

Influência da Espessura no Enchimento/ Cura de um Sistema PUR/RIM (Simulação Computacional)

J.C. Viana e A.M. Cunha*

Resumo: Este artigo apresenta o resultado de um trabalho de simulação computacional do enchimento e cura de um poliuretano (PUR), para moldações de geometria simples, utilizando a tecnologia de moldação com reacção (RIM — reaction injection moulding). As equações correspondentes aos balanços de conversão, energia, momento e massa são resolvidas pelo método das diferenças finitas utilizando um algoritmo apropriado. Apresentam-se simulações para uma moldação com geometria rectangular de diferentes espessuras, sendo os resultados discutidos em função de números adimensionais e dos perfis de conversão, de temperatura e de velocidade. O trabalho demonstra o interesse da simulação do processo, nomeadamente no tocante à prevista da gelificação prematura da mistura reactiva.

Palavras-Chaves: Moldação com reacção, RIM, poliuretanos.

INTRODUÇÃO

Os processos transformativos dos poliuretanos (PUR) baseiam-se na reacção entre um polioliol e um disocianato. Esta reacção é muito versátil originando uma enorme variedade de produtos, de acordo com a formulação química utilizada (natureza dos principais componentes e dos aditivos — catalisadores, agentes expansores, extensores, etc.).

O crescimento do consumo destes materiais deve-se ao desenvolvimento conjunto de sistemas reaccionais e de equipamento de transformação, que veio proporcionar a obtenção de peças de elevado desempenho a custos de produção competitivos. A tecnologia de RIM (reaction injection moulding) é um exemplo concreto destes desenvolvimentos.

Os PUR são utilizados em diversos sectores industriais (construção civil, mobiliário, electrotecnia e electrónica, calçado, desportos e tempos livres). No entanto, a indús-

tria automóvel assume especial relevância, pois os PUR representam cerca de 20-25% dos plásticos utilizados por veículo (os valores variam significativamente entre o mercado europeu e o norte-americano) [1]. Este sucesso é uma consequência de diversas potencialidades destes sistemas, nomeadamente a possibilidade de se obter um produto final com reduzida massa volumica e grande relação área/volume.

No processo de RIM, os componentes são misturados numa cabeça de misturação, (por interpenetração dos fluxos a alta velocidade) e injectados, a baixa pressão e em regime laminar, num molde fechado. A reacção de polimerização é simultânea com o processo de moldação. Esta reacção (usualmente designada por cura) realiza-se no interior do molde até que a moldação atinja as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional adequadas à sua extracção, determinando o tempo ao fim do qual se pode proceder à abertura do molde. ►

J. C. Viana e A. M. Cunha* — Departamento de Engenharia de Polímeros - Universidade do Minho - 4719 - Braga - Portugal (mandar correspondência para*)

Um sistema químico de PUR/RIM típico é constituído por dois componentes que são misturados estequiometricamente. Usualmente, designam-se por componente A (poliol + aditivos) e componente B (isocianato). Os valores típicos dos parâmetros de processamento são: temperatura inicial dos componentes, 30 a 70°C; temperatura do molde, 40 a 80°C; e pressões de injeção, 1.5 a 3 MPa (15 a 30 bar). Dentro do molde, a pressão pode atingir 0.8 a 1.0 MPa, e a temperatura ultrapassar 150°C. A duração da cura depende do sistema reactivo, das condições de processamento usadas e da geometria da moldação. Mais detalhes sobre esta tecnologia são apresentados na literatura especializada [e.g. 2,3].

A optimização do processo é difícil devido ao grande número de variáveis envolvidas, incluindo as que condicionam o desenvolvimento de uma reacção química entre componentes de elevada reactividade. Assim, a simulação computacional do processo assume-se como uma ferramenta de grande utilidade, nomeadamente para a previsão da evolução do grau de conversão da mistura.

Neste contexto, desenvolveu-se um trabalho com o objectivo de simular computacionalmente o processo de enchimento e de cura de sistemas de PUR/RIM. Neste artigo, analisa-se a influência da espessura da peça na moldabilidade de um determinado sistema químico.

MODELAÇÃO DO PROCESSO

Considerações Gerais e Hipóteses Simplificativas

A modelação foi efetuada para uma cavidade moldante com geometria paralelepípedica. A direção transversal (coordenada Y) foi considerada como neutra, utilizando-se como variáveis activas as dimensões longitudinal (coordenada X) e vertical (coordenada Z). A fase da mistura não foi considerada, admitindo-se como perfeita a mistura reactiva. Outras simplificações inerentes ao modelo utilizado são apresentadas seguidamente:

- densidade e propriedades térmicas dos reagentes constantes;
- difusão molecular desprezável;
- fluido newtoniano, sendo a viscosidade função da temperatura e do grau de conversão (eq. 13);
- reacção cinética de 2ª ordem, seguindo uma lei de Arrhenius (eq. 15)
- estado quasi-estacionário;
- efeitos de entrada e das paredes desprezáveis ($L \gg H$ e $W \gg H$, respectivamente);

- perdas de calor por condução desprezáveis nas direcções X e Y;
- fluxo unidirecional da mistura ($V_y = 0$; $V_z = 0$) e efeito da sua frente desprezado (considerando-se o fluxo paralelo às paredes do modelo);
- não há escorregamento do fluxo junto às paredes do molde ($V_x = 0$);
- temperatura do molde constante;
- débito das bombas constante.

