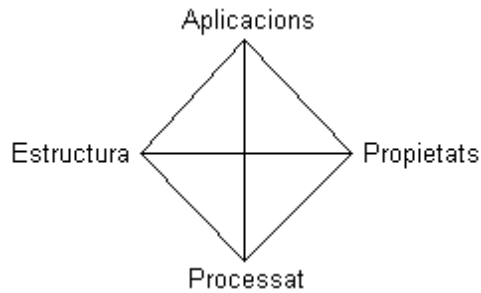


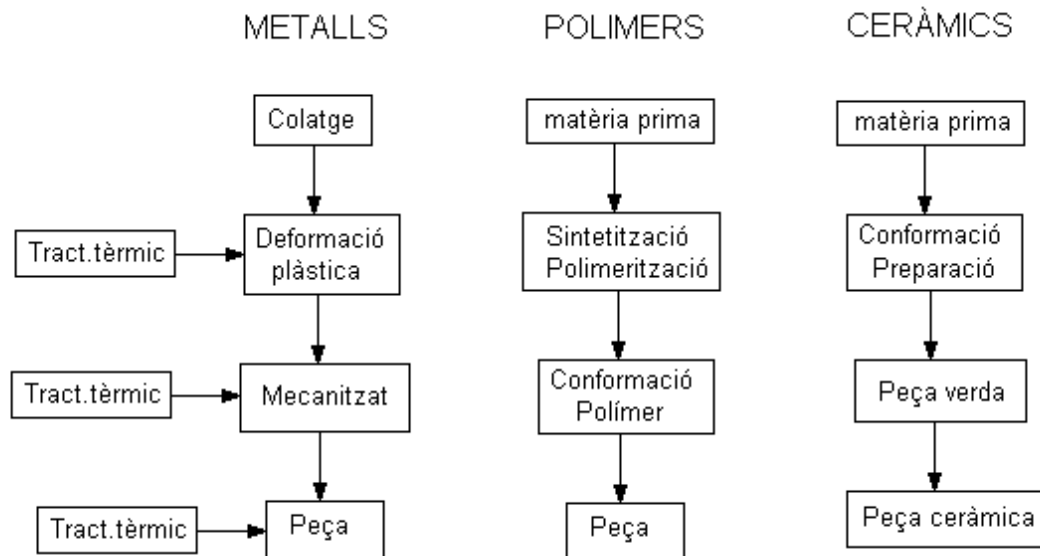
TEMA 1: INTRODUCCIÓ

Dins de la ciència de materials trobem aquestes 2 branques:

- Tecnologia de materials (processat Propietats Estructura)
- Aplicacions dels materials (aplicacions)



- Diferències entre el processat dels diferents tipus de materials:



Cal tenir en compte que el material ceràmic com a matèria prima no existeix. Cal tenir la peça ceràmica per poder dir que és una ceràmica.

- Situació en el context industrial

Polímers Cada vegada adquireixen més importància i se'n fan objectes de més qualitat, cada cop tenen més aplicacions

Polímers tècnics La tecnologia ha fet que puguem obtenir polímers especials que no presentin termofluència a temperatura ambient ($T_{\text{fusió}} > 300^{\circ}\text{C}$)

Ceràmiques Les seves aplicacions són molt diverses, extremadament dures, hi ha gran abundància de matèria prima (alúmina, silicats) i tenen $T_{\text{fusió}}$ alta. El seu principal inconvenient és la seva fragilitat i baixa tenacitat.

Composites Components ceràmics avançats que milloren la tenacitat i tenen molt bones propietats tèrmiques i elèctriques.

Cada cop els processos són més eficients.

TEMA 2: ESTRUCTURA DELS POLIMERS

- Els tipus d'enllaços químics

Covalents Enllaços molt forts entre àtoms d'electronegativitat semblant. En química orgànica parlem d'enllaços entre carbonis o carboni-silici

Enllaços de Van-der-Waals Enllaços febles que s'estableixen entre carbonis i hidrogens. Són deguts a l'electronegativitat diferents de 2 espècies químiques

Enllaços per pont d'hidrogen Enllaços molt febles que s'estableixen entre 2 molècules d'hidrogen.

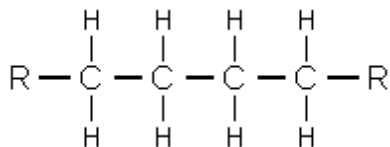
Segons el tipus d'enllaços que tinguin els polímers es classifiquen en:

- termoplàstics
- termoestables
- Elastòmers

Els tipus de plàstics

- termoestables
 - ◆ Característiques i estructura

La seva característica és que son cadenes polimèriques linials, sense encreuaments



El seu paràmetre és el pes molecular del termoplàstic (1 molècula=1 cadena)

N'hi ha de cadena curta i de cadena llarga

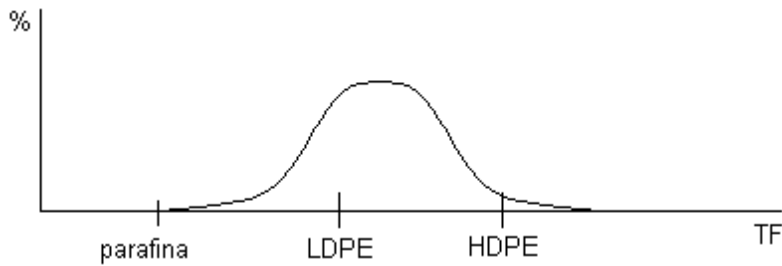
Els termoplàstics fonen quan les cadenes es desplacen relativament, o sigui, es venç l'enllaç feble de les forces de Van der Waals. Aquests plàstics es poden reciclar.

- ◆ Distribucions de propietats

En un mateix termoplàstic hi ha una distribució de mides (pesos moleculars) ja que no totes les cadenes tenen les mateixes característiques.

Com que les propietats depenen del pes molecular, en un termoplàstic també tenim distribucions de propietats.

ex: temperatura de fusió, distribució de T_{fusió} en un termoplàstic (polietilè)



LDPE Termoplàstic de baixa densitat (low density polyethylene)

HDPE Termoplàstic d'alta densitat (high density polyethylene)

Són termoplàstics el poliestirè (PS), el polietilè tereftarat (PET), el metacrilat, el policlorur de vinil (PVC) i els polietilens

- Els termoestables

Si passem d'una molècula linial a una xarxa en tres dimensions obtenim un termoestable.

Els termoestables són macromolècules de xarxa tridimensional. A diferència dels termoplàstics, aquests no fonen a l'escalfar-se sinó que es degraden (formen carbonilles i òxids) i es trenquen les cadenes orgàniques. Per això no són reciclables.

Són termoestables l'epoxi, el poliester, la baquelita.

- Els elastòmers

Són un entremig entre els 2 anteriors. Cadenes lineals molt llargues amb alguns encreuaments, hi ha enllaços covalents entre cadenes.

Depenent del nombre d'encreuaments són més o menys reciclables, de totes maneres, habitualment no es poden reciclar

S'obtenen a partir de la vulcanització d'una cadena llarga de polímer. Si la vulcanització és excessiva s'obtenen termoestables.

El grau de vulcanització determina el tipus de polímer

- Sense vulcanitzar termoplàstics
- vulcanitzat Elastòmer
- molt vulcanitzat Termoestable

Depenent del tipus d'aplicació utilitzarem els uns o els altres.

estudi dels termoplàstics

- Els estats d'agregació
- Estat cristal·lí

Una macromolècula empaquetada amb ordenació té una estructura cristal·lina.

l'ordenació implica millors propietats

- Estat amorf

Quan una cadena està completament desordenada es diu que és amorfa. El desordre implica porositat (forats) i males propietats mecàniques.

- Temperatures crítiques

En un polímer 100% cristal·lí la temperatura crítica és la temperatura de fusió

$T < T_F$ Polímer en estat sòlid

$T = T_F$ Polímer en estat sòlid cristal·lí (a T_F hi ha el canvi de fase)

$T > T_F$ Polímer fos (líquid)

per provocar el canvi de fase necessitem una energia per vèncer les interaccions entre cadenes (forces de Van der Waals). Quan més gran és una cadena més interaccions i menys definida la seva temperatura de fusió (més distribució de pesos moleculars)

En un polímer 100% amorf la temperatura crítica és la temperatura vítea

$T < T_G$ El polímer està en estat vítri. Es considera un canvi de fase de 2on ordre.

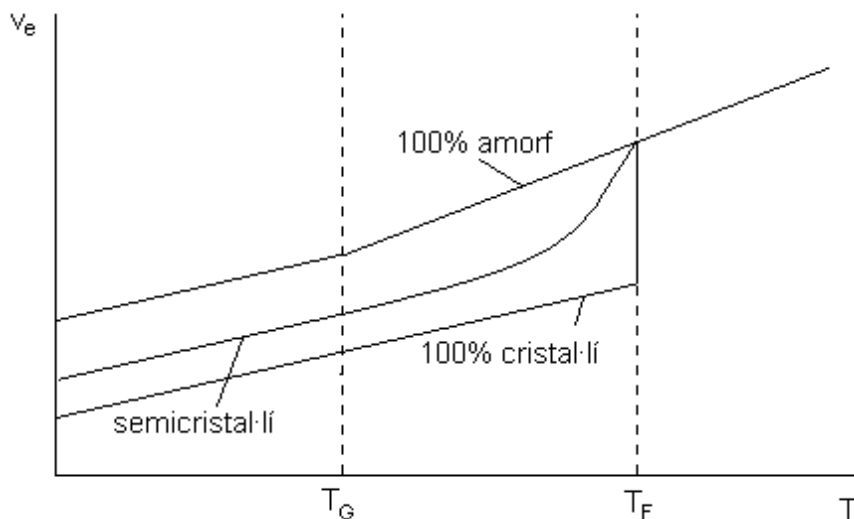
$T > T_G$ El polímer està en estat fos (amorf).

T_G (temperatura de transició vítea) ens determina la mobilitat de les cadenes polimèriques.

si $T < T_G$ No hi ha mobilitat de cadenes, comportament elàstic

si $T > T_G$ Hi ha mobilitat de cadenes, comportament visco – elàstic

- Gràfiques de volum específic VS temperatura

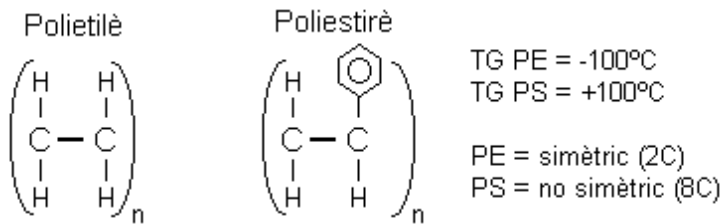


Aquest grafic ens mostra la relació entre la densitat ($V_{\text{específic}}$) i la T^a per un termoplàstic 100%, un 100% amorf i un semicristal·lí. A partir d'aquí és possible trobar la fracció cristal·lina d'un termoplàstic sabent el seu volum específic mig.

- Relació TG/TF

La relació entre temperatura vítreia i temperatura de fusió (en K) dóna una idea de la dificultat per moure les cadenes polimèriques respecte les altres. Termes energètics per vèncer els enllaços entre cadenes.

