) referido a la norma ASTM D5289-12, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters.

Los ensayos se llevaron a cabo en un reómetro de cámara móvil (MDR) Alpha-Technologies MDR 2000, en un rango de temperaturas de 155 a 205° C con incrementos de 10° C, con una amplitud de oscilación 0 a 5° y frecuencia de 1,66 Hz según la norma ISO 6502-1999 y ASTM D2084-01, Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, donde se obtuvieron las gráficas de comportamiento de torque contra tiempo. Para convertir los resultados de la prueba reológica en variaciones del estado de curado en función del de tiempo (Ou, Sahli, Barriere, & Gelin, 2017) se utiliza la ecuación (12):

$$\alpha = \frac{(M_t - M_L)}{(M_H - M_L)} \quad (12)$$

Donde α , M_t , M_L y M_H son el grado de curado, el torque al tiempo t , el torque mínimo y el torque máximo respectivamente, obtenidos en el reómetro.

3.- RESULTADOS

En la figura 1, se muestran los resultados de los ensayos de las reometrías llevadas a cabo a diferentes temperaturas, se observa un comportamiento de no reversión ya que el torque se mantiene constante tras alcanzar el valor máximo. Asimismo, se aprecia que los tiempos de inducción son muy cortos, lo que es característico en vulcanizaciones con azufre. En la Tabla 1, se indican los valores para cada uno de los parámetros obtenidos a partir de los ensayos en el instrumento MDR, incluyendo el tiempo de inducción el cual se presenta cuando se presenta el torque mínimo.

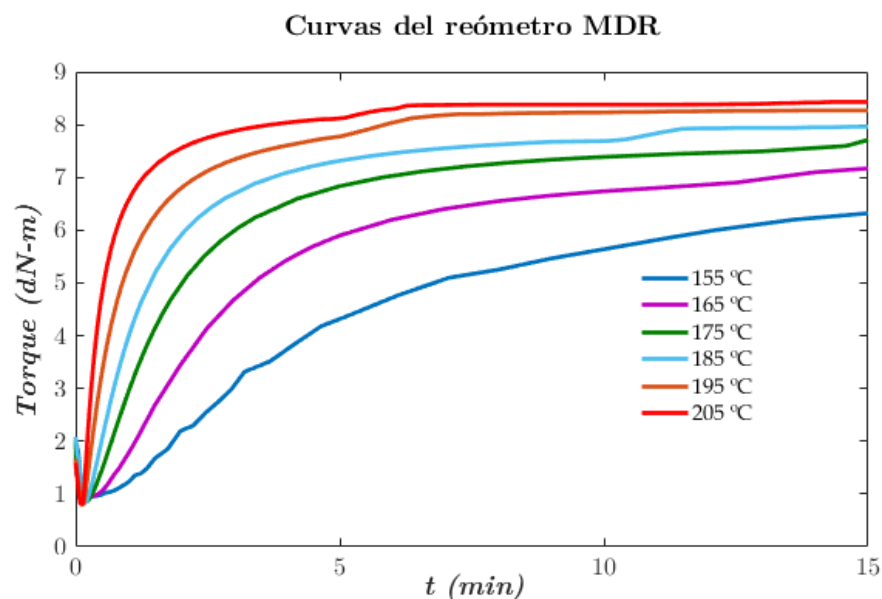


Figura 1.- Resultados de las reometrías MDR.

La figura 2, muestra la variación del grado de curado en función del tiempo de reacción, obtenido de las pruebas reométricas empleando la ecuación (12). En este gráfico se aprecia la dependencia no lineal del grado de curado respecto al tiempo y la temperatura. Durante los primeros cuatro minutos se alcanza aproximadamente del 60 al 90 por ciento del curado.

Tabla 1.- Parámetros de curado del EPDM a diferentes temperaturas.

