

Envío: 24-01-2013

Aceptación: 02-02-2013

Publicación: 19-02-2013

PROPIEDADES Y PROCESADO DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

PROPERTIES AND PROCESSING OF LIQUID SILICONE INJECTED

David Juárez Varón¹

Rafael Balart Gimeno²

Santiago Ferrándiz Bou³

David García Sanoguera⁴

1. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de Ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
2. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de Ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
3. Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.
4. Ingeniero de Materiales. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de ingeniería Mecánica y Materiales). Universidad Politécnica de Valencia.

RESUMEN

Las siliconas son materiales de naturaleza polimérica, formados por una cadena alternada de átomos de silicio y de oxígeno, que constituyen buenos elastómeros porque la cadena principal es muy flexible.

La biocompatibilidad de la silicona está formulada por completo con la FDA Biocompatibility Guidelines (*food and drug administration*).

Su fabricación está basada en vulcanización por adición de radicales (HTV) y gracias a su estructura química se logran resultados técnicos y estéticos especiales difíciles de obtener con los productos tradicionales.

El moldeo por inyección de silicona líquida tiene varias ventajas en la fabricación de piezas de silicona, destacándose la velocidad y la excelente terminación de los productos, aunque destaca la gran dificultad en el diseño y mecanizado de los moldes.

ABSTRACT

Silicones are polymeric character materials formed by a chain of alternating silicon atoms and oxygen atoms, which constitute good elastomers because the main chain is very flexible.

The biocompatibility of silicone is formulated completely with FDA Biocompatibility Guidelines (Food and Drug Administration).

Its manufacturing is based on radical addition vulcanizing (HTV) and thanks to their chemical structure are achieved special technical and aesthetic results difficult to obtain with traditional products.

Injection molding of liquid silicone has several advantages in the manufacture of silicone, emphasizing the excellent speed and termination of the products, although it emphasizes the great difficulty in the design and machining of molds.

PALABRAS CLAVE

Silicona, líquida, inyección, vulcanizado, molde.

KEY WORDS

Silicone, liquid, injection, vulcanized, mold.

INTRODUCCIÓN

Las siliconas son materiales de naturaleza polimérica, formados por una cadena alternada de átomos de silicio y de oxígeno [1].

Cada silicona tiene dos grupos unidos a la misma y éstos pueden ser grupos orgánicos—Figura .

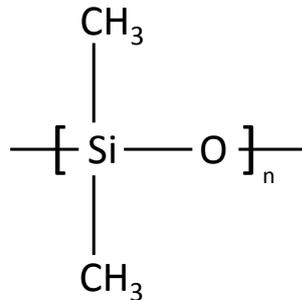


Figura 1. Estructura monomérica de la silicona. Fuente: Elaboración propia.

Las siliconas constituyen buenos elastómeros porque la cadena principal es muy flexible. Los enlaces entre un átomo de silicio y los dos átomos de oxígeno unidos son altamente flexibles y el ángulo formado por estos enlaces puede abrirse y cerrarse sin demasiados problemas. Esto hace que toda la cadena principal sea flexible – Figura .

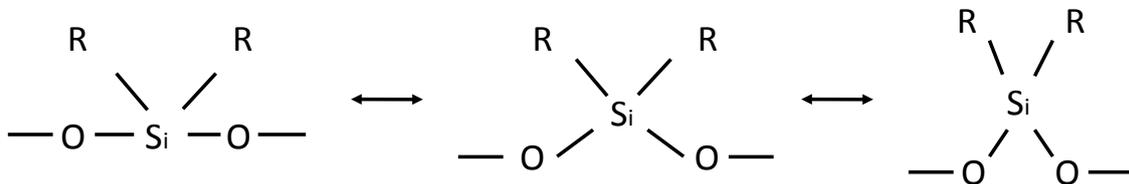


Figura 2. Representación esquemática de la flexibilidad de la cadena principal de la silicona. Fuente: Elaboración propia.