La temperatura de transició vítreia depèn de la simetria entre cadenes i del nombre d'àtoms de carboni de la cadena. Exemple:



A més àtoms de carboni per cadena i menys simetria, més elevada és TG

- Control de la fracció cristal·lina en el processat

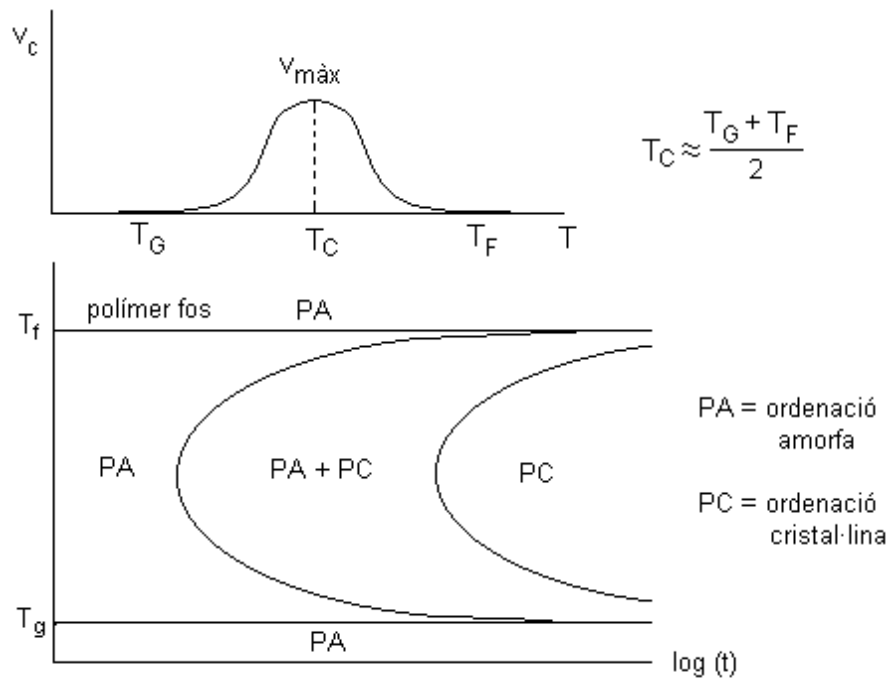
Depenent de l'ús que volguem fer del polímer ens interessarà que sigui més o menys cristal·lí (amorfe). La cristal·lització succeeix en 2 etapes:

- Nucleació Per iniciar la cristal·lització cal un subrefredament ($T < T_F$)
- Creixement Velocitat de cristal·lització del polímer

Hi ha una temperatura on la velocitat de cristal·lització és òptima, per optimitzar la cristal·lització interessa treballar a aquesta temperatura (TCC). Els límits són TG i TF

a TG no hi ha mobilitat de molècules i aquestes no poden cristal·litzar

a TF no podem cristal·litzar, la temperatura és massa elevada.



- Modes de control de la cristal·lització

- cicles de refredament i escalfament del plàstic

Per obtenir un polímer 100% amorf s'utilitza el temple:

$V_{crítica}$ = es el pendent de la recta tangent al nas de la corba de cristal·lització

La velocitat crítica depèn de:

- llargada de les cadenes (a més llargada de cadena, menys velocitat)
- mobilitat de les cadenes (a menys mobilitat, menys velocitat)
- presència d'àtoms pesants (com el clor, menys velocitat)

exemples $V_{crítiques}$: (PE = 5000 °C/s, PET = 10 °C/s, PVC = 0.01 °C/s)

- Deformació plàstica

l'estirament implica ordenació de cadenes, que s'alinen segons la direcció de la deformació.

La deformació plàstica s'utilitza en processos com les fibres de teixits, cordes d'escalada, xarxes de pescar, interessa obtenir fase cristal·lina.

- Agents nucleants

Un agent nucleant és una partícula sòlida que afavoreix la nucleació heterogènia del sòlid. Moltes vegades això és un efecte secundari i els agents s'introdueixen per altres motius (com els colorants o retardants de flama).

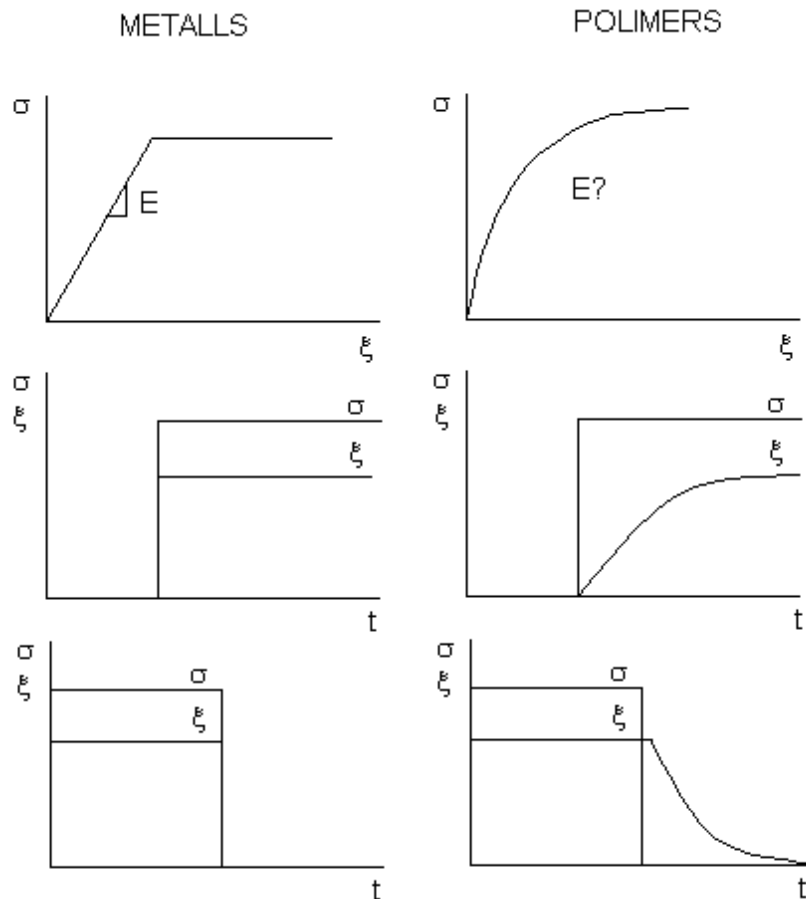
TEMA 3: EL DISSENY AMB POLÍMERS

Tipus de propietats a considerar en el disseny amb polímers

- propietats mecàniques (tenacitat, resistència, duresa)
- propietats òptiques (control del color, transparència, brillantor)
- propietats tèrmiques (conductivitat calor, difusivitat) Aïllants
- Permeabilitat dels gasos (envasos i alimentació)
- resistència química i a la corrosió
- comportament al foc
- Propietats elèctriques (conductivitat elèctrica, permeabilitat)

Les propietats mecàniques

Les lleis que segueixen són ben definides, no tenen comportaments imprevisibles

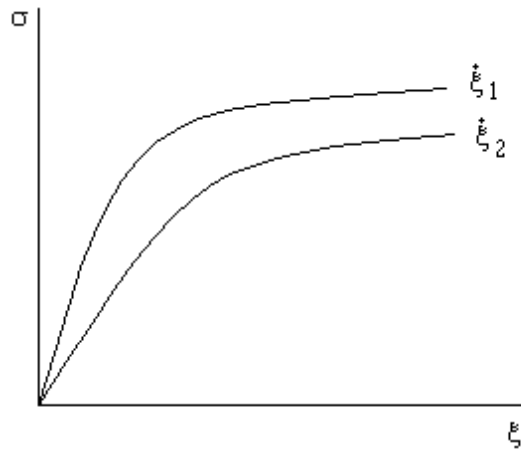


Aquí s'il·lustren les diferències entre comportament de metalls i polímers

- Els polímers, a diferència dels metalls, presenten termofluència a temperatura ambient, degut a la baixa temperatura de fusió
- Els polímers són cadenes o macromolècules amb empaquetament, en canvi els metalls són estructures cristal·lines formades per àtoms
- Caracterització del comportament visco-elàstic

comportament elàstic tendència a recuperar la deformació instantàniament

comportament viscós la deformació es recupera amb el temps



La part viscosa actua amb deformacions de baixa velocitat, ens depèn del temps.

El tipus de comportament del polímer depèn radicalment de la velocitat de deformació.

- Velocitat deformació petita: comportament viscos
- Velocitat deformació gran : comportament elàstic

- Assaig a fluència

En un assaig a fluència hi juga la component viscosa. Per diferents tensions obtenim la deformació. Per una tensió constant anem mesurant la deformació en un interval de temps.

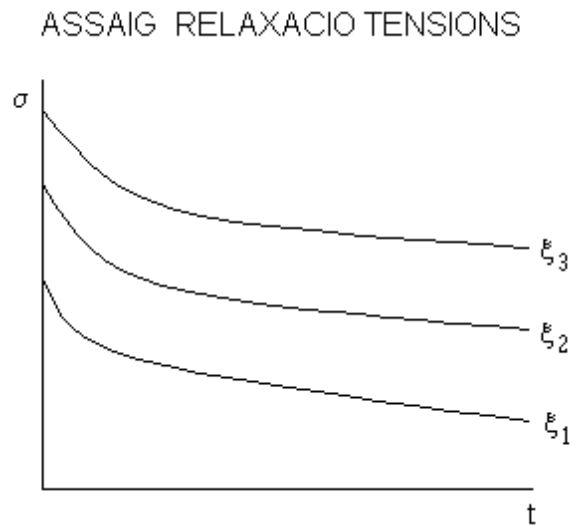
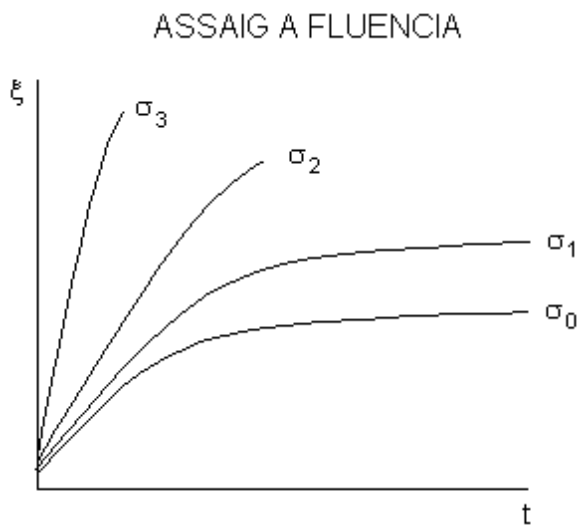
on $C(t,)$ és la compliança

Molt sovint la compliança ens depèn del temps, i evidentment, de la tensió aplicada

- Assaig de relaxació de tensions.

En un assaig de relaxació de tensions apliquem una tensió, arribem a una deformació. Llavors mantenim la deformació constant i anem mesurant la tensió que necessitem per fer-ho cada interval de temps.

on $E(t,)$ és el mòdul de relaxació de tensions.