T (°C)	ML (dN-m)	MH (dN-m)	t_i min	ts2 min	ts4 min	t90 min
155	1.00	6.38	0.29	1.94	3.61	12.10
165	0.95	6.52	0.22	1.21	2.10	10.98
175	0.94	7.58	0.20	0.90	1.88	7.68
185	0.93	7.61	0.18	0.56	0.89	4.83
195	0.89	7.82	0.15	0.42	0.66	2.90
205	0.87	8.20	0.13	0.34	0.56	1.52

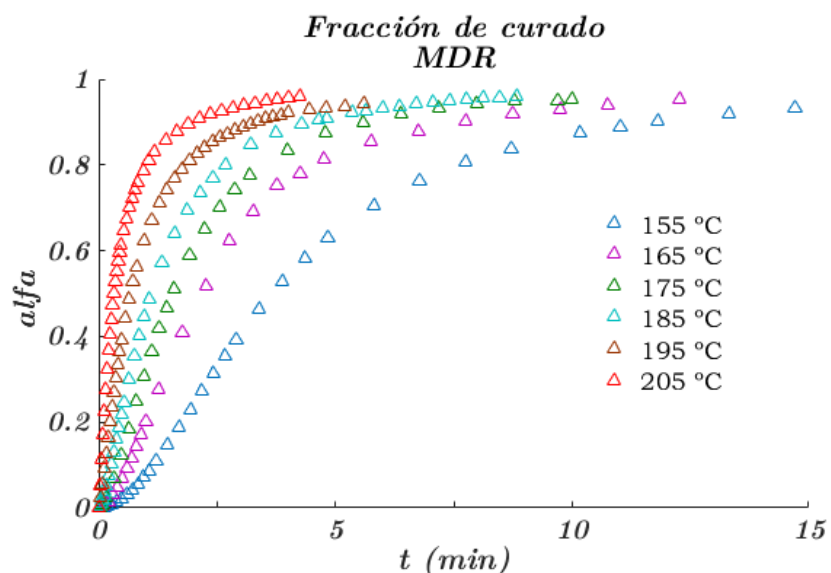


Figura 2.- Fracción de curado experimental normalizado.

Una vez que se caracterizó el comportamiento isotérmico de la fracción de curado, se hizo el análisis de cada uno de los parámetros cinéticos en función de la temperatura con el modelo de Kamal-Sourer (k, n y t_i) Estos resultados se reportan en la Tabla 2.

Tabla 2.- Valores ajustados de k , n y t_i a diferentes temperaturas empleando los modelos de las ecuaciones (5) y (10).

T (°C)	k	n	t_i min	R^2
155	0.08	1.81	0.29	0.9992
165	0.27	1.59	0.22	0.9997
175	0.62	1.53	0.2	0.9993
185	1.05	1.43	0.18	0.9991
195	1.89	1.25	0.15	0.9995
205	3.71	1.19	0.14	0.9991

Las Figura 3 (a)–(f) corresponden a los gráficos de ajuste de α vs t_r empleando la ecuación (5). La correlación R2 es de 0.9998 para todos los casos de temperatura ensayados (ver Tabla 2).