Variáveis Adimensionais

De modo a reduzir o número de variáveis que interatuam no processo e a generalizar a análise, a modelação baseou-se nas variáveis adimensionais a seguir apresentadas:

a) Grau de Conversão adimensional (C^*) $C^* = \frac{C_0 - C}{C_0}$ [1]

b) Temperatura adimensional (T^*) $T^* = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}$ [2]

com, $\Delta T_{ad} = \frac{H_r C_0}{\rho C_p}$ [3]

c) Tempos adimensionais (t^* , t_c^*) $t^* = \frac{t}{t_f}$ [4]

$$t_c^* = K_0 C_0 t \quad [5]$$

d) Velocidade adimensionais (V_x^* , V_z^*) $V_x^* = \frac{V_x}{V_m}$ [6]

$$V_z^* = \frac{V_z}{V_m} \quad [7]$$

com, $v_m = \frac{Q}{HW}$ [8]

e) Coordenadas adimensionais (x^* , y^* , z^*) $x^* = \frac{x}{L}$ [9]

$$y^* = \frac{y}{W} \quad [10]$$

$$z^* = \frac{z}{(H/2)} \quad [11]$$

f) Outras variáveis adimensionais

Utilizaram-se ainda outros grupos adimensionais correspondentes às equações da viscosidade, taxas de reacção e às condições térmicas iniciais e de fronteira:

i) Viscosidade adimensional (η^*) $\eta^* = \frac{\eta}{\eta_0}$ [12]

com, $\eta = K\eta$ e $\frac{E\eta}{RT} \left[\frac{C_g}{C_g - C} \right]^{a+bC}$ [13]

ii) Taxa da reacção adimensional (K^*) $K^* = \frac{K_r C_g}{K_0 (1 - C_g)}$ [14]

com, $K_r = K'_r$ e $\frac{-E_r}{RT} C_c^2$ [15]

iii) Taxa da reacção da cura adimensional (K_c^*) $K_c^* = \frac{K_r}{K_0}$ [16]

iv) Temperatura inicial dos componentes adimensional (T_0^*) $T_0^* = \frac{T_0}{\Delta T_{ad}}$ [17]

v) Temperatura do molde adimensional (T_w^*) $T_w^* = \frac{T_w}{\Delta T_{ad}}$ [18]

Para quantificar de forma expedita o desenvolvimento dos processos de enchimento e de cura, fez-se o uso dos números adimensionais seguintes:

a) fase de enchimento

i) Número de Gelificação (G) $G = \frac{t_f}{t_{g0}}$ [19]

onde o tempo de enchimento t_f , é dado por:

$$t_f = \frac{HWL}{Q} = \frac{L}{v_m} \quad [20]$$

e o tempo de gelificação, t_{g0} , é definido como o tempo que a reacção demora a atingir o ponto de gelificação:

$$t_{g0} = \int_0^{C_g} \frac{dC^*}{K_r^*} = (K_0 C_0)^{-1} \frac{C_g}{1 - C_g} \quad [21]$$

ii) Número de Graetz (G_z)

O número de Graetz corresponde ao quociente entre o calor por convecção ao longo do fluxo e o calor por condução perpendicular ao fluxo:

$$G_z = \frac{\rho C_p (v_m/L)}{K (H/2)^2} \quad [22]$$

b) fase de cura

iii) Número de Damkoehler (D_a)

Corresponde ao quociente entre o calor libertado pela reacção química e o calor transferido por condução, sendo definido pela equação seguinte:

$$D_a = \frac{K_0 C_0 (H/2)^2}{\alpha} \quad [23]$$

com $\alpha = \frac{K}{\rho C_p}$ [24]

Modelos Matemáticos Utilizados

Enchimento

Tendo em conta as hipóteses expostas na secção *Modelação do processo – Considerações Gerais e Hipóteses Simplificativas* e o trabalho de Castro et al. [4], apresentam-se as equações correspondentes aos diversos balanços considerados (conversão, energia, momento e massa):

• Balanço de Conversão

$$\frac{\delta C^*}{\delta t^*} + v_x^* \frac{\delta C^*}{\delta x^*} = G K^* (1 - C^*)^2 \quad [25]$$

Condições iniciais $t^* = 0$ $C^* = 0$
e fronteira $t^* > 0$ para $x^* = 0$ $C^* = 0$

• Balanço de Energia

$$\frac{\delta T^*}{\delta t^*} + v_x^* \frac{\delta T^*}{\delta x^*} = G_z^{-1} \frac{\delta^2 T^*}{\delta z^{*2}} + G K^* (1 - C^*)^2 \quad [26]$$

Condições iniciais $t^* = 0$ $T^* = 0$
e fronteira $t^* > 0$ para $x^* = 0$ $T^* = 0$
 $z^* = 1$ $T^* = T_w^* - T_0^*$

• Balanço de Momento (linear)

$$\frac{\delta p^*}{\delta x^*} = \frac{\delta}{\delta z^*} = (\eta^* \frac{\delta v_x^*}{\delta z^*}) \quad [27]$$

• Balanço de Massa

$$\int_0^1 v_x^* \delta z^* = 1 \quad [28]$$

$$\begin{array}{ll} \text{Condições iniciais} & t^* = 0 \\ \text{e fronteira} & z^* = 1 \end{array} \quad \begin{array}{l} V_x^* = 1 \\ V_x^* = 0 \end{array}$$