En el disseny amb polímers cal tenir en compte l'asimetria següent:

En els metalls es compleix que:

- Principi de superposició de Boltzmann

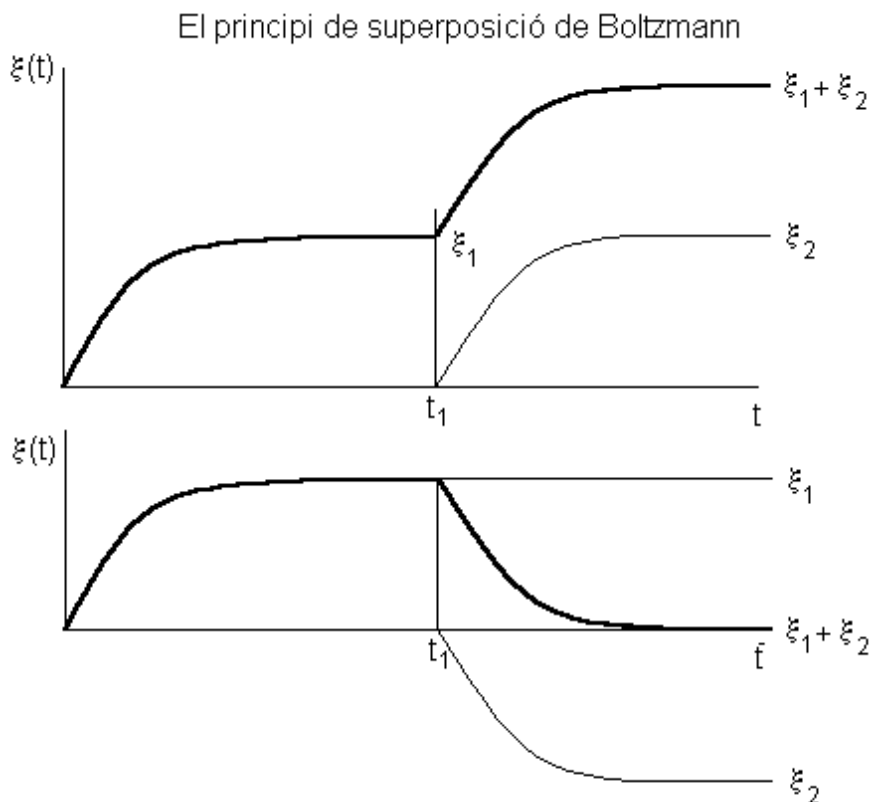
En els metalls sabem que si volem calcular l'efecte de 2 o més esforços sobre una peça els hem de tractar cadascun per separat i llavors aplicar el teorema de superposició. En els polímers es pot utilitzar el teorema de superposició si:

- El comportament del polímer es linial
- La velocitat de càrrega es suposa infinita
- la velocitat de deformació és suficientment alta com perquè la compliança no ens depengui de l'esforç (no hi ha comportament viscos)

Suposem 2 casos: el primer és carregar un polímer amb una tensió , i llavors a $t=t_1$ doblar la càrrega.

s'entén que $\Delta T = T - T_0$ (increment de tensió)

El segon és el de carregar un polímer i llavors descarregar-lo



La compliança té en compte el comportament viscos

- Els diagrames isocrons

Per a un càlcul aproximat de les deformacions s'utilitzen els diagrames isocrons.

Si vull saber la deformació a la càrrega a un temps (t_0).

En règim elàstic ! ?

En règim viscoelàstic , $t \neq t_0$? Us de diagrames isocros per $t=t_0$

Construcció d'un diagrama isocron:

A partir de les corbes obtingudes a un assaig de fluència, traça una línia a $t=t_0$.

Per $t=t_0$ grafio la càrrega () VS la deformació ()

A partir del diagrama isocron es pot determinar el pseudomòdul de Young. El la gràfica s'ha determinat el pseudomòdul de Young per la càrrega ().

El pseudomòdul de Young depèn del temps i de la càrrega.

- El pseudomòdul de Young

Habitualment el pseudomòdul de Young només és un valor orientatiu de la compliança perquè no té en compte el temps.

Per determinar propietats viscoelàstiques diagrames isocrons, assaigs

Una altra complicació és que les propietats mecàniques ens depenen del processat:

- El pseudomòdul depèn del grau de cristal·linitat del polímer
- El pseudomòdul depèn de l'orientació de les cadenes polimèriques
- El pseudomòdul depèn del tipus de tensions

Exemple:



Al aplicar tracció, estem ordenant les cadenes en la direcció paral·lela a la càrrega. En aquestes condicions el pseudomòdul de Young s'incrementa en la direcció paral·lela, per contra, en la direcció perpendicular el pseudomòdul és molt petit.

Les propietats òptiques

- Transparència

La transparència està intimament lligada amb la dispersió de llum, i amb el grau de cristal·linitat d'un polímer.

- Polímer 100% amorf

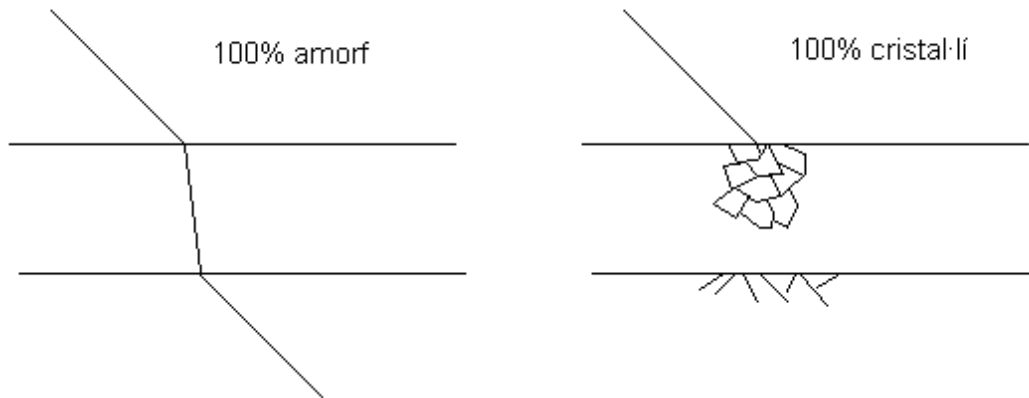
No hi ha barreres que obstaculitzin el pas de la llum pel polímer.

Equació de la refracció de la llum.

- Polímer 100% cristal·lí

No podem construir la imatge que teníem a l'altra costat del plàstic, pot ser que el plàstic sigui translúcid o opac, tot depèn de la gruixudària del plàstic.

Per quantificar aquest efecte s'utilitza el factor de transmissió directa:



- Factor de transmissió directa

Equació de la transmissió directa

F es defineix com el quocient entre llum no dispersada i la llum total incident

= Factor de dispersió. Depèn de la cristal·linitat i tipus de polímer

F_0 = Llum no reflexada a la superfície, per tant, susceptible de travessar el polímer

Aquest factor F_0 depèn de la rugositat superficial

Per a superfícies llises $F_0 \approx 1$

Per a superfícies rugoses $F_0 \ll 1$

El factor de dispersió té en compte el grau de cristal·linitat del polímer.

- grau de cristal·linitat

En plàstics semicristal·lins serà menor quan:

- els cristalls són molt petits (en l'espectre visible: $\lambda \approx 0,4 - 0,7 \mu\text{m}$)

En els cristalls de l'ordre de λ hi ha transmissió directa, no es desvia la llum

- Índex de refracció de la part amorfa i cristal·lina semblants

Si els índexs són semblants, el feix de llum incident no troba els cristalls com a obstacle i passa a través d'ells. Per tant, hi ha transmissió directa.

Un exemple de polímer cristal·lí i transparent és el polipropilè degut precisament a la igualtat entre índexs de refracció amorf/cristal·lí

- Inhomogeneïtats internes

En polímers com el porexpan, on hi ha bombolles, hi ha una dispersió important de llum. Altres inhomogeneïtats són les tensions internes, els pigments, els additius sòlids.

- Absorció de la llum i color

El color és una sensació (és inobjectivable). Perquè sentim el color cal que hi hagi una absorció de longituds d'ona de la llum.

Hi ha una zona de l'espectre de la llum que correspon al visible. Les seves longituds d'ona van entre els 400 Å i 800 Å . El color blanc s'entén com a una barreja de totes les longituds d'ona.

Per la determinació d'un color calen aquests 2 paràmetres:

- tonalitat: és la longitud d'ona de la llum predominant
- saturació: és la puresa, o diversitat de longituds d'ona que formen el color

El color depèn de la llum que m'arriba de l'objecte. Per exemple, si el color és vermell significa que, quan incideix un feix de llum blanca en el polímer, aquest m'absorbeix tot menys les longituds d'ona que determinen l'espectre vermell.

El color blanc és típic dels plàstics opacs/translúcids que absorbeixen tota la llum.

- Canvi de les propietats d'absorció de llum en els polímers

- tints

El tint és una substància que es dissol al plàstic, absorbeix una banda de longituds d'ona de la llum i deixa passar la resta.

El plàstic serà transparent o translúcid depenent de la fracció cristal·lina.

Ex: separador de llibretes Transparent amb tint

celofan Translúcid amb tint

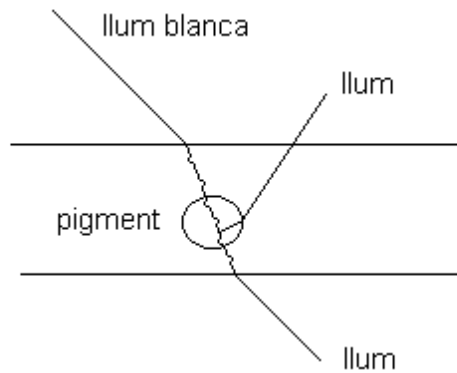
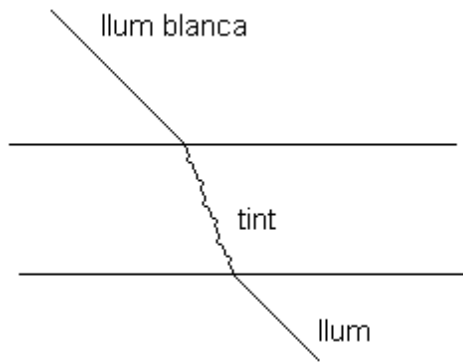
- pigments

Un pigment és un colorant que s'introdueix en forma de pols (partícules) que la seva finalitat és augmentar la dispersió de la llum. El plàstic esdevé més opac degut a l'efecte de la dispersió de la llum.

Ex d'ús de pigments: Tapes d'envasos de productes

Carcasses de telèfons mòbils

diferència entre tint i pigment:

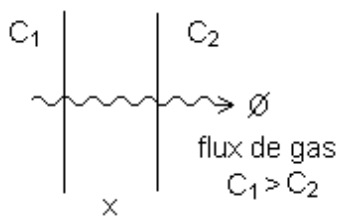


- Plàstics purs

La permeabilitat dels gasos

Es un dels paràmetres de més interès en l'ús dels plàstics. Molts envasos de refrescos, aliments i perfums estan fets amb polímers.

- Quantificació de la permeabilitat dels gasos



flux es defineix com a la massa de gas que travessa per unitat de superfície

definim: Permeabilitat dels gasos

La permeabilitat ens depèn de:

- material (estructura, mobilitat)
- tipus de gas (difusió)

La permeabilitat es pot posar com a producte de 2 factors:

$$P = D \cdot S$$

D Difusió del gas en el polímer

S Solubilitat del gas en el polímer

A més sabem que:

- La difusió depèn fortament de la temperatura
- La solubilitat depèn de la temperatura
- La difusió depèn de la mobilitat de les cadenes polimèriques
- La solubilitat depèn dels intersticis en el polímer (amorf)
- dependència de la permeabilitat amb l'estructura

- temperatura de transició vítre

Sabem que la temperatura de transició vítre (TG) és la frontera entre la mobilitat i no mobilitat de les cadenes.

Si $T < T_G$ La permeabilitat disminueix degut a la falta de mobilitat, que dificulta la difusió del gas en el polímer

Exemples: permeabilitat del metà en PHMA (metacrilat) i en PS (poliestiré)

en el PS la $T_G < T_{amb}$ (permeabilitat) i en el PHMA $T_G > T_{amb}$ (poca permeabilitat)

Per fer una botella de refresc utilitzaríem PHMA per la botella i PS pel tap.