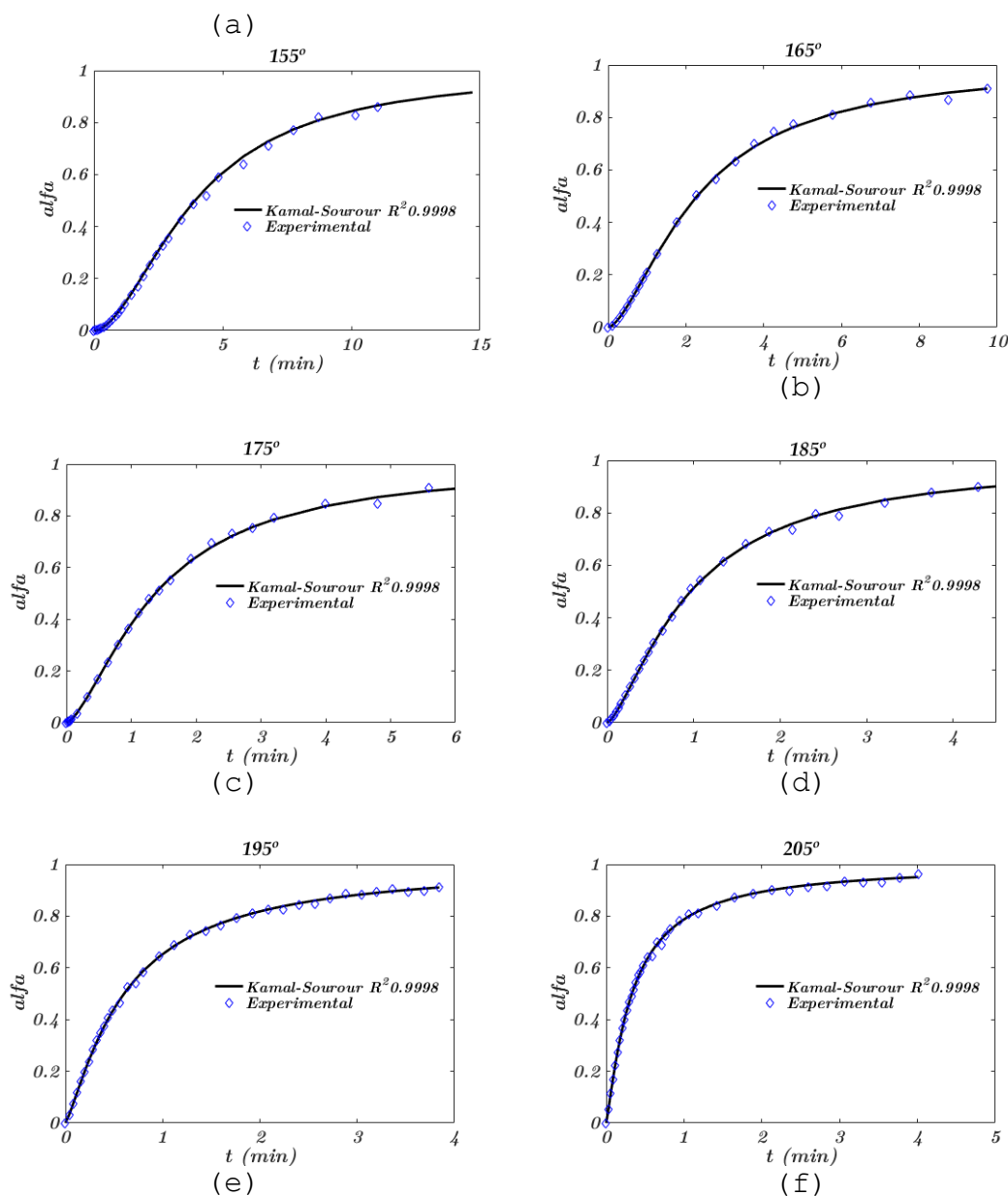


Figura 3.- Datos experimentales normalizados contra datos ajustados al modelo de Kamal - Sourour; (a) 155°; (b) 165°; (c) 175°; (d) 185°; (e) 195°; (f) 205°.

Para extender el estudio a cualquier temperatura comprendida en el rango de 155 a 205 °C, se deberán expresar los parámetros cinéticos en términos de la variación de la temperatura.

Para $k(T)$ el ajuste se realizó con la ecuación (8) obteniéndose un factor de confiabilidad de 0.9896; para el tiempo de inducción $t_i(T)$ se utilizó la ecuación (10) con un coeficiente de correlación R^2 de 0.9864. Estos resultados se grafican en la Figura 4.