Integrando por partes o balanço mássico e combinando com o balanço de momento linear determina-se o perfil de velocidades na direcção longitudinal:

$$v_x^* = \frac{\int_0^1 \frac{z^*}{\eta^*} dz^*}{\int_0^1 \frac{z^{*2}}{\eta^*} dz^*} \quad [29]$$

A queda de pressão durante o enchimento do molde estima-se através da integração do balanço de momento, desde a entrada do molde até à frente do fluxo principal:

$$p^* = \frac{4\eta^*QL}{WH} \int_0^{x_f/L} \frac{z^{*2}}{\eta^*} dz^* \quad [30]$$

A simulação da fase do enchimento da cavidade é de grande utilidade para a determinação da moldabilidade de um dado sistema químico. Permite prever a ocorrência de gelificação prematura da mistura reactiva, o que implicará a obtenção de moldações incompletas. Nesta simulação, considerou-se a ocorrência de gelificação prematura quando o grau de conversão atinge 50% do valor de C_g (grau de conversão no ponto de gelificação) durante o enchimento [4]. A simulação do enchimento fornece ainda as condições iniciais para a subsequente análise da fase de cura.

Cura

Quando a cavidade moldante está cheia com a mistura reactiva o fluxo cessa. Inicia-se então o processo de cura propriamente dito que consiste na finalização da reacção de polimerização dentro do molde. Nesta fase, os balanços de conversão e de energia são descritos pelas equações seguintes [4]:

Balanço de Conversão

$$\frac{\delta C^*}{\delta t_c^*} = K_c^* (1 - C^*)^2 \quad [31]$$

Balanço de Energia

$$\frac{\delta T^*}{\delta t_c^*} = D_a^{-1} \frac{\delta^2 T^*}{\delta z^{*2}} + K_c^* (1 - C^*)^2 \quad [32]$$

Condições iniciais: Condições finais da análise do enchimento

$$\begin{array}{ll} \text{Condições fronteira:} & z^* = 0 \quad (\delta t^*/\delta z^*) = 0 \\ & z^* = 1 \quad T^* = T_W^* - T_0^* \end{array}$$

SOLUÇÃO NUMÉRICA

Método das Diferenças Finitas

O método numérico utilizado foi a linearização das equações governantes do processo através da decomposição em operadores de diferenças (centrais e/ou laterais) — método das diferenças finitas (FDM). Este método implica a substituição dos operadores diferenciais (do tipo $\delta y/\delta x$) por operadores de diferença (do tipo $\Delta y/\Delta x$), e origina um sistema de equações algébricas. Estas estão acopladas nas suas variáveis dependentes para um dado número de pontos discretos de uma malha coordenada apropriada (Fig. 1).

A discretização dos balanços considerados conduz a um sistema de equações do tipo $\{A\}x=\{b\}$. Geralmente, a matriz $\{A\}$ é uma matriz dispersa, por isso há vantagens em utilizar operadores de diferenças de modo a garantir que $\{A\}$ seja uma matriz diagonal dominante (condição suficiente para que os métodos de Gauss-Seidel ou SOR converjam). Embora, esta metodologia afecte a exactidão dos resultados, a precisão obtida é suficiente para o tipo de análise em causa [5].

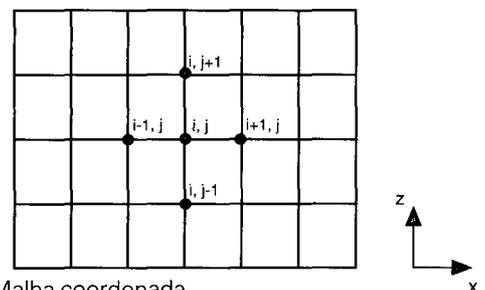


Fig. 1 - Malha coordenada.

Diferenças Centrais

$$\frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f_{+1} - f_{-1}}{2\Delta x} \quad \text{e} \quad \frac{\delta^2 f}{\delta x^2} = \frac{f_{+1} - 2f_0 + f_{-1}}{\Delta x^2} \quad [33]$$

(erro de truncatura da ordem de Δx^2)

Diferenças Laterais
Ascendentes
$$\frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f_{+1} - f_0}{\Delta x} \quad [34]$$

Descendentes
$$\frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f_0 - f_{-1}}{\Delta x} \quad [35]$$

(erro de truncatura da ordem de x)

Utilizou-se um método implícito para a resolução simultânea dos balanços do enchimento. Na análise da cura, usaram-se métodos directos de resolução dos balanços de conversão e de energia.

ALGORITMO

Na fase de enchimento, os balanços de conversão e de energia são resolvidos conjuntamente, de modo a calcular o perfil de velocidades (na direcção x) utilizado na iteração seguinte. Ambos os balanços discretizados são resolvidos em ordem a $C[i,j,k+1]$ e $T[i,j,k+1]$. Quando se incrementa uma unidade de tempo, dt, avança-se também uma unidade de espaço longitudinal, dx. Por outro lado, sempre que se avança uma unidade de tempo, os cálculos são todos inicializados desde $i=1$ até $i=t-1$, considerando-se que não há alteração das condições iniciais da mistura. O processo continua iterativamente até que o fluxo atinja o fim da cavidade moldante.