- Grau de cristal·linitat

L'estructura cristal·lina afecta a la solubilitat del gas en el polímer. Sabem que la solubilitat es directament proporcional al nombre d'intersticis present a l'estructura

A més, quanta més fracció cristal·lina, més difícil és la difusió en el polímer, els cristalls són barreres per a la difusió.

Habitualment un polímer amorf és menys dens que un de cristal·lí, té més volum.

Per tant:

Polímer cristal·lí: + dens, – forats, – difusió, – solubilitat

Polímer amorf: – dens, + forats, + difusió, + solubilitat

exemple:

PE amorf = 0.92 g/cm³, Dif = 1 (arbitrari)

PE semicristal·lí = 0.95 g/cm³, Dif = 0.2

- Dependència amb la temperatura

De les lleis que regeixen la difusió sabem que:

essent Q_0 l'energia d'activació

La dependència del coeficient de difusió amb la temperatura és exponencial.

Les 2 temperatures crítiques són la de fusió i la de transició vítre, on hi ha associats canvis de fase (de 1er i 2on ordre), les variacions del coeficient de difusió són molt més importants.

- Dependència del polímer i gas

$P(\text{plàstic, gas}) = F \cdot G$ vàlid en molècules petites (CO₂, H₂, O₂, N₂)

F Es un factor que només depèn del polímer (és independent del gas)

G És un factor que només depèn del gas (és independent del polímer)

si volem calcular la solubilitat d'un gas en un polímer hem d'ajuntar els 2 factors

exemples orientatius:

Polímer F Gas G

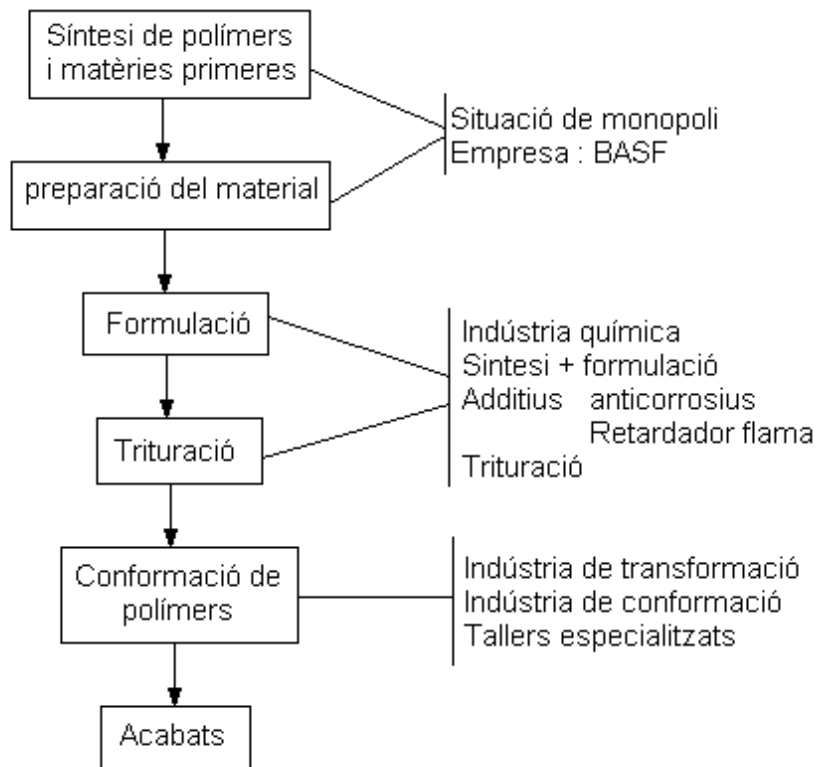
PET 0.2 N₂ 1.0

PVC 0.4 O₂ 3.8

PE(amorf) 0.11 CO₂ 24.2

TEMA 4: CONFORMACIO DE POLIMERS

Processos industrials lligats als polímers



La conformació ha de tenir en compte:

- Com el comportament del plàstic determina la tècnica de conformació
- Com el procés de conformació afecta les propietats del material

En polímers hem de parlar de 2 etapes de conformació

- Donar la forma
- Retenir la forma
- Els additius

Es mescla el polímer amb els additius de 2 formes diferents

- Fosa del polímer, extrusió i reducció de grandària (termoplàstics)
- Mescla mecànica, sintetització (termoestables)

Tipus d'additius que s'utilitzen més:

- Càrregues

Les càrregues són partícules sòlides per abaratir o millorar les propietats mecàniques dels polímers (rigidesa, tenacitat). Habitualment és pols de pedra o fibres de vidre.

exemples: ABS, és un elastòmer molt dur però poc tenaç i per donar-li tenacitat utilitzem el butadiè.

Fibres de vidre curtes s'utilitzen per donar resistència als polímers

- Plastificants

Un plastificant s'utilitza per disminuir la temperatura de transició vítre (TG) d'un polímer i així aprofitar les ventatges del comportament viscoelàstic per conformar.

els polímers de comportament elàstic solen ser molt durs i difícils de conformar, al afegir un plastificant els podem conformar ja que disminueix la seva rigidesa:

un exemple: conformació de PVC

- Additius anti – envelliment del polímer

La principal causa d'envelliment dels polímers és la oxidació. Un agent anti–envelliment evita que el polímer s'oxidi i n'allarga la vida. Un dels més utilitzats és la vitamina C.

- Retardants de flama

Quan un polímer es conforma, pot ser que degut a la fricció hi hagi un augment de temperatura localitzat i es trenquin enllaços forts entre carbonis. Això provoca deteriorament de l'estructura del polímer degut a despreniment de calor.

Un retardant de flama evita el cremament del plàstic disminuint la concentració d'oxigen i creant una atmosfera anaeròbica. S'utilitzen per garantir la seguretat.

- Colorants: pigments i tints
- Agents espumants

Un agent espumant serveix per crear bombolles en l'estructura del polímer.

Ex: Porexpan (poliestiré espumat). el PS es mescla amb l'agent espumant i es crea una reacció que desprèn bombolles, anàlogament pels matalassos d'espuma.

- Agents reticulants

Els agents reticulants s'utilitzen per crear encreuaments entre les cadenes del polímer, creant xarxes.

Exemple: termoestables aïllants de cobertes (augment de TG)

cautxú i altres elastòmers (es fa per poder vulcanitzar-los)

- Lubricants

Amb els lubricants aconseguim que la superfície del polímer presenti un baix coeficient de fricció. Tot additiu que altera la cristal·linitat altera les propietats mecàniques. Util per conformar millor els polímers.

La conformació de termoplàstics

La seva característica principal és que poden fondre's

- Termoplàstic 100% cristal·lí

3 estats: viscos, sòlid cristal·lí i viscoelàstic (gomós)

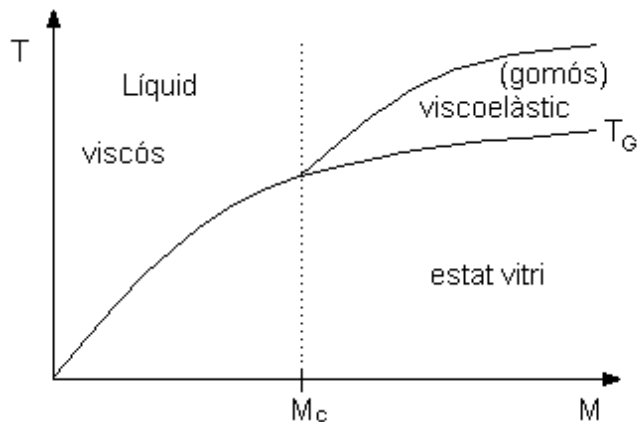
estat viscos Té les mateixes propietats que un líquid

estat gomós El material fon però quan es deforma torna al seu lloc

estat sòlid Es comporta com un sòlid cristal·lí

L'estat depèn de la massa molecular del termoplàstic

- Termoplàstic 100% amorf



En un diagrama de fases del termoplàstic semicristal·lí, per caracteritzar-lo, necessitem les 2 gràfiques, la de la part amorfa i la de la part cristal·lina.

El polímer real està fet per moltes cadenes de mides diferents, una distribució de pesos moleculars que determina que no totes les zones del polímer segueix el mateix tipus de diagrama de fases, per aquests casos s'agafa un pes molecular promig

en el diagrama no apareix la temperatura de degradació crítica o irreversible (T_d) que és la temperatura màxima a la que es pot escalfar el polímer sense que hi hagi degradació excessiva del termoplàstic. Aquesta temperatura decreix a mida que s'augmenta el pes molecular del termoplàstic

Els termoplàstics es conformen en 2 estats:

- en estat viscos (líquid)

ex: extrusió, injecció, moldeig

- en estat viscoelàstic o gomós (rubbery)

ex: termoconformació (en termoplàstics amorfs)

en aquest cal retenir la forma, si no refreda el polímer no se'm manté.

- tècniques especials de conformació de termoplàstics
- moldeig del monòmer

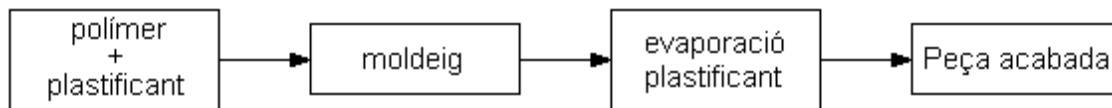
Es basa en vessar el monòmer i polimeritzar-lo. Es fa sobretot en la conformació d'objectes de metacrilat (PMMA)



El moldeig del monòmer es fa en plàstics que es degraden abans de fondre

- moldeig de suspensions (plastisols)

Es basa en mesclar el polímer amb una suspensió (habitualment plastificant), llavors es procedeix al moldeig, s'evapora el plastificant una vegada moldejat i llavors s'obté la peça acabada.



La conformació de termoestables i elastòmers

- termoestables

Un termoestable no es pot conformar degut a que es degrada, s'ha d'utilitzar la tècnica especial de moldeig del monòmer.



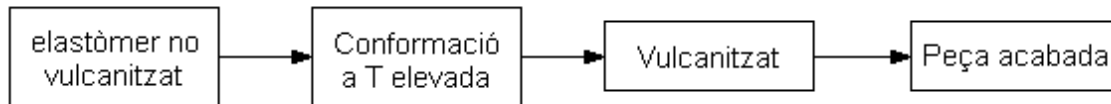
A vegades en la polimerització es reticula el polímer. Al tractar-se d'un termoestable no cal refredar perquè aquest mantingui la forma.

Amb termoestables com els epoxis es fa el que s'en diu una conformació per etapes que es basa en què la reticulació no es completa i llavors es fa una segona etapa de conformació

- Elastòmers

El punt crític en la conformació dels elastòmers és la vulcanització. L'etapa de vulcanització es fa un cop s'ha obtingut un termoplàstic de cadenes llargues. Abans de la vulcanització es sol conformar a temperatura

elevada.