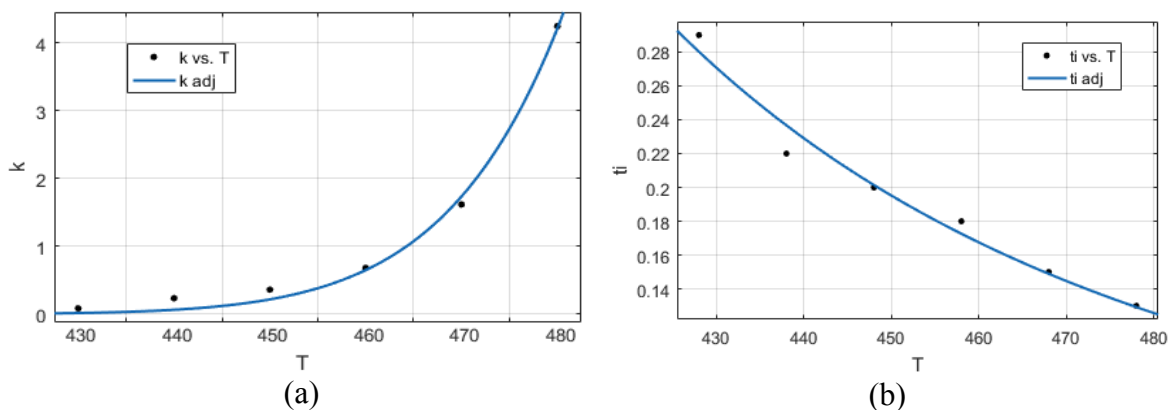


Figura 4.- ajuste de los parámetros (a) constante de velocidad de reacción (b) tiempo de inducción

Para determinar el orden de reacción en esta investigación se emplea el cálculo de la media cuadrática (rms) de los valores de n obtenidos en los ajustes para las diferentes temperaturas (Arrillaga, Zaldua, Atxurra, & Farid, 2007), ecuación (13).

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{n_1 + \dots + n_N}{N}} \quad (13)$$

En la Tabla 3 se muestran los resultados de las constantes para el cálculo de los parámetros $k(T)$ y $t_i(T)$ así como el de \bar{n} .

Tabla 3.- Constantes para el cálculo de los parámetros cinéticos

T_0 (K)	k_0 (min^{-1})	\bar{n}	t_0 (min)	$\frac{E}{R}$ ($\frac{\text{mol}\cdot\text{K}}{\text{kg}}$)
3,165	3.99e+08	1.482	1.43e-4	8,822

Los resultados de la velocidad de curado a partir de los datos experimentales empleando la ecuación (11) para contrastarla con la ecuación (7). En las Figura 5 (a)–(f), se ilustra la correlación encontrada a diferentes temperaturas.