Gracias a su estructura química se logran resultados técnicos y estéticos especiales difíciles de obtener con los productos tradicionales, y puede ser esterilizada por óxido de etileno, radiación y repetidos procesos de autoclave.

Kosfel [2] propone una caracterización física y química de los cauchos de silicona como punto de partida de este tipo de materiales. Chan-Park [3] caracteriza una resina sólida de silicona que potencialmente puede ser usada como matriz para compuestos reforzados con fibras a altas temperaturas.

Jia [4, 5] ofrece una simulación por elementos finitos de las propiedades mecánicas del caucho de silicona en procesos de vulcanizado a altas temperaturas, diseñando un software para simular el moldeo de cauchos de silicona en aplicaciones de ingeniería.

Dietrich [6] propone procesos de fabricación y aplicaciones para soluciones de resina de silicona. Gill [7] trabaja la preparación y caracterización de membranas de silicona para aplicaciones de apoyo en las que la porosidad y el tamaño del poro de membranas moderadamente infladas en solventes no polares, indican que pueden ser dispuestas para dichas aplicaciones con soporte de líquidos.

Smock [8] trabaja sobre nuevas formulaciones y la tecnología de proceso de moldeo de la silicona por impulsión.

Batch [9] estudia la reacción cinética y el moldeo por inyección de caucho de silicona líquida. Estudia el curado de caucho de silicona líquida (LSR: liquid silicon rubber) en un molde de inyección con un ataque de dos frentes. En primer lugar, un modelo cinético de la reacción de polimerización LSR se deriva del mecanismo de hidrosilación. Entonces se aplica a este modelo cinético una transferencia de calor y análisis de curado para predecir el tiempo de fusión en una cavidad de espesor y temperatura del molde conocidos.

PROPIEDADES DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

Las principales propiedades de la silicona son [1]:

- Resistente a temperaturas extremas (-60 °C hasta 180 °C de manera permanente – hasta 250 °C o superior por períodos de tiempo reducidos).
- Elástico a bajas temperaturas (por debajo de -100 °C como sellado estático y en condiciones dinámicas hasta -75 °C).
- Reducida deformación permanente, incluso a temperaturas extremadamente bajas o altas.
- Resistente a la intemperie, ozono, radiación y humedad.
- Características hidrofóbicas, absorbiendo pequeña cantidad de agua y evaporando rápidamente.
- Excelentes propiedades eléctricas como aislante.
- Larga vida útil.
- Gran resistencia a la deformación por compresión.
- Apto para uso alimenticio y sanitario.

Características propias de la silicona son: flexibilidad y suavidad al tacto, no mancha ni se desgasta, no envejece, no exuda (evitando su deterioro y ensuciamiento, así como la corrosión sobre los materiales que estén en contacto con la misma), tiene gran resistencia a todo tipo de uso, no es contaminante y se puede colorear ampliamente.

Respecto a las propiedades mecánicas, la silicona posee una resistencia promedio a la tracción de 6,8 MPa, con una elongación promedio del 400%. A diferencia de otros materiales, la silicona mantiene estos valores aun después de largas exposiciones a temperaturas extremas.

Respecto a las propiedades eléctricas, la silicona posee flexibilidad, elasticidad y es aislante, manteniendo sus propiedades dieléctricas ante la exposición a temperaturas extremas donde otros materiales no soportarían.

La biocompatibilidad de la silicona está formulada por completo con la FDA Biocompatibility Guidelines (*food and drug administration*) para productos medicinales. Esta es inodora, insípida y no actúa de soporte para el desarrollo de bacterias.

Respecto a la resistencia química, la silicona resiste algunos químicos, incluyendo algunos ácidos, oxidantes químicos, amoníaco y alcohol isopropílico. La silicona se hincha cuando se expone a solventes no polares como el benceno y el tolueno, retornando a su forma original cuando el solvente se evapora.

No deben ser usados con la silicona los ácidos concentrados, alcalinos y otros solventes.