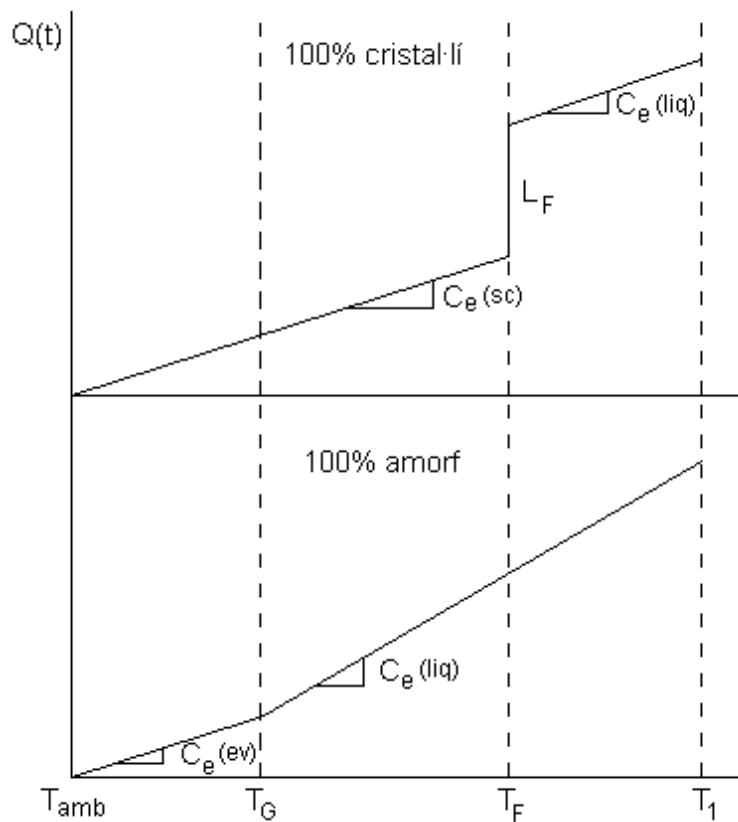
Després del vulcanitzat el polímer ja no es pot fondre degut als entrecreuaments entre cadenes, per tant, cal fer la vulcanització només si el polímer està perfectament conformat.

TEMA 5: FUSIÓ I SOLIDIFICACIÓ DE POLÍMERS

Hi ha diversos paràmetres que afecten a la solificació dels polímers, són:

- tensions internes en el polímer
- grau de cristal·linitat del polímer (amorf o cristal·lí)
- Propietats òptiques (opacitat / transparència)

Fusió i solidificació de termoplàstics



El calor necessari per escalfar un polímer 100% cristal·lí des de $T_{ambient}$ a T_1 és:

Essent L_F el calor latent de fusió.

El calor necessari per escalfar un polímer 100% amorf des de $T_{ambient}$ a T_1 és:

En cas que el polímer sigui semicristal·lí s'ha de considerar les 2 fraccions per separat i estudiarne el comportament independent de cada fase (simplificat)

Aquest és un càlcul simplificat no té en compte que:

- el calor específic depèn de la temperatura
- es suposa independentment el comportament de la fase amorfa i cristal·lina
- Simplificacions en el procés de càlcul del calor per fondre un termoplàstic

Hi ha fórmules simplificades que són

on C és el calor específic mig ponderat, es calcula:

i es pot fer una altra simplificació que és considerar el calor de fusió reduït:

La fórmula més simplificada és:

essent c el calor específic ponderat.

- Origen de l'energia per escalfar un plàstic

L'energia per escalfar un plàstic prové de:

- Aportació externa de calor
- Fricció amb la màquina de conformar (hi ha perill de sobrecalfament local amb el possible degradament del polímer)
- Fricció a l'estat fos (en l'estat fos les cadenes freguen entre elles)

El refredament dels termoplàstics

El que pretenem és donar la forma al polímer i llavors retenir-la.

Retenir la forma implica el refredament del termoplàstic. Ens cal predir el temps necessari perquè la peça mantingui la forma per tant el refredament és un paràmetre important.

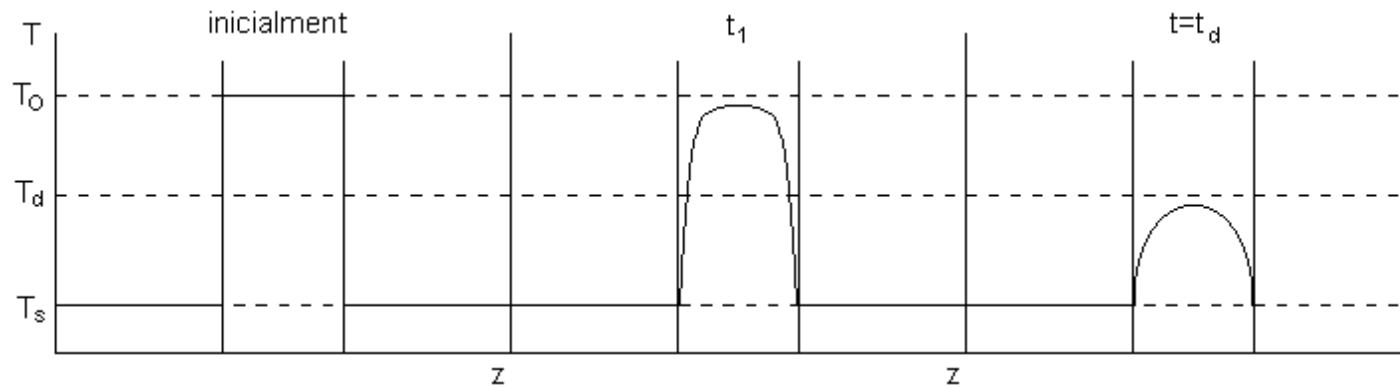
Paràmetres que intervenen en el refredament:

$T_0 = T^a$ de distorsió tèrmica, on el polímer ja no es deforma pel seu propi pes.

V_F = velocitat de refredament del polímer, ens depèn de:

- Superfície i geometria
- Conductivitat tèrmica del polímer
- Calor específic del polímer

El problema que se'n planteja és: quan de temps he de refredar??



Esquema de refredament d'un polímer, inicialment el medi està a una temperatura T_s i el polímer a una temperatura T_0 , al passar el temps les temperatures es van igualant fins que arriba el moment en què s'arriba a sota la temperatura de distorsió tèrmica en la part central del polímer, aquest és el temps mínim necessari per refredar el polímer.

t_d = temps necessari per refredar al polímer sota temperatura distorsió tèrmica.

- Càlcul intuïtiu del temps de refredament (t_d)

Variables: $2x$ = gruix de les parets

A = àrea superficial del polímer

El calor a dissipar és el següent:

I la velocitat de dissipació del calor és:

essent k la conductivitat tèrmica del polímer

sabem que: i d'aquí podem aïllar el temps de refredament

Només falta aïllar t_d :

- La primera part de l'equació són propietats del material: densitat, calor específic mig i conductivitat tèrmica
- La segona part de l'equació són propietats geomètriques: el gruix
- La tercera part de l'equació són les condicions del refredament

El paràmetre és la difusivitat tèrmica del material que és

Llavors establim la relació entre conductivitat i calor específic.

Veient la relació, si la conductivitat és alta no implica directament que el temps de refredament hagi de ser petit, pot ser que això no passi si el valor del calor específic del polímer és considerable.

Càlcul exacte del temps de refredament

L'aproximació anterior ja és bona però si volem determinar exactament el temps de refredament calen unes quantes consideracions:

Es defineix salt tèrmic com : Salt tèrmic

Es defineix coeficient de fourier com:

L'equació anterior, si passem el temps de refredament a baix queda:

o sigui:

En la definició de salt tèrmic queda implícit que $T_0 > T_d$, ja que quan arribem a T_d es considera que el polímer ja està refredat. Així els valors extrems que pot prendre són:

- Cas 1: tot el polímer a T_0

així el salt tèrmic T és 1

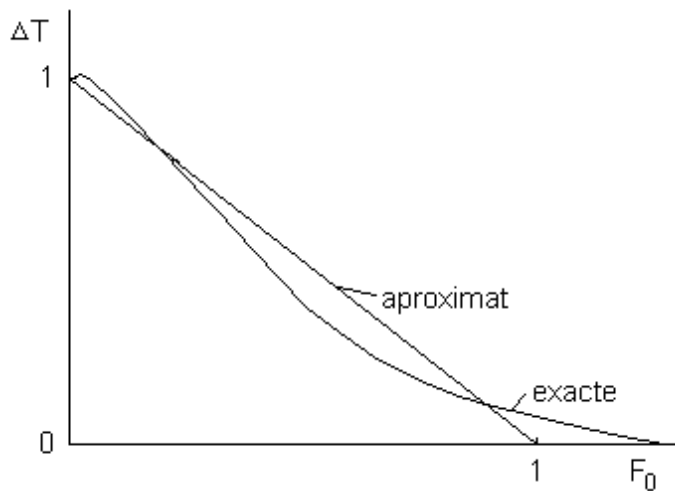
- Cas 2: tot el polímer a T_S

així el salt tèrmic T és 0

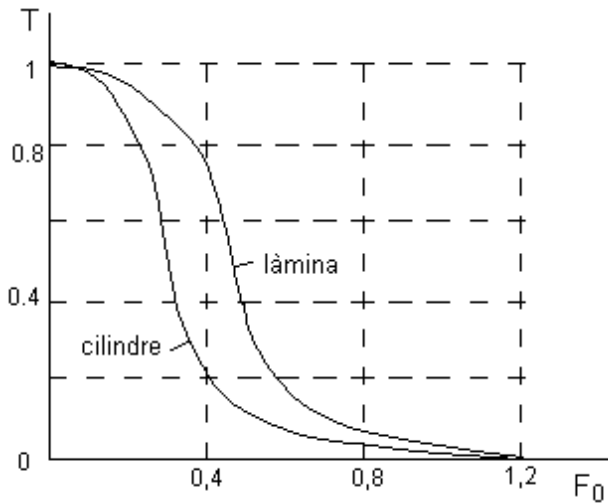
Així, el salt tèrmic ens informa del percentatge que queda per arribar a T_S .

El coeficient de fourier informa de la possibilitat de refredar-se del material, del temps que s'ha estat refredant.

- Comparació entre càlcul exacte i càlcul aproximat:



La funció $T(F_0)$ depèn de la geometria. Ex: làmina i cilindre



Un cilindre té més àrea per unitat de volum que una làmina, per tant, és normal que trigui menys a refredar-se que una làmina plana.

Per fer aquests càlculs cal seguir el següent procés:

- Determinar el salt tèrmic
- Obtenir el coeficient de fourier d'una gràfica com l'anterior
- A partir del coeficient de Fourier trobar el temps de refredament
- Saber que t_d és proporcional al quadrat del gruix

Caució La variable x fa referència a la meitat del gruix, no a tot el gruix.