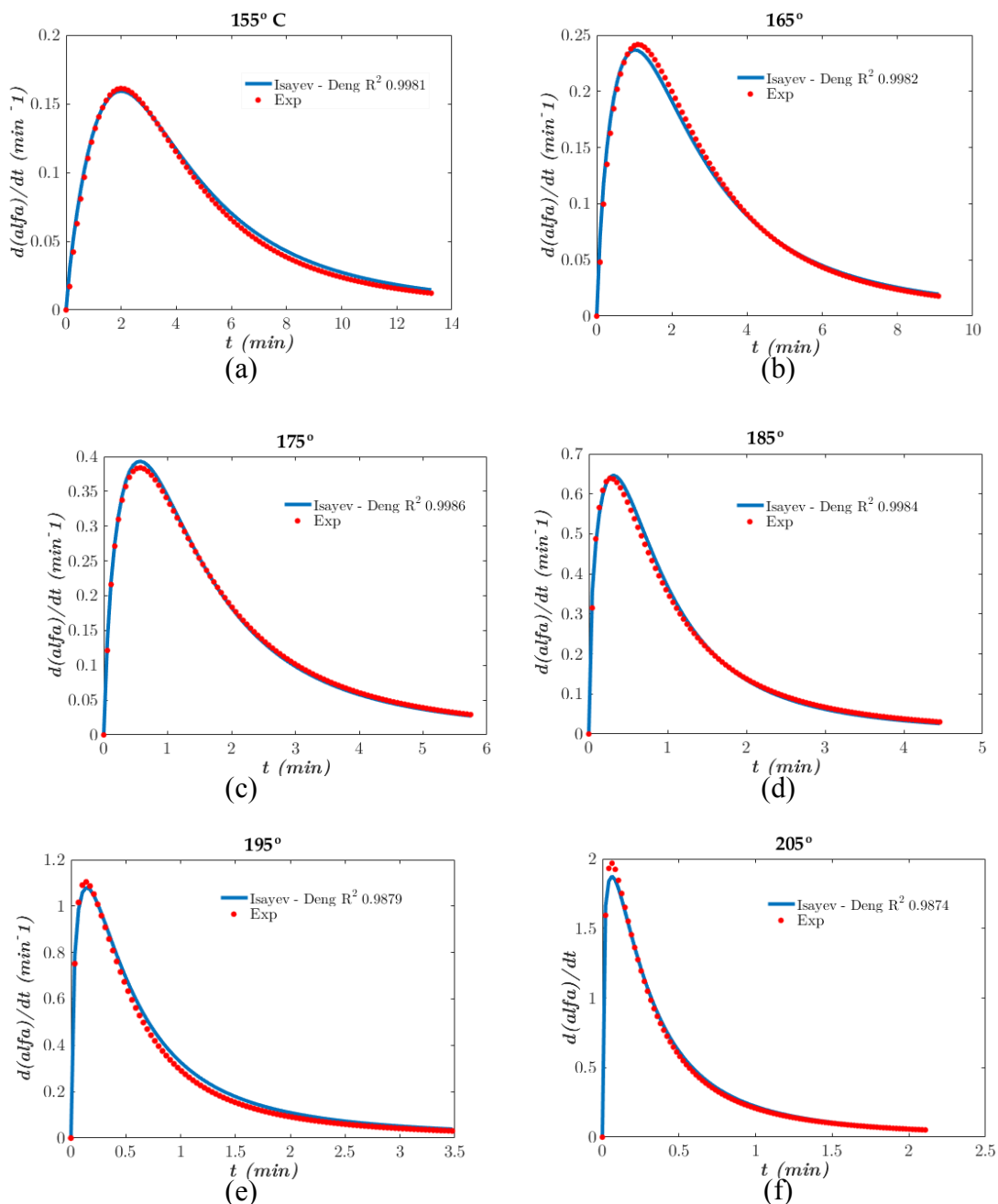


Figura 5.- Datos experimentales de velocidad de curado contra datos ajustados al modelo cinético de Isayev - Deng; (a) 155°; (b) 165°; (c) 175°; (d) 185°; (e) 195°; (f) 205°

4. - DISCUSIÓN

El comportamiento calculado de la fracción de curado, ilustrado en la Figura 6, muestra que conforme aumenta la temperatura los tiempos de la reacción se acortan; α aumenta drásticamente a temperaturas altas: en la mayoría de los casos en los primeros dos minutos ya se ha alcanzado el 50% de la fracción de curado.

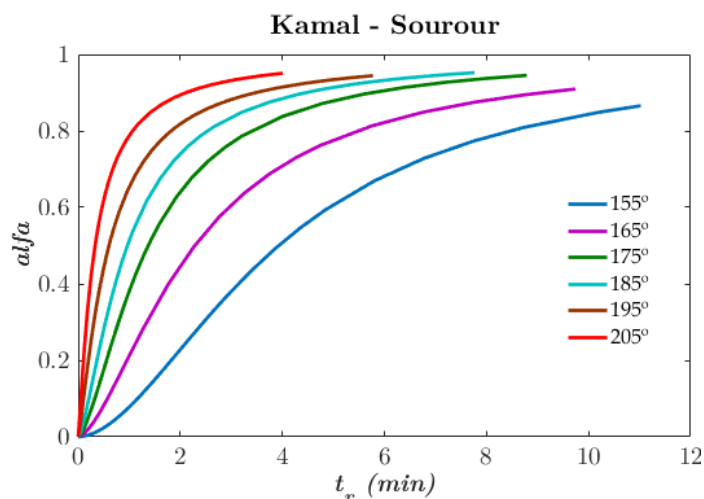


Figura 6.- Curvas de curado del modelo Kamal – Sourour

Para validar el comportamiento obtenido de los parámetros $k(T)$, $t_i(T)$ a diferentes temperaturas y \bar{n} de la ecuación (13), éstos fueron llevados a la expresión de Isayev-Deng ecuación (7). La Tabla 4 muestra los valores de los parámetros calculados de k y t_i .

Tabla 4.- Resultados del cálculo de $k(T)$ ecuación (6) y $t_i(T)$

<i>Isayev – Deng</i>		
T (K)	$k(T)$	t_i
428	0.0856	0.2802
438	0.2444	0.2367
448	0.5589	0.2014
458	1.0506	0.1726
468	1.9547	0.1489
478	3.6677	0.1293

Los coeficientes de correlación obtenidos para los modelos de Kamal-Sourour e Isayev-Deng, se indican en la Tabla 5.