Na fase de cura, resolvem-se conjuntamente, os balanços de conversão e energia. Em cada iteração, calculam-se os valores do grau de conversão e da temperatura para todos os pontos da malha considerada. Se o valor da conversão calculado é superior a 90% o processo pára, considerando-se terminada fase de cura [6].

Esta simulação permite os cálculos seguintes:

- Perfis de conversão e de temperatura durante o enchimento e a cura, ao longo do molde e do tempo;

- Tempo total (enchimento + cura);

- Temperatura máxima da mistura reactiva;

Assim, é possível avaliar a moldabilidade do sistema químico e analisar a sensibilidade do processo relativamente a parâmetros do material e do processamento [e.g. 7,8].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerações Gerais

A utilização do modelo apresentado na *Modelação do Processo*, implica o conhecimento das propriedades químicas e físicas do sistema químico considerado. A sua deter-

minação experimental, nomeadamente das propriedades térmicas, reológicas e cinéticas, é complexa, morosa e envolve a utilização de equipamento específico. Por isso, este tipo de informação é pouco abundante na literatura. Contudo, existe a evidência experimental de que as características cinéticas e reológicas são muito mais dependentes do sistema químico utilizado do que as propriedades térmicas e físicas [4]. A presente análise utilizou os dados apresentados na Tabela 1.

Na simulação efectuada analisa-se a influência da variação da espessura da cavidade nas fases de enchimento e de cura. O gráfico apresentado na Figura 2 evidencia os fenómenos seguintes:

i) Os números G e Gz têm uma dependência acentuada da espessura H. Como G é uma medida do grau de conversão durante o enchimento, o seu aumento corresponde a um incremento desta variável, em resultado da diminuição da velocidade de injeção (nas diversas simulações o caudal foi mantido constante).

O valor de Gz pode ser interpretado como a razão entre o calor transferido por convecção axial e o calor transferido por condução transversal. Quando $Gz \ll 1$ a condução transversal domina relativamente a convecção axial, estando o perfil de temperatura completamente desenvolvido. Se $Gz \gg 1$, a condução apenas é significativa junto das paredes do molde e o restante fluxo pode ser considerado como adiabático.

TABELA 1

CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA QUÍMICO E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE.

Sistema Químico	Processamento
Propriedades térmicas $C_p = 1800 \text{ J/KgK}$ $K = 0.17 \text{ W/mK}$ $H_f = 83.0 \text{ KJ/mol}$	Geometria do molde $L = 710 \text{ mm}$ $W = 100 \text{ mm}$
Propriedades Reológicas $K\eta = 4.1 \text{ E-8 Pa.s}$ $E\eta = 38.3 \text{ J/mol}$ $C\alpha = 0.85$ $a = 4.0$ $b = -2.0$	Débito da máquina $Q = 145 \text{ cm}^3/\text{s}$
Propriedades cinéticas $K_0 = 36 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{mol.s}$ $E_r = 57.8 \text{ KJ/mol}$ $C_0 = 2600 \text{ mol/m}^3$	Temperaturas $T_w = 65^\circ\text{C}$ $T_i = 53^\circ\text{C}$
Propriedades físicas $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$	

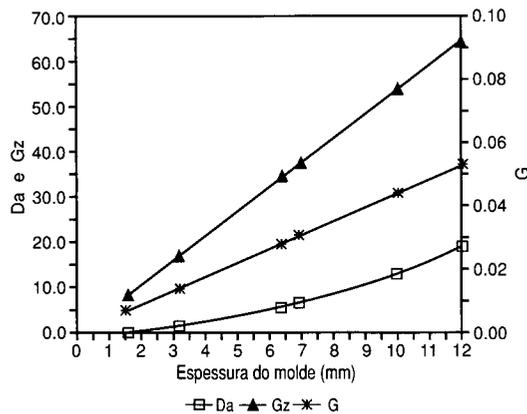


Fig. 2 - Números adimensionais principais vs. espessura do molde.

ii) O número de Damkoehler, que avalia a cinética da reação, também é favorecido pelo aumento da espessura em resultado do incremento do grau de conversão. No entanto, a sua dependência de H é muito menos acentuada do que a patenteado por G e Gz . Valores de Da pequenos resultam em tempos de ciclo grandes, mas o processamento com valores de Da elevados pode conduzir à gelificação prematura.

O gráfico da Figura 3, evidencia um aumento linear do tempo de enchimento com a espessura. O tempo de cura apresenta uma variação oposta devido ao aumento do grau de conversão durante o enchimento, resultante da maior espessura da cavidade. A variação patenteada pelo tempo total depende fundamentalmente do tempo de enchimento, pois o decréscimo do tempo de cura é pouco significativo.

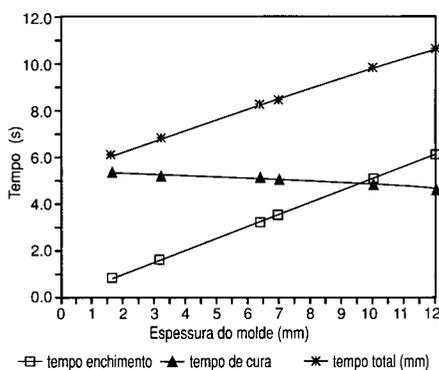


Fig. 3 - Tempos de enchimento e de cura vs. espessura do molde.