TEMA 6: LA REOLOGIA DEL POLÍMER. VISCOSITAT

- Comparació de la viscositat de diferents substàncies:

Substància viscosa Viscositat

aigua a 20°C 10⁻³ MPa.s

Oli d'oliva 10⁻¹ MPa.s

Pintures 10⁻² – 10⁻¹ MPa.s (camp de les joguines)

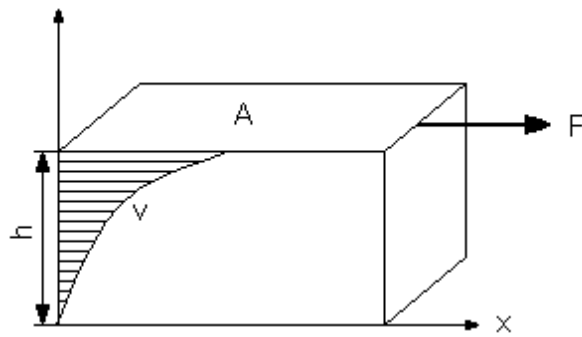
Plastisols PVC 1 a 3*10⁻¹ MPa.s

Xerops 10⁺² MPa.s

Polímers fosos 10⁺² – 10⁺⁶ MPa.s (viscositats elevades)

- viscositat a cizalla, a tracció, resposta elàstica

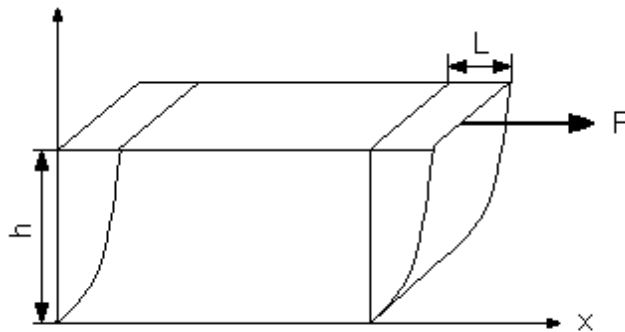
La viscositat és la resistència que oposa el fluid quan se li aplica un esforç per mantenir-lo en moviment.



essent la viscositat dinàmica en Pa.s

La viscositat cinemàtica és en unitats m^2/s

Una reinterpretació de la viscositat és la següent:



Quan jo aplico l'esforç tallant F, hi ha una deformació que és

Aquesta deformació, si la velocitat és petita, es pot relacionar l'increment de longitud com a una velocitat per unitat de temps. Obtenim:

a partir d'aquí es defineix el ritme de deformació a tallant com:

El ritme de deformació a tallant es relaciona amb l'expressió del tallant necessari per moure el fluid trobat en la primera interpretació de la viscositat:

passant l'àrea a l'altra costat obtenim que:

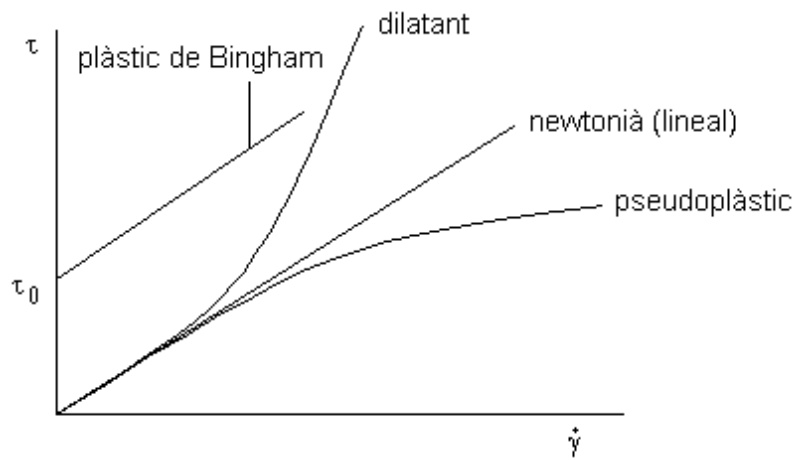
La viscositat és la relació entre el tallant i el ritme de deformació a tallant.

Deformació elàstica, plàstica i viscosa

Caracterització de la deformació viscosa i elàstica

La deformació viscosa és aquella que un cop tret l'esforç va disminuint a poc a poc amb el temps. Si hi ha ritme de deformació a tallant és aquella que queda romanent.

Hi ha 3 tipus de comportament segons la relació entre el tallant i el ritme de deformació a tallant, aquí hi ha la gràfica explicativa:



El comportament dilatant és aquell que quan augmentem el ritme de deformació de tallant, l'increment de tensió tallant és cada cop més gran.

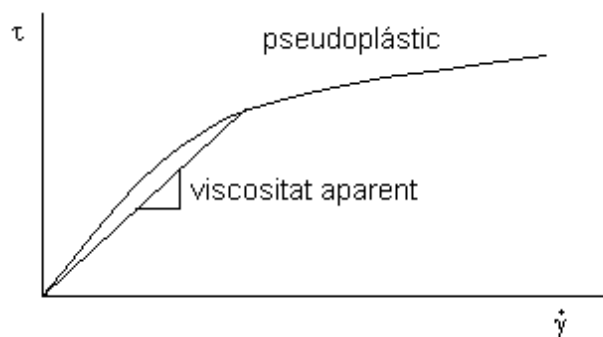
El comportament pseudoplàstic és l'invers del dilatant, quan augmentem el ritme de deformació, l'increment de tensió disminueix.

El comportament newtonià és la relació lineal entre les 2 magnituds.

Un plàstic de Bingham és aquell que per iniciar la deformació cal una tensió umbral.

- Definició de viscositat en fluids no lineals

Cal dir que els plàstics presenten tots comportament pseudoplàstic.



definició de la viscositat aparent, es funció de

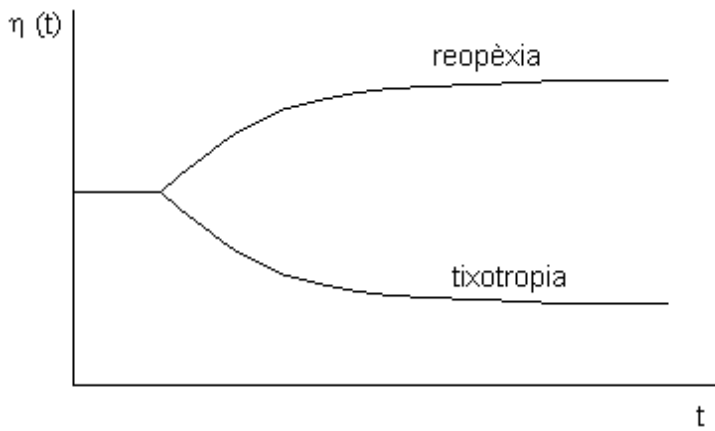
Per simplificar els càlculs es pot utilitzar l'expressió general que ens lliga la tensió amb el ritme de deformació a tallant utilitzant la viscositat aparent, com si el fluid fos newtonià enlloc de ser pseudoplàstic

- Dependència de la viscositat amb el temps

la viscositat també depèn del temps. Hi ha 2 comportaments que són

Reopèxia: la viscositat augmenta a mesura que passa el temps

Tixotropia: la viscositat disminueix a mesura que passa el temps

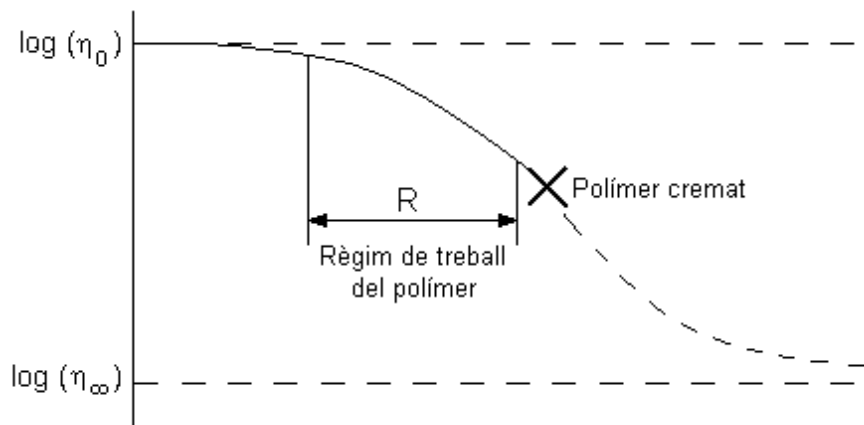


Així, en la viscositat aparent cal introduir-hi l'efecte de la dependència amb el temps.

Habitualment els polímers tenen comportament tixotròpic, això no exclou que algun polímer sigui reopèxic.

• Determinació de la viscositat en polímers tixotròpics

Cal tenir en compte que el ritme de deformació no pot passar d'un cert valor, si es deforma massa ràpidament el polímer se'ns crema degut a fricció interna. Per tant, no es pot trobar la viscositat a velocitats de deformació molt gran.



Aquesta gràfica és la representació de la viscositat en funció del ritme de deformació.

El valor ∞ no es pot obtenir perquè arriba un moment que la fricció interna cremaria el polímer, és el punt marcat amb una creu en la gràfica.

L'expressió general del ritme de deformació en funció és:

En el cas dels polímers $n < 0$ perquè tenen comportament pseudoplàstic.

Un increment de temperatura provoca una disminució de la viscositat. Les gràfiques obtingudes són per a diferents temperatures.

Origen microscòpic de la viscositat dels polímers

Alguns dels aspectes microscòpics que influeixen més en la viscositat dels polímers:

- Enllaços secundaris entre cadenes
- Tèndencia de les cadenes a cabdellar-se

A mesura que augmentem la velocitat, les cadenes s'orienten cada vegada més en la direcció de l'esforç. Això és dona per ritmes de deformació petits.

Degut a la tixotropia, la orientació de les cadenes no és instantània, sinó que es requereix un cert temps.

- Volum lliure entre cadenes (grau de cristal·linitat i temperatura)
 - Dependència de la viscositat amb la temperatura

Té a veure amb el concepte de volum lliure entre cadenes ja que amb la dilatació l'espai lliure entre cadenes augmenta.

Un factor molt important és el rang de temperatures ($T-T_G$)

L'equació que ens lliga la viscositat amb la temperatura és:

Sempre és la viscositat a la temperatura actual respecte a la de transició vítea.

Les constants C_1 i C_2 depenen poc del tipus de polímer i valen, aproximadament, 17.4 i 51.6 respectivament.

- Dependència de la viscositat amb l'estructura de les cadenes

El pes molecular del polímer és un paràmetre important. Habitualment quan més pes molecular, més viscositat degut a la presència de més enllaços secundaris.

L'equació que ens lliga la viscositat i el pes molecular és:

per a les molècules amb $M < M_{crítica}$

per a les molècules amb $M > M_{crítica}$

B i B' són constants.

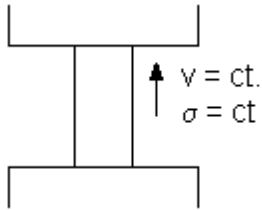
A més, la massa crítica és un paràmetre que depen del tipus de polímer. Per exemple, pel Poliestiré $M_C = 3800$, pel polietilè $M_C = 4000$

A més, sabent que un polímer té una distribució de pesos moleculars, és evident que també tindrà una distribució de viscositats depenent dels pesos moleculars de les cadenes que el formen, les ramificacions augmenten la viscositat.

La viscositat a tracció

L'elevada consistència d'un polímer fa possible la viscositat a tracció. Aquesta es presenta en els processos com ara:

- Bufat d'un polímer
- Obtenció de làmines de polímer per fer bosses



En aquest assaig a tracció sabem que:

En l'assaig a tracció del polímer cal tenir en compte el fenomen de la reducció de la secció deguda a l'estricció.

Al factor η se l'anomena viscositat a tracció o viscositat de Trouton

Per un fluid Newtonià es compleix que:

O sigui, la viscositat de Trouton és 3 cops la viscositat a tallant

- Tipus de comportament de la viscositat a tracció

Un plàstic de Trouton és aquell que té la viscositat a tracció constant.

En el cas de rigidització per tracció (B), a l'augmentar el ritme de deformació a tracció, la viscositat es fa més gran. És el cas de les poliolefines lineals

En l'últim cas, el de suavització per tracció, és l'oposat al B i la viscositat quan augmenten el ritme de deformació disminueix, cas de LDPE no lineal.

Resistència del polímer fos

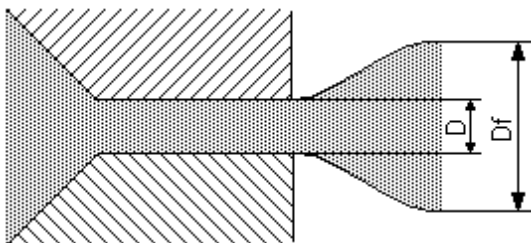
La limitació que tenim és la velocitat de deformació. Deformar molt de pressa és degradar el polímer,quina és la tensió màxima que puc aplicar?