Tabla 5.- Coeficiente de correlación para los modelos Kamal-Sourour ecuación (5) e Isayev-Deng ecuación (7)

$T(K)$	Kamal-Sourour R^2	Isayev-Deng R^2
428	0.9992	0.9981
438	0.9997	0.9982
448	0.9993	0.9986
458	0.9991	0.9984
468	0.9995	0.9879
478	0.9991	0.9874

Los resultados demuestran que los modelos propuestos para los parámetros k y n son lo suficientemente acertados para describir el comportamiento del material ensayado de acuerdo con el modelo de Isayev- Deng.

A través de los gráficos mostrados en la Figura 7 y Figura 8, se analiza el comportamiento de la cinética de curado.

En la Figura 7 se observa que conforme se incrementa la temperatura, la velocidad máxima de la reacción ocurre en tiempos muy cortos. Asimismo, dentro del intervalo de fracción de curado inferior al 0.25 se presentan dichos valores máximos de velocidad (ver Fig. 8).

También, en la Fig. 8 es relevante observar la drástica reducción de α en los valores pico de velocidad.

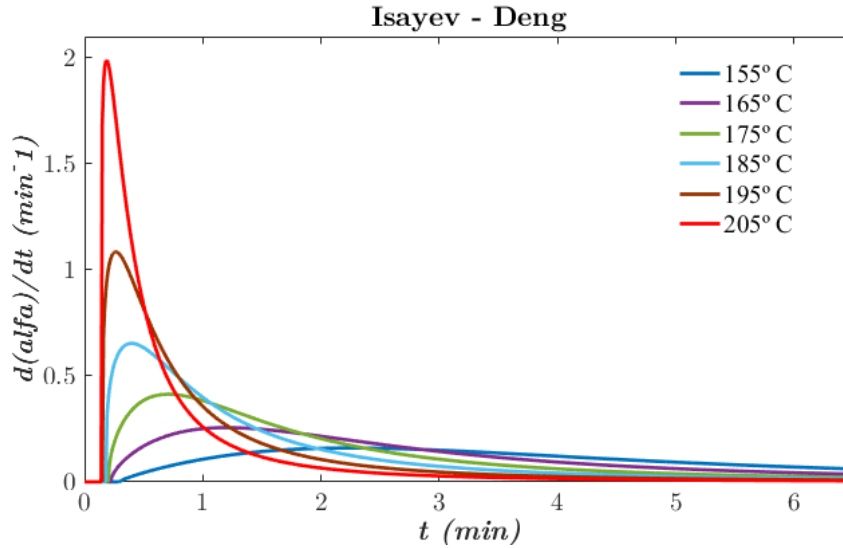


Figura 7.- Velocidad de reacción contra tiempo.

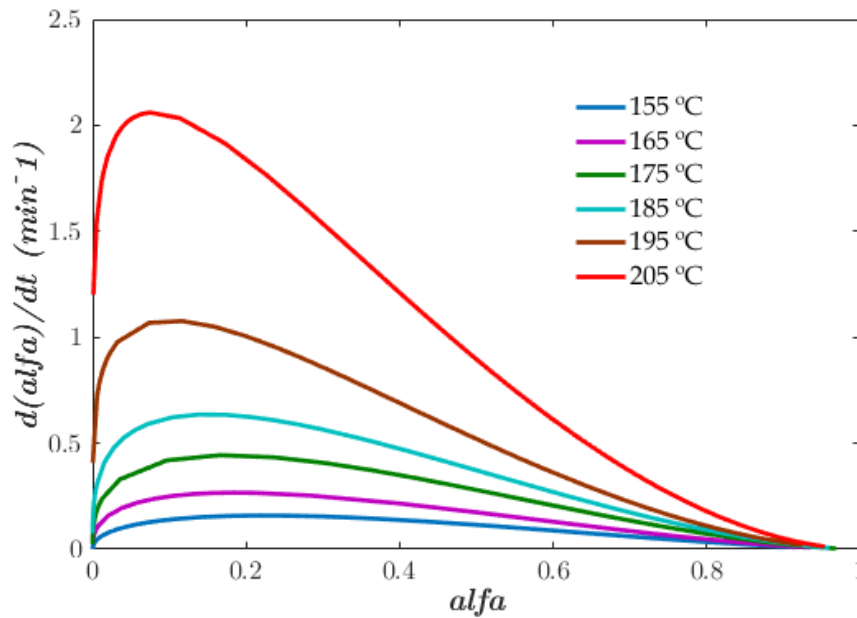


Figura 8.- Velocidad de reacción contra fracción de curado.