Os resultados apresentados de seguida (*Enchimento e Cura*) correspondem a três simulações realizadas para espessuras do molde de 1.6, 6 e 12 mm.

Enchimento

Na Figura 4a) observa-se a evolução do grau de conversão no final do enchimento para uma espessura do molde de 1.6 mm. O seu valor máximo é de cerca de 8%, e ocorre junto às paredes do molde. O gradiente térmico ao longo da espessura é reduzido. A temperatura máxima verifica-se nas paredes do molde, e a mínima corresponde à temperatura inicial dos componentes ($T_w > T_o$), como apresentado na Figura 4b). As paredes do molde actuam como uma fonte quente.

Para esta situação (tempo de injeção curto), G e Gz têm valores baixos, o que traduz a reduzida conversão e o pequeno aumento de temperatura verificados durante o enchimento. O perfil de temperaturas está desenvolvido, sendo o calor transferido por convecção praticamente nulo. As trocas térmicas por condução predominam devido à reduzida espessuras do molde.

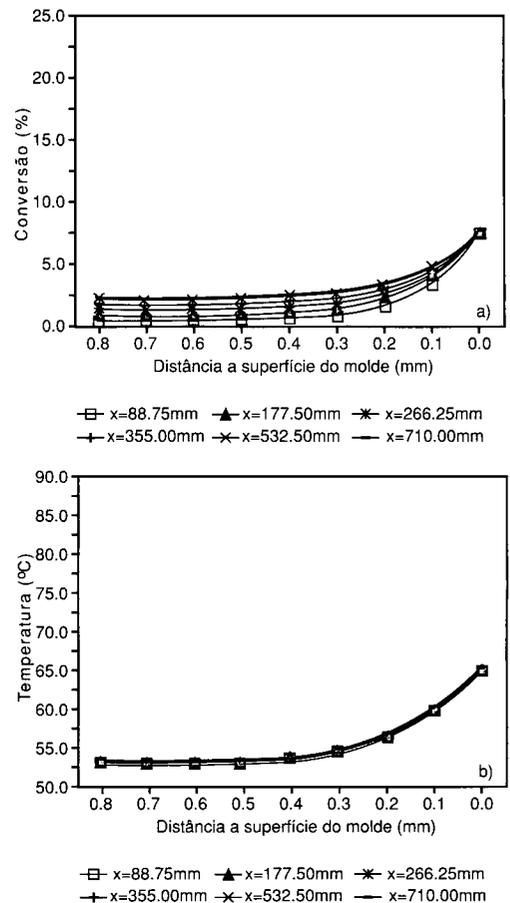


Fig. 4 - Grau de conversão e temperatura ao longo da semi-espessura do molde, $H = 1,6$ mm (no fim do tempo de enchimento para várias posições longitudinais x).

Para uma espessura do molde de 6 mm a conversão máxima durante o enchimento é superior, atingindo cerca de 25% (Fig. 5a)). A diminuição da velocidade de injeção implica um aumento do tempo de enchimento, provocando

um grau de conversão mais elevado. Como no caso anterior, este ocorre junto às paredes do molde, onde a temperatura é mais alta. O perfil de temperaturas, ao longo do molde, é praticamente constante durante o enchimento (Fig. 5b)). Neste caso, a temperatura máxima é superior à temperatura do molde, atingindo os 66°C a cerca de 0.4 mm das paredes do molde. Isto é o resultado de uma maior libertação de calor durante a reacção química, correspondente a um grau de conversão mais elevado.

Esse aumento do grau de conversão também é traduzido pelos valores dos números adimensionais G e Gz , que são superiores ao caso anterior. O calor transferido por convecção axial é maior, em resultado do gradiente térmico longitudinal ser mais elevado.

Para uma espessura de 12 mm (Fig.6), o grau de conversão máximo ultrapassa os 45%, podendo originar a gelificação prematura da mistura (42.5% do grau de conversão corresponde a 50% de C_g , referido em *Modelos Matemáticos Valizados - Cura*, como o valor a partir do qual se considera existir gelificação prematura). Verifica-se que o grau de conversão máximo ocorre a cerca de 0.8 mm da superfície do molde, onde a temperatura é máxima. O molde actua como uma fonte térmica fria, pois a sua temperatura é inferior à que a mistura atinge durante a reacção química. Este caso corresponde aos valores máximos dos números G e Gz , obtidos nestas simulações. O grau de conversão durante o enchimento é o mais elevado, e o perfil de temperaturas não está desenvolvido.

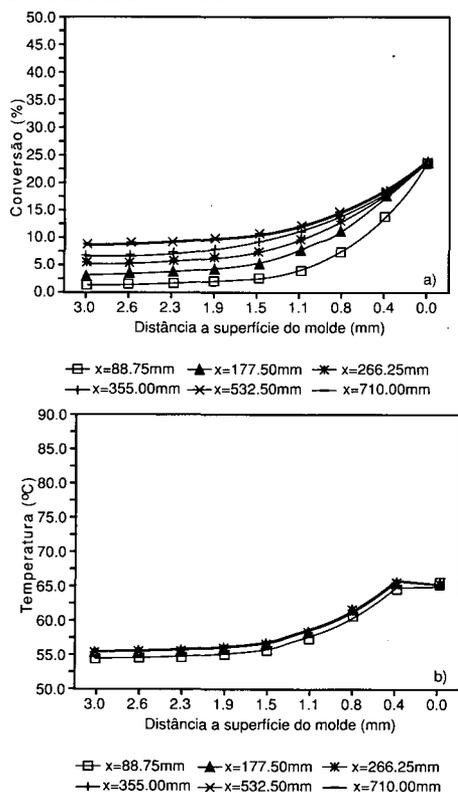


Fig. 5 - Grau de conversão e temperatura ao longo da semi-espessura do molde, $H = 6$ mm (no fim do tempo de enchimento e para várias posições longitudinais x).