La

muestra una comparativa de otros materiales de características aproximadas a las de la silicona, resaltando las ventajas de la silicona [1]:

Materiales	Comportamiento de cada material frente a la Silicona	Temperatura servicio (°C)
Látex	Menor biocompatibilidad Menor transparencia Menores propiedades eléctricas	- 20 a + 120
PVC (policloruro de vinilo)	Menores propiedades de esterilización Baja estabilidad ante temperaturas extremas Menor biocompatibilidad	40 a + 130
Poliuretano y Vinilos	Menor elasticidad Menor biocompatibilidad Presencia de plastificantes y toxinas Menor transparencia	- 40 a + 160
EPDM (monómero etileno-propileno-dieno)	Baja repelencia al agua Cambios significantes ante temperaturas extremas Menor resistencia a la deformación por compresión Menor resistencia a la intemperie Menor vida útil	- 30 a + 140

Tabla 1. Comparativa de comportamiento de otros materiales potencialmente sustitutos de la silicona. Fuente: Elaboración propia.

Los principales tipos de silicona [1] son:

- **Polidimetilsiloxanos:** usados principalmente para compuestos líquidos, de recubrimiento y de calafateado, se terminan con grupos hidroxilo y son vulcanizados con

siliconas o agentes de curado polifuncionales de bajo peso molecular que reaccionan con el polímero con grupos terminales a temperatura ambiente.

- **Polimetilvinilsiloxanos:** representan el tipo más común de siliconas. Contienen sobre un 0,2% de peso molecular de grupos vinilo y constituyen la base de la mayoría de compuestos de caucho para extrusión y moldeo. Se vulcanizan mediante calor con peróxidos orgánicos. Los productos resultantes tienen muy baja deformación permanente. Los polimetilvinilsiloxanos de baja viscosidad con grupos vinilo son usados como curado adicional para cauchos líquidos.
- **Polimetilfenilvinilsiloxanos:** Componentes de compuestos para productos usados a bajas temperaturas (por debajo de -90°C); los polímeros con gran contenido de grupos fenilo se usan para vulcanizados resistentes a las radiaciones. Igualmente, se usan para compuestos de productos resistentes a disolventes y combustibles para cohetes. También se emplean para la preparación de compuestos adhesivos y la producción de aislantes eléctricos autoadhesivos.

Los diferentes tipos de reacción de vulcanización de los cauchos de silicona están clasificados principalmente desde el punto de vista técnico acorde a la temperatura a la que se llevan a cabo: alta temperatura o temperatura ambiente.

- El mecanismo de vulcanización a alta temperatura (HTV: *high temperature vulcanization*) es en principio por adición radicalaria, basado en la formación de radicales libres a través de la descomposición de peróxidos orgánicos.
- La vulcanización a temperatura ambiente (RTV: *room temperature vulcanization*) se basa en la hidrólisis del entrecruzamiento de los componentes y posterior condensación con grupos terminales hidroxilo del polímero siloxano.

La silicona líquida inyectada está basada en vulcanización por adición de radicales (HTV):

Para el procesado del caucho de silicona se emplean varias fuentes de radicales libres para su vulcanización. El tipo y la cantidad de peróxido orgánico dependen de la composición del compuesto. La alta temperatura de vulcanización afecta a la tecnología de vulcanización y la construcción del equipo de curado.

La vulcanización debe llevarse a cabo en una cámara a presión sin aire para evitar que la presencia de oxígeno del aire pare el proceso de curado.

Debido a su carácter universal, el peróxido de bis 2,4-diclorobenzoilo (DCBP) es el agente vulcanizante más empleado. Disponible para moldeo por compresión y para vulcanización por proyección de aire caliente continuo.

Posteriormente, se completa la vulcanización a una temperatura próxima a los 60°C , produciendo una estructura más regular de la red de caucho. Con ello se mejora la resistencia a la tracción, alargamiento a rotura y elasticidad.