Los valores numéricos para la velocidad máxima de curado obtenidos del modelo de Isayev – Deng, se muestran en la Tabla 6. Estos resultados señalan que el vulcanizado puede resultar defectuoso si las variables de tiempo y temperatura no se controlan adecuadamente pues gradientes altos de temperatura en la sección transversal del elemento pudieran provocar curado prematuro en la superficie.

Tabla 6.- Velocidad máxima de curado, contra t y α a diferentes temperaturas

T (K)	t_r (min)	α	$\frac{d\alpha}{dt_r}$ (min⁻¹)
428	1.9696	0.2233	0.1591
438	0.9017	0.1857	0.2628
448	0.4967	0.1740	0.4438
458	0.2899	0.1515	0.6362
468	0.1061	0.1016	1.0792
478	0.0412	0.0791	2.0609

Finalmente en la Fig. 9 se puede observar el comportamiento de $\alpha(T, t_r)$ para un amplio rango de temperaturas. El patrón de comportamiento a observar es que a mayor temperatura disminuye el tiempo de reacción en que se alcanza la fracción máxima de curado.

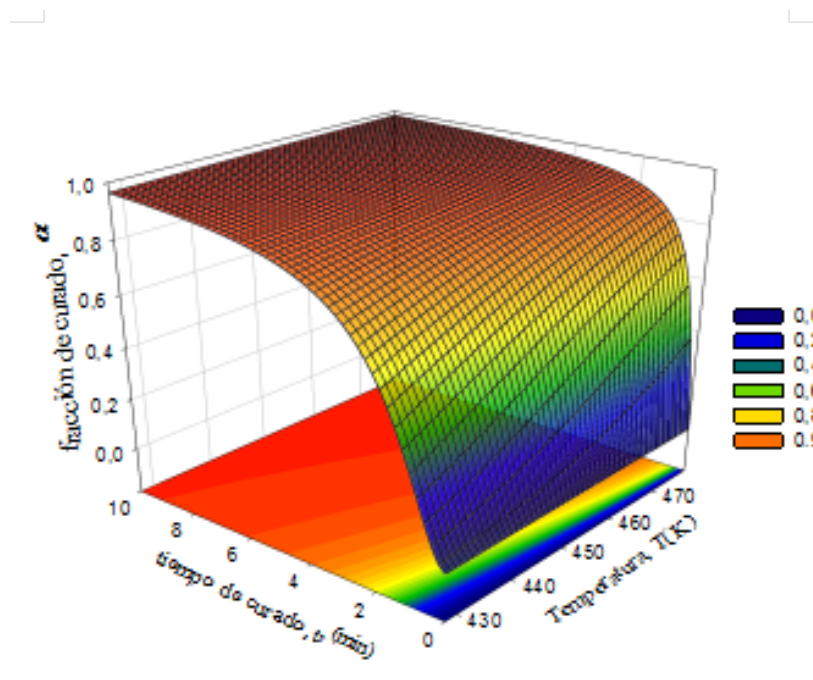


Figura 8.- Grafica de la superficie $\alpha(T, t_r)$

5. - CONCLUSIONES

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

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

La propuesta del orden de reacción como la media cuadrática \bar{n} de los valores de n calculados con el modelo de kamal - Sourour para cada temperatura resultó lo suficientemente acertada en la descripción de la cinética de curado del material.

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

Utilizando el modelo de Isayev – Deng se observó que conforme se incrementan las temperaturas la velocidad máxima de reacción ocurre en menor tiempo y crece significativamente. Esto podría provocar curados prematuros si el diseño del sistema de alimentación no es el adecuado o si ocurren altos gradientes de temperatura entre la superficie y el centro de la pieza al interior del molde.