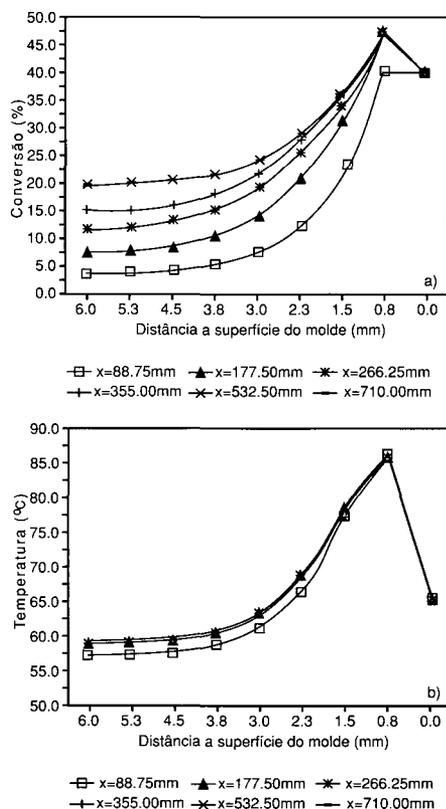


Fig. 6 - Grau de conversão e temperatura ao longo da semi-espessura do molde, $H = 12$ mm (no fim do tempo de enchimento e para várias posições longitudinais x).

Para todos os casos considerados, o perfil de velocidade é semelhante, variando apenas em valores relativos (Fig. 7). A velocidade máxima ocorre sempre ao longo do eixo longitudinal do molde. Para $H = 1.6$ mm, o valor da velocidade corresponde ao recomendado para o processo de RIM (a velocidade do fluxo no molde deve situar-se entre 1 a 2.5 m/s, de forma a garantir um compromisso entre a existência de um fluxo laminar e um tempo de enchimento relativamente curto). Para as outras espessuras avaliadas os valores da velocidade são excessivamente baixos.

Na análise do enchimento apenas foi considerado o fluxo principal. No entanto, na vizinhança da frente de fluxo as partículas desaceleram na direcção de escoamento, passando o respectivo vector velocidade a exibir uma componente perpendicular. O resultado é o achamento do perfil de velocidades. Este fluxo transiente é denominado por fluxo em fonte (fountain flow). O seu efeito é mais crítico quando os números G e Gz são elevados. A negligência deste efeito pode conduzir a previsões erradas dos perfis de conversão e de temperatura, sobretudo para grandes espessuras [4].

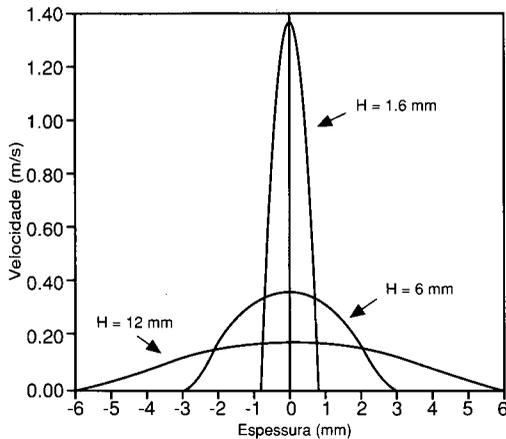


Fig. 7 - Perfis da velocidade transversal, V_x , no fim do enchimento.

Cura

Considerou-se que a fase de cura termina quando se atinge 90% do grau de conversão, em qualquer parte do molde [4].

Na Figura 8, observa-se a evolução dos perfis de conversão e de temperatura, parametrizados relativamente ao tempo, para a posição longitudinal $x = 710$ mm e para a espessura de $H = 1.6$ mm. Verifica-se que as zonas perto da parede do molde (até cerca de 0.2 mm da sua superfície) são as que apresentam um menor grau de conversão e uma temperatura mais baixa. Este fenómeno é mais evidente à medida que a temperatura da mistura reactiva aumenta, em resultado do processo de cura.

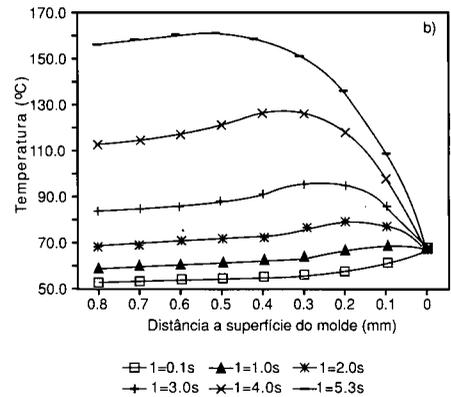
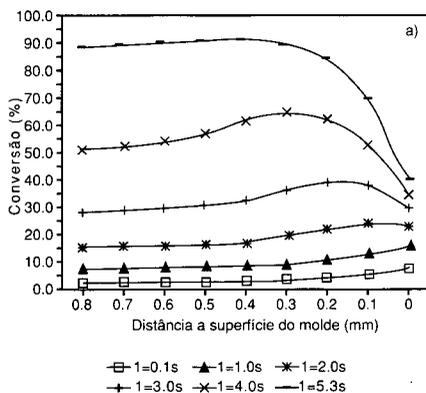
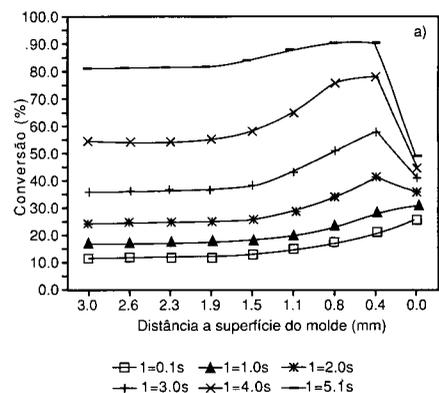