Podem aplicar una deformació tan gran com vulguem, el mecanisme de fractura esdevé segons el ritme de deformació. El valor corresponent de σ és la resistència.

Aquesta tensió última té un interès tecnològic i s'anomena melt strength

Resposta elàstica en polímers fosos

- Descripció del comportament elàstic



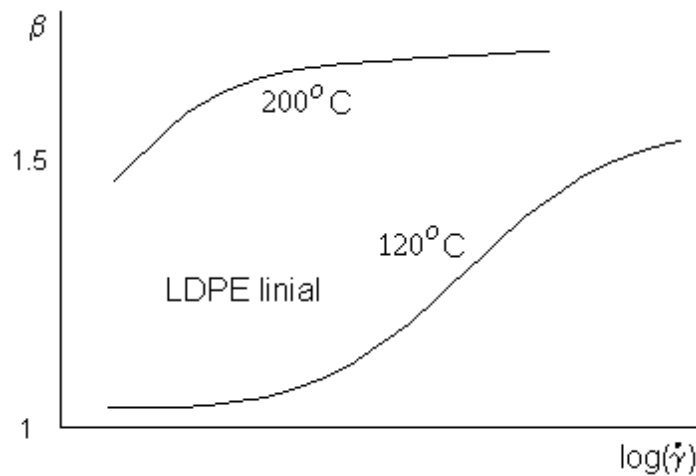
En aquesta extrusora, al sortir del dau d'extrusió, el polímer presenta una expansió degut al seu comportament pseudoplàstic.

Al quocient de diàmetres l'anomenem factor d'inflament

El factor d'inflament té els següents valors

- Fluid Newtonià: $\beta = 0.87$ Al extruir-se perden un 13% del diàmetre
- Fluid Pseudoplàstic: $1 < \beta < 3$
- Factors que influeixen el factor d'inflament (β)
- Cabdellament de les cadenes

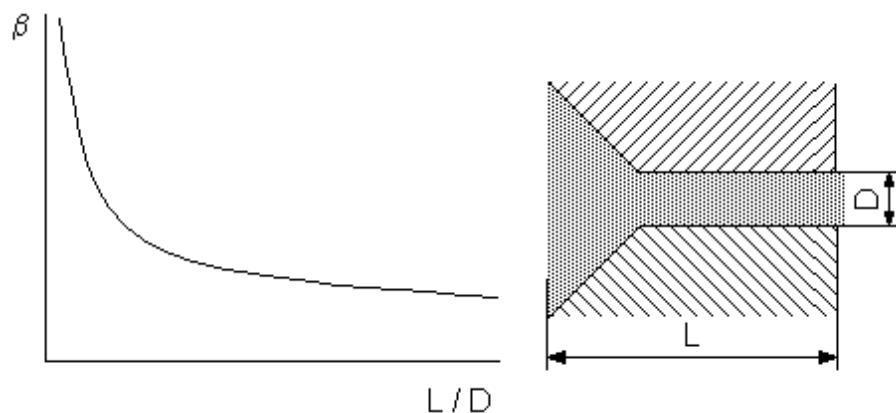
El comportament pseudoplàstic implica un cabdellament de les cadenes. Quan la peça surt del dau d'extrusió, les cadenes que s'havien alineat es cabdellen. El factor d'inflament depèn de la velocitat d'extrusió.



Es pot veure que el cabdellament també depèn de la temperatura. Com ja sabem, la temperatura provoca una disminució de la viscositat, un augment del factor d'inflament.

- Relació llargada/diàmetre de l'extrusora

D'altra banda, el factor d'inflament també depèn de la relació L/D de l'extrusora



Quanta més L , més acomodament de les cadenes i més difícil que aquestes es cabdellin quan surten del dau d'extrusió.

La memòria dels polímers

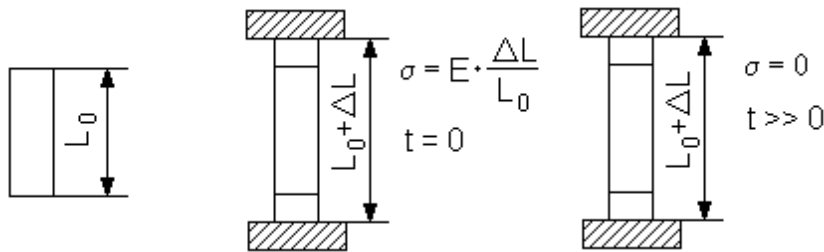
A l'analitzar l'energia lliure dels polímers, es veu que l'estat més estable és quan tenen les cadenes cabdellades. L'agitació tèrmica ens provoca el cabdellament

Quan jo aplico un esforç a un polímer, al retirar l'esforç, l'agitació tèrmica hem porta a l'estat inicial, amb un cert temps.

La memòria dels polímers és més accentuada quan més a prop estiguem de la temperatura de fusió.

- temps de relaxació de tensions

Quin és el temps de relaxació de tensions?



En la relaxació de tensions intervé la part elàstica i la part viscosa.

Si deixem passar el temps, les cadenes es cabdellen i augmenta la component viscosa en detriment de l'elàstica.

Formulació:

Si derivem aquesta expressió obtenim:

Es substitueix l'expressió

també sabem que :

Els paràmetres que influeixen són:

- Viscositat de Trouton (η). Quan més alta, menys relaxació de tensions
- Mòdul Elàstic (E) Quan més alt, més relaxació de tensions

TEMA 7: LA FLUÈNCIA DELS POLÍMERS

CONDUCTES DE GEOMETRIA SIMPLE

- Règim laminar i règim turbulent (nº de Reynolds)

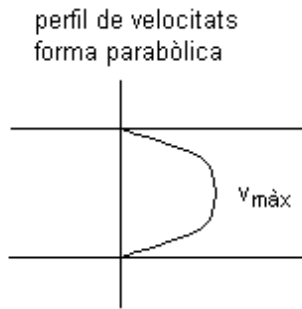
Depèn de la velocitat mitjana del fluid (v)

Règim turbulent

en els polímers habitualment la densitat és baixa i la viscositat alta.

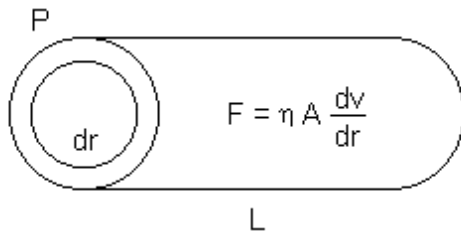
Els polímers flueixen en règim laminar

- Fluència en un tub capil·lar
- per un fluid de tipus newtonià



El moviment del fluid és provocat per la diferència de pressions:

La força motriu del moviment de circulació del fluid és



Igualant aquestes 2 expressions obtenim:

Si derivem veurem perquè el perfil és parabòlic.

- Sumant la contribució de cada diferencial (integrant) trobem el cabal

Cabal de polímer

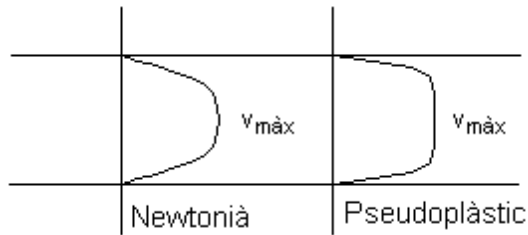
- Velocitat mitjana

Això no és vàlid pels polímers, que, com sabem, tenen comportament pseudoplàstic.

() La viscositat ens depèn dels gradients de viscositat. En cada anella de fluid en el tub tindrà una viscositat diferent. Com que el gradient de velocitat varia amb la distància al centre del tub, la viscositat també tindrà variació segons la distància.

El factor dv/dr per $r=0$, és una constant i la seva derivada és 0.

El factor d'increment de pressió per unitat de longitud és més gran prop de les parets, per tant, la viscositat és més baixa prop de les parets que no pas al centre.

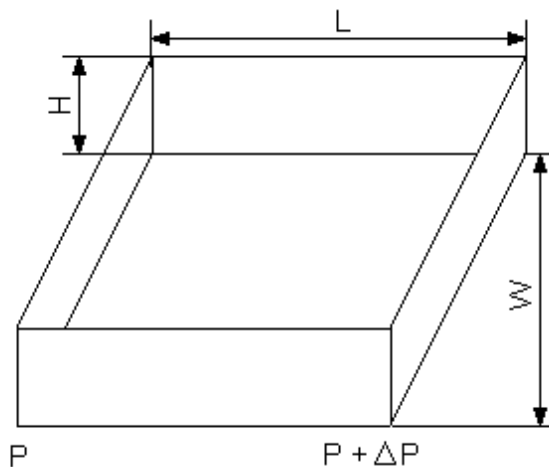


Es pot veure que el gradient de velocitats per un pseudoplàstic és sensiblement pla, per això es diu que un polímer avança en bloc. Es com si les parets estiguessin molt lubricades i el polímer avança molt compacte.

- Fluència dins un tub laminar

Hipòtesis de partida:

- el fluid és de tipus newtonià
- Negligim la fricció entre fluid i les parets laterals



S'obté un perfil parabòlic amb la següent expressió:

- Potència dissipada degut a la viscositat

La fricció entre cadenes polimèriques provoca escalfament.

Per unitat de volum i de temps:

- Com s'escalfarà un tub capil·lar?

Si d/dt és alt prop de les parets s'escalfarà més prop de les parets

Si aquesta calor es dissipa a través del tub, pot ser que la temperatura es rebaixi i això fa que el perfil de temperatura sigui com:

Quan més bona conductivitat tèrmica tingui el material, el perfil de temperatures més s'assemblarà a un perfil parabòlic, com aquest cas.

- Avaluació de l'escalfament del plàstic que flueix per un capil·lar

Avaluarem els casos extrems:

- Cas adiabàtic, sense intercanvi de calor, tot el calor és per escalfar el polímer.

La quantitat de fluid que circula per unitat de temps és:

El factor de la viscositat està inclòs en el terme velocitat mitjana.

L'increment de temperatura és:

- En condicions adiabàtiques, si el fluid està a una temperatura T_0 al principi, quan surti del tram L la temperatura final serà $T_0 + \Delta T$
- Cas isoterm, la conducció de calor és ràpida, de manera que el perfil de temperatures no canvia mentre el fluid avança pel capil·lar

Calor dissipat per fregament = calor transmès per conducció a les parets del tub

El calor generat és:

El calor transmès al tub és:

Fent la igualació de $Q_{\text{generat}} = Q_{\text{transmès}}$:

La temperatura té una variació vertical (o sigui al llarg de r) i no horitzontal al llarg de L , com en el cas adiabàtic.

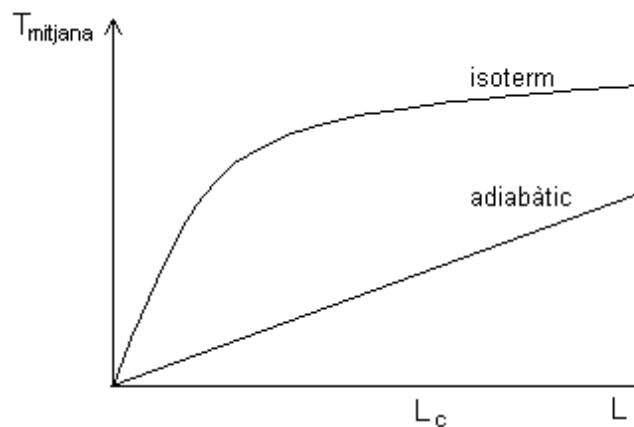
- En condicions isotermes, si el fluid està a una temperatura T_0 al principi, quan

surti del tram L la temperatura final serà T_0 , la variació és vertical

Què hi fa el terme L a l'equació?? Misteri

T es refereix al polímer i T_0 és la temperatura de l'ambient (paret)

- Intercanvi calorífic i nombre de Cameron



L_c és la longitud crítica, per longituds petites es tendeix al cas adiabàtic (sense conductivitat) i a longituds grans es tendeix al cas isoterm (amb conductivitat)

- Com discernim si estem en règim adiabàtic o isoterm?