Estos tipos de cauchos de silicona líquida se pueden procesar mediante moldeo por inyección, extrusión o técnicas de recubrimiento de cable bajo condiciones energéticamente favorables.

Las propiedades características de este tipo de siliconas son las detalladas en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.:**

Propiedad	Compuestos vulcanizados por calor -Propiedades características-
Dureza Shore A	40 a 80
Tensión de rotura (MPa)	6 a 8,5
Alargamiento a la rotura (%)	150 a 350
Resistencia a la rotura (kN m ⁻¹)	10 a 15
Resistencia a bajas temperaturas (°C)	-40 a -60
Temperatura estable (°C)	180
Temperatura de descomposición(°C)	250

Tabla 1. Propiedades características de la silicona HTV. Fuente: Elaboración propia.

PROCESADO DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

El moldeo por inyección de silicona líquida tiene varias ventajas en la fabricación de piezas de silicona, destacándose la velocidad y la excelente terminación de los productos.

El moldeo por inyección de caucho de silicona líquida (LSR) [10] representa un proceso rentable para la producción de piezas de goma de alta calidad. Debido a las condiciones térmicas extremas en el molde y la muy baja viscosidad del material, es necesario un llenado subvolumétrico preciso de la cavidad, para evitar la formación de rebabas. El modelado de las propiedades de flujo, características de curado y el comportamiento pVT (presión-volumen-temperatura) crea las bases para una simulación unificada del proceso de moldeo por inyección. La aplicación de estos modelos en un software de simulación de procesos hace que sea posible calcular la fase de llenado considerando un llenado subvolumétrico y para simular el curso de la presión en la cavidad durante la fase de calentamiento.

Nakamura [11] presenta las correlaciones entre las propiedades de fluidez del caucho de silicona, que son el entrecruzamiento y su fluidez en un molde en espiral, y las propiedades físicas de este caucho fluido. El aumento de la presión del caucho moldeado por inyección se estudia con un sensor de presión en un molde en espiral y los resultados se relacionan con el proceso de entrecruzamiento.

Barbaroux [12] determina las interrelaciones entre las condiciones de procesado y las propiedades de un anillo de silicona moldeado por inyección, utilizando un diseño experimental. Las conclusiones de su estudio muestran que la densidad del anillo no depende de los parámetros estudiados, la temperatura del molde es un parámetro muy influyente, especialmente en relación con las siguientes características del material: ratio de inflamación, dureza y propiedades finales, pero el peso y el volumen no sólo se ven afectados con la temperatura, sino con la presión.

Las principales ventajas del moldeo por inyección de silicona son:

- Limpieza.
- Baja presión de inyección.
- Rápidos ciclos de producción.
- Proceso totalmente automático.

Técnicamente, el moldeo por inyección de líquido (LIM: *liquid injection molding*) se utiliza para dar forma a la silicona líquida inyectada (LSR), una mezcla de dos componentes con vulcanizado en caliente.

El uso de siliconas resulta interesante para aplicaciones que precisan un abanico de temperaturas amplio, una alta resistencia a la exposición, resistencia química o excelentes características fisiológicas.

La silicona de dos componentes con baja viscosidad y vulcanizado en caliente se suministra para su uso directo en una unidad mezcladora de baja presión y dosificadora. El material puede ser coloreado o aditivado en proporciones entre el 0,3% y el 4%. El material mezclado adicionalmente en el husillo se inyecta en el molde a una temperatura entre 170 °C y 240 °C.

Finalmente, para evitar quemaduras, problemas en superficie o de llenado, los moldes se evacúan antes de la inyección. Para una duración óptima del ciclo y tratar de minimizar desechos, se emplean sistemas de canal frío, lo cual facilita la automatización y ahorro de material. La extracción de los artículos inyectados, a menudo blandos e inestables, se lleva a cabo con aire, dispositivos de cepillado y robots de recogida de piezas.