Fig. 8 - Variação do grau de conversão e da temperatura ao longo da semi-espessura do molde durante a cura para vários intervalos de tempo para $x = 710$ mm ($H = 1.6$ mm).

Esta constatação recomendaria a utilização de uma temperatura do molde mais elevada, de modo a uniformizar os perfis de conversão e de temperatura. No entanto, o grau de conversão durante o enchimento seria mais elevado, potenciando a ocorrência de gelificação prematura.

Para esta espessura, o tempo de cura e a temperatura são máximos, pois é a que apresenta um menor grau de conversão durante o enchimento. O pequeno valor do número de Da indica que o fluxo de calor por condução ao longo da secção transversal é grande, conduzindo a uma conversão mais uniforme no interior do molde (patamar a 90% de conversão), e potenciando um grande aumento da temperatura durante a reação.

Para uma espessura de $H = 6$ mm (Fig. 9), verifica-se que os valores máximos do grau de conversão e da temperatura deslocam-se no sentido das paredes do molde, notando-se um decréscimo do grau de conversão e da temperatura no interior do molde. O valor máximo da temperatura atingida durante a reação é menor, pois o grau de conversão de 90% é obtido mais rapidamente.



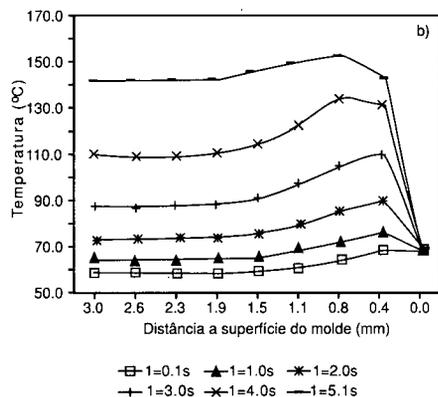


Fig. 9 - Variação do grau de conversão e da temperatura ao longo da semi-espessura do molde durante a cura para vários intervalos de tempo, para $x = 710$ mm ($H = 6$ mm).

Para a espessura de $H = 12$ mm (Fig. 10) existe uma variação mais acentuada do grau de conversão e da temperatura ao longo da semi-espessura da cavidade (desde a zona central, cota 6 mm, até à cota 0.8 mm). As curvas evoluem para um pico de forma mais pronunciada do que nos casos anteriores ($H = 1.6$ e 6 mm). Este fenómeno não se verifica para espessuras inferiores, em que as trocas de calor por condução transversal são maiores, permitindo uma maior uniformidade do grau de conversão e da temperatura ao longo da espessura da cavidade moldante. O molde actua como uma fonte fria, devido à grande libertação de calor durante o processo de cura, o que está de acordo com os valores mais elevados de Da.

Apesar da temperatura do molde ter sido mantida constante, esta variável é determinante na evolução dos perfis de conversão e de temperatura. De facto, a existência de um gradiente térmico positivo ou negativo entre as paredes do molde e o máximo do perfil de temperaturas da mistura, influencia a homogeneidade do produto.

As Figuras 8 a 10 evidenciam uma evolução praticamente idêntica dos perfis de conversão e de temperatura. Como a determinação experimental do grau de conversão no molde é complexa e difícil, a semelhança de andamento dos perfis referida, torna possível inferir o seu valor, através da medição da temperatura.

CONCLUSÕES

As principais conclusões a retirar deste trabalho são as seguintes:

- a) é possível simular o processo RIM com recurso a uma solução matemática relativamente pouco complexa, e envolvendo meios computacionais simples.
- b) é possível prever a evolução do grau de conversão da mistura, através do conhecimento do perfil de temperaturas;

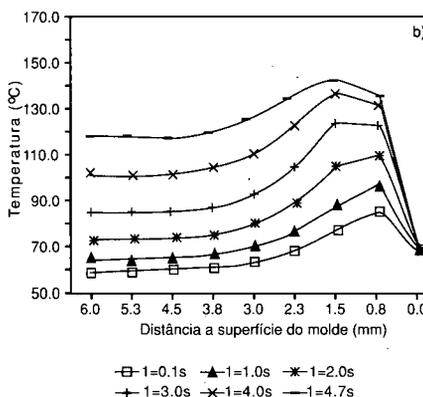
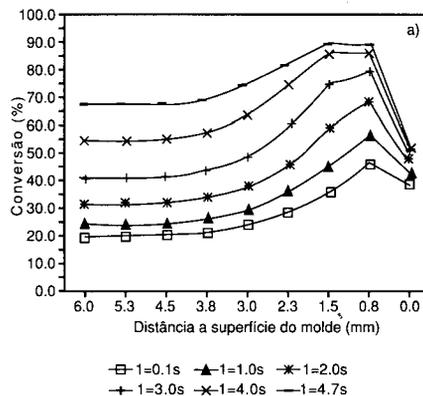