Agradecimientos

A Elastomer Solutions México S. de R. L. de C. V., así como a la Red Temática de Materia Condensada Blanda del CONACyT por las facilidades prestadas para el desarrollo de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- Arrillaga, A., Zaldua, A. M., Atxurra, R. M., & Farid, A. S. (2007). *Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds*. *European Polymer Journal*, 43(11), 4783-4799. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.024>
- Crié, A., Baritaud, C., Valette, R., & Vergnes, B. (2015). *Rheological behavior of uncured styrene-butadiene rubber at low temperatures, pure and filled with carbon black*. *Polymer Engineering & Science*, 55(9), 2156-2162. doi:10.1002/pen.24090
- Guerrier, P., Tosello, G., & Hattel, J. H. (2017). Flow visualization and simulation of the filling process during injection molding. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 16(Supplement C), 12-20. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.08.002>
- Hong, I.-K., & Lee, S. (2013). *Cure kinetics and modeling the reaction of silicone rubber*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 42-47. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.006>
- Kader, M. A., & Nah, C. (2004). *Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites*. *Polymer*, 45(7), 2237-2247. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.052>
- Kamal, M. R., & Sourour, S. (1973). *Kinetics and thermal characterization of thermoset cure*. *Polymer Engineering & Science*, 13(1), 59-64. doi:10.1002/pen.760130110
- Koga, N., Malek, J., Sestak, J., & Tanaka, H. (1993). *Data Treatment in Non-isothermal Kinetics and Diagnostic Limits of Phenomenological Models*. *Netsu Sokutei*, 20(4), 210-223. doi:10.11311/jscta1974.20.210
- Likožar, B., & Krajnc, M. (2008). *A study of heat transfer during molding of elastomers*. *Chemical Engineering Science*, 63(12), 3181-3192. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.031>
- López-Manchado, M. A., Arroyo, M., Herrero, B., & Biagiotti, J. (2003). *Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(1), 1-15. doi:10.1002/app.12082
- Lopez, L. M., Cosgrove, A. B., Hernandez-Ortiz, J. P., & Osswald, T. A. (2007). *Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber*. *Polymer Engineering & Science*, 47(5), 675-683. doi:10.1002/pen.20698

- Milani, G., & Milani, F. (2010). *A new simple numerical model based on experimental scorch curve data fitting for the interpretation of sulphur vulcanization*. Journal of Mathematical Chemistry, 48(3), 530-557. doi:10.1007/s10910-010-9689-z
- Ou, H., Sahli, M., Barriere, T., & Gelin, J. C. (2017). *Experimental characterisation and modelling of rheokinetic properties of different silicone elastomers*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. doi:10.1007/s00170-017-0481-0
- Pantani, R. (2005). *Validation of a model to predict birefringence in injection molding*. European Polymer Journal, 41(7), 1484-1492. doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.006
- Rafei, M., Ghoreishy, M. H. R., & Naderi, G. (2009). *Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process*. Computational Materials Science, 47(2), 539-547. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.09.022
- Restrepo-Zapata, N. C., Eagleburger, B., Saari, T., Osswald, T. A., & Hernández-Ortiz, J. P. (2016). *Chemorheological time-temperature-transformation-viscosity diagram: Foamed EPDM rubber compound*. Journal of Applied Polymer Science, 133(38), n/a-n/a. doi:10.1002/app.43966
- Šesták, J., & Kratochvíl, J. (1973). *Rational approach to thermodynamic processes and constitutive equations in isothermal and non-isothermal kinetics*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 5(2-3), 193-201. doi:10.1007/bf01950368
- Sun, X., & Isayev, A. I. (2009). *Cure Kinetics Study of Unfilled and Carbon Black Filled Synthetic Isoprene Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 82(2), 149-169. doi:10.5254/1.3548241
- Yeoh, O. H. (2012). *MATHEMATICAL MODELING OF VULCANIZATION CHARACTERISTICS*. Rubber Chemistry and Technology, 85(3), 482-492. doi:10.5254/rct.12.87982