A pesar de que se trata de un material interesante, tal y como se evidencia por el conjunto de propiedades descrito previamente, destaca la gran dificultad en el diseño y mecanizado de los moldes destinados a la inyección de silicona líquida, así como su procesado presenta una serie de dificultades técnicas que impiden su transformación en procesos y equipos convencionales. Por ello, las nuevas líneas de trabajo se centran en la búsqueda de nuevos materiales capaces de ofrecer propiedades finales similares a las siliconas líquidas, pero que se puedan transformar mediante procesos sencillos y con equipos/máquinas convencionales. Entre estos materiales destacar las posibilidades de los elastómeros termoplásticos de nuevo desarrollo.

CONCLUSIONES

Las siliconas son materiales de naturaleza polimérica cuya biocompatibilidad está formulada por completo con la FDA Biocompatibility Guidelines. Su fabricación está basada en vulcanización por adición de radicales (HTV) y gracias a su estructura química se logran resultados técnicos y estéticos especiales, difíciles de obtener con los productos tradicionales.

El moldeo por inyección de silicona líquida tiene varias ventajas en la fabricación de piezas de silicona, destacándose la velocidad y la excelente terminación de los productos, aunque destaca la gran dificultad en el diseño y mecanizado de los moldes, pues presenta una serie de dificultades técnicas que impiden su transformación en procesos y equipos convencionales.

Los elastómeros termoplásticos de nuevo desarrollo destacan entre las alternativas a las siliconas líquidas, pues con propiedades similares se pueden transformar mediante procesos sencillos y con equipos/máquinas convencionales.

REFERENCIAS

- [1] **FRANTA, I.**(1989). *Elastomers and Rubber Compounding Materials*. Elsevier,pág. 607.
- [2] **KOSFELD, R. AND M. HESS.**(1983). Physical and chemical characterization of silicone rubberS. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **36**(9): pág 750-754.
- [3] **CHAN-PARK, M.B., D.E. KATSOULIS, AND R.H. BANEY.**(2003). Characterization of a rigid silicone resin. *Polymer Composites*, **24**(1): pág 13-23.
- [4] **JIA, Y.X., ET AL.**(2004).Finite element simulation of mechanical property evolvment of silicone rubber in the hot vulcanizing process. *Polymer International*, **53**(1): pág 41-47.
- [5] **JIA, Y.X., ET AL.**(2003).Numerical simulation of moldable silicone rubber vulcanization process based on thermal coupling analysis. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **42**(5): pág 883-898.
- [6] **DIETRICH, W., L. HEINRICH, AND R. NEUMANN.** (1989).Manufacturing process and application of silicone resin solutionS. *Chemische Technik*. **41**(3): pág 127-129.
- [7] **GILL, J.S., U.R. MARWAH, AND B.M. MISRA.** (1993).Preparation and characterization of silicone membranes for supported liquid *MEMBRANE APPLICATIONS*. *Journal of Membrane Science*. **76**(2-3): pág 157-163.
- [8] **SMOCK, D.**(1998). New formulations, process technology propel silicone molding. *Modern Plastics*. **75**(4): pág 64-65.
- [9] **BATCH, G.L., C.W. MACOSKO, AND D.N. KEMP.**(1991). Reaction-kinetics and injection-molding of liquid silicone-rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, **64**(2): pág 218-233.
- [10]**HABERSTROH, E., W. MICHAELI, AND E. HENZE.**(2002). Simulation of the filling and curing phase in injection molding of liquid silicone rubber (LSR). *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. **21**(5): pág 461-471.
- [11]**NAKAMURA, T. AND M. YOSHINO.** (1991).*Cross-linking process of silicone-rubber at injection-molding*. *Kobunshi Ronbunshu*, **48**(11): pág 699-702.
- [12]**BARBAROUX, M., ET AL.** (1997). Determination of the inter-relationships between processing conditions and properties of an injection molded silicone ring using an experimental design. *International Polymer Processing*, **12**(2): pág 174-181.