Fig.10 - Variação a) do grau de conversão b) e da temperatura ao longo da semi-espessura do molde durante a cura para vários intervalos de tempo, para $x = 710$ mm ($H = 12$ mm)

- c) na fase de enchimento, o aumento da espessura do molde favorece o grau de conversão, o que acarreta um aumento da temperatura da mistura reactiva;
- d) a diminuição do tempo de cura pode ser conseguido por aumento do grau de conversão durante o enchimento;
- e) as variáveis de processamento devem ser estabelecidas de modo a garantir valores dos números G e Da elevados, por forma a a reduzir o tempo de ciclo; por outro lado, o valor de Gz deve ser pequeno de modo a uniformizar os perfis de temperatura e conversão;
- f) a utilização de espessuras maiores não contribui de forma significativa para um melhoramento do processo produtivo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com a Fábrica Nacional de Relógios, A Reguladora, S.A.. Os autores agradecem o apoio prestado pelo Eng^o. António Brito, no trabalho de discretização das equações utilizadas. ►

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ANÔNIMO — ICI Polyurethanes Newsletter, 4, 5, (1989).
- 2 - OERTEL, G. — "Polyurethanes Handbook", Carl Hanser Verlag, Munique (1985).
- 3 - WOODS, G. — "The ICI Polyurethane book", 2ª ed., John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- 4 - CASTRO, J.M.; ROMAGNOLI, J.A. — "Analysis of the Reaction Injection Moulding Process", in "Developments in Polymer Technology", Cap.1, Whelan, A., Dunning, D.J., Craft, J.L. (ed.) Elsevier Applied Science., Londres (1982).
- 5 - CROCHET, M.J.; WALTERS, K. — "Computational Techniques for Viscoelastic Fluid Flow", in "Computational Analysis of Polymer Processing", Cap.2, in Pearson, J.R. (ed.), Applied Science Pub., Londres (1983).
- 6 - ROMAGNOLI, J.A.; CASTRO, J.M. — Polym. Eng. Sci., 23, 105-115, (1983).
- 7 - LEKAKOU, C.N.; RICHARDSON, S.M. — Plast. Rubb. Proc. Appl., 10-18, p.17, (1988).
- 8 - MANZIONE, L.T. — Polym. Eng. Sci., 21, 1234-1246, (1981).

NOTAÇÃO

- a — Constante da equação da viscosidade
 b — Constante da equação da viscosidade
 dt — Incremento de tempo de enchimento
 dt_c — Incremento do tempo de cura
 dx, dy, dz — Incremento da variável x (longitudinal), y (transversal) e z (vertical)
 P* — Pressão adimensional
 t, t* — Variável tempo e respectiva variável adimensional
 t_c, t_c* — Variável tempo de cura e respectiva variável adimensional
 t_f — Tempo de enchimento
 tg₀ — Tempo de gelificação isotérmico a T₀
 V_m — Velocidade média
 V_x*, V_z* — Velocidade adimensional na direcção x, z
 V_x, V_y, V_z — Velocidade na direcção x, y, z
 x, x* — Variável longitudinal e respectiva variável adimensional
 xf — Posição da frente de fluxo no instante t

- y, y* — Variável neutra e respectiva variável adimensional
 z, z* — Variável transversal e respectiva variável adimensional
 C — Concentração de espécies reactivas no instante t
 C* — Grau de conversão (concentração adimensional de espécies reactivas)
 C₀ — Concentração inicial de espécies reactivas
 C_c — Concentração de catalisador
 C_g — Grau de conversão no ponto de gelificação
 C_p — Capacidade calorífica da mistura a pressão constante
 Da — Número de Damkohler
 Dη — Energia de activação da viscosidade
 Er — Energia de activação da reacção
 G — N^o de gelificação
 Gz — N^o de Graetz
 H — Espessura do molde
 H_r — Calor da reacção
 K — Condutividade térmica da mistura
 K' — Factor pré-exponencial da taxa da reacção cinética
 K* — Taxa da reacção adimensional
 K₀ — Taxa cinética da reacção a T₀
 K_c* — Taxa da reacção adimensional para a cura
 Kη — Factor pré-exponencial da expressão da expressão da viscosidade
 Kr — Taxa cinética da reacção
 L — Comprimento do molde
 Q — Débito da máquina
 R — Constante dos gases perfeitos (8.1344 J/KgK)
 T, T* — Temperatura adimensional
 T₀ — Temperatura inicial dos componentes
 T₀* — Temperatura inicial dos componentes adimensional
 T_w, T_w* — Temperatura do molde e respectivo valor adimensional
 W — Largura do molde
 α — Difusividade térmica
 η, η* — Viscosidade da mistura e respectivo valor adimensional
 η₀ — Viscosidade inicial da mistura (C*=0) a T₀
 ρ — Massa volúmica da mistura
 ΔT_{ad} — Aumento adiabático de temperatura

Recebido em 15 de dezembro de 1992

Aprovado em 14 de janeiro de 1993.