A partir d'aquesta relació es defineix el nombre de Cameron.

on α és la difusivitat del medi.

Si $Ca \ll 1$ és règim adiabàtic

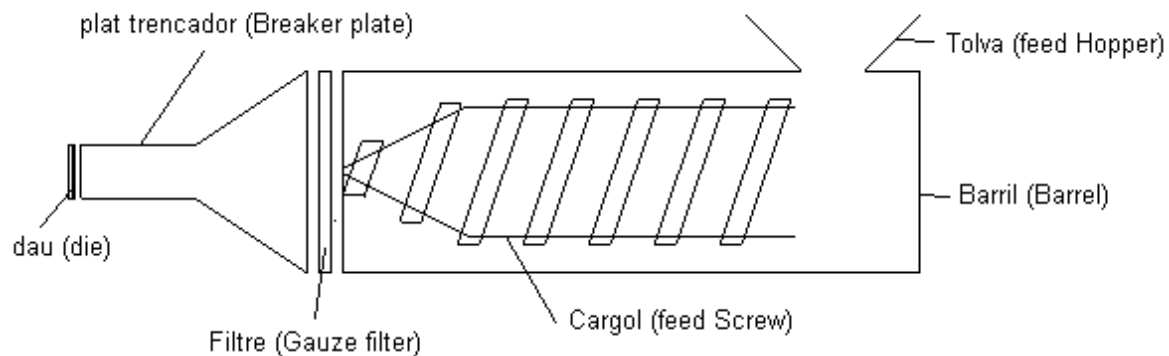
Si $Ca \gg 1$ és règim turbulent

per valors prop de la unitat, es considera un règim transitori entre els 2.

TEMA 8: EXTRUSIÓ DE POLÍMERS

És molt important conèixer l'extrusió ja que la majoria dels objectes amb materials polimèrics són conformats d'aquesta manera. La segona forma de conformació més utilitzada és la injecció.

Descripció d'una extrusora



Tolva: lloc on s'introdueix el polímer en forma de granza (plàstic triturat en forma de boletes o flocs)

Cargol d'alimentació: És la zona d'alimentació on arriba la granza sòlida. Fa les funcions de transport en la direcció de l'eix, dosificar i homogeneïtzar el polímer i finalment fondre'l abans que arribi al filtre.

Gauze Filter: És un filtre de partícules que reté les partícules sòlides que no s'han fos en el cargol.

Plat trencador: Serveix per trencar la memòria de forma del polímer deguda a l'avenç helicoidal del cargol

Dau: És on hi ha el perfil que ha d'adoptar el nostre polímer. Es poden fabricar làmines i planxes (depenent del gruix)

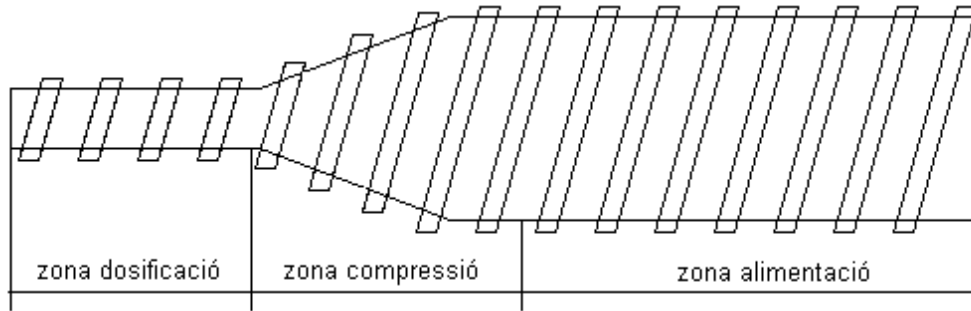
Aplicacions

- Fabricació de planxes i làmines de polímer
- Fabricació de botelles (preformes pel posterior bufat)
- Co - extrusió (fabricar amb 2 polímers diferents)
- Etapa inicial pel trefilat (fabricació de cables elèctrics polimèrics)

Descripció del cargol d'alimentació

En el cargol s'hi poden distingir 3 zones:

- Zona d'alimentació: Que és on arriba la granza sòlida que prové de la tolba
- Zona de compressió: On la granza es comprimeix per treu l'aire i deguda al treball mecànic que sofreix, es fon
- Zona de dosificació: On s'homogeneïtza el plàstic, definida la pressió d'extrusió abans d'atacar el dau



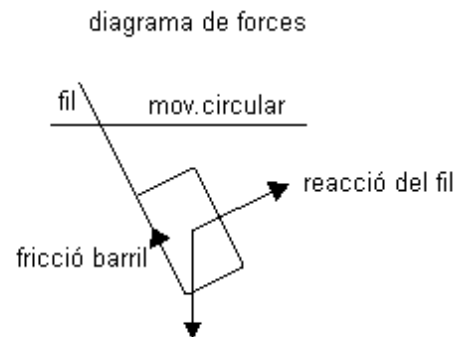
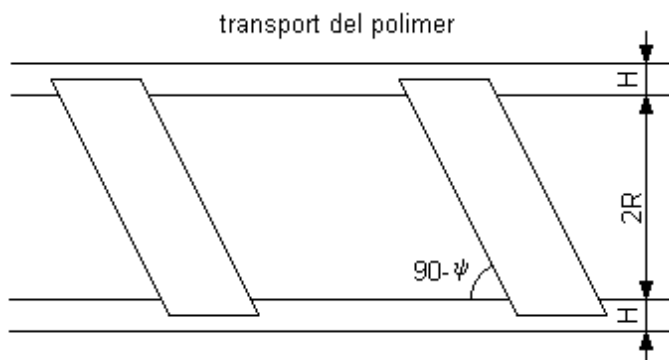
El tipus de polímer a tractar ens determina la forma del cargol.

La zona de compressió ens depèn de la temperatura de fusió del plàstic.

Hi ha extrusores amb cargols contra-rotatots

Anàlisi del cabal d'una extrusora

- El transport de la granza (sòlida)



Els paràmetres importants:

H = fondària del canal

$2R$ = diàmetre del cargol d'alimentació

ψ = angle del fil respecte la perpendicular de l'eix del cargol

v = velocitat del flux axial en el cargol

El pas es calcula com:

En el diagrama de forces es pot apreciar que si no hi ha fricció amb el barril, la grana no avança. Ens interessa la fricció en el sentit circular per evitar la rotació, per incrementar la fricció el que es fa habitualment es estriar els barrils en la direcció de l'eix.

A partir del diagrama de forces:

Es necessita la fricció per poder donar avanç

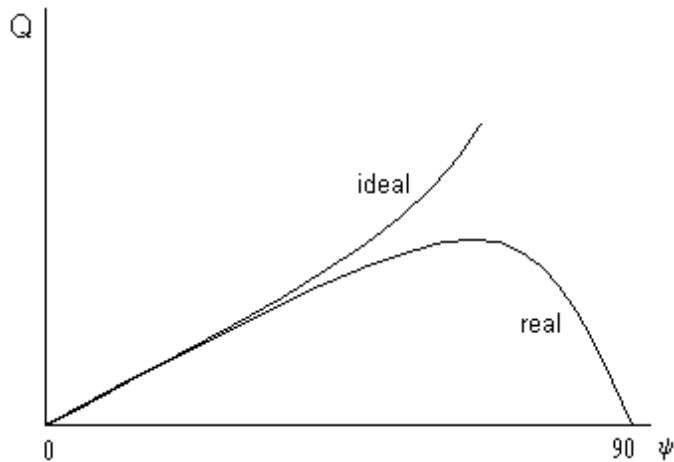
Avanç de la grana

Volum d'avanç

Cabal de polímer màxim

Cabal de polímer màxim

Si fem la representació gràfica del cabal en funció de l'angle obtenim:



quan l'angle és 0°, no hi ha transport de polímer (no axial)

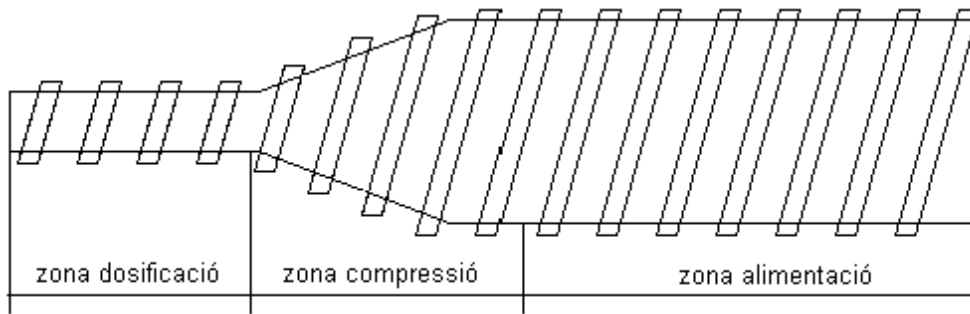
quan l'angle és 90°, si fos ideal el cabal seria infinit. Però per a angles grans la component de fricció és també molt gran i s'arriba a un angle crític on la grana, enlloc de desplaçar-se, gira.

Normalment s'utilitza l'angle de 17.66°, que és el pas universal (no l'òptim)

Transport del polímer fos

2 tipus de flux intervenen en el transport del polímer:

- flux d'arrossegament
- flux de pressió



A la zona de compressió és el lloc crític. La reducció de secció fa que hi hagi pressions diferents que tendeixen a fer recular el polímer.

2 vies de recula del polímer:

- Pel canal del cargol deguda a pressió
- Per l'espai entre el fil i el cilindre (flux de fuga)

El flux de fuga s'evita amb un bon disseny del cargol

Mecanisme de recula del polímer:

Cal distingir el flux d'arrossegament al flux de pressió:

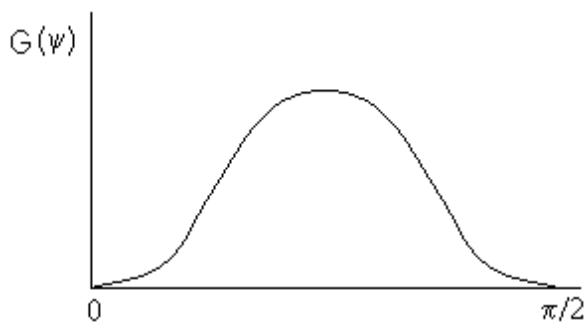
Essent:

L Longitud del cargol

P Variació de pressió entre 2 punts considerats

Viscositat del polímer

$G(\psi)$ Funció que relaciona el flux amb l'angle, té la següent gràfica:



- Càlcul del càbal

Per determinar el flux a la sortida de l'extrusora utilitzem la fórmula anterior.

A partir de la transformació de la fórmula els paràmetres són:

N Velocitat de gir

P Pressió o increment de pressió

Viscositat del polímer. Aquesta viscositat ajuda a passar pel plat trencador

Característiques de l'extrussora

Característiques de l'extrussora

El paràmetre de la viscositat ens depèn de:

- El tipus de polímer
- La temperatura (Referida a TG)

Per poder calcular el cabal cal una segona relació que és la que hi ha entre la pressió del dau i el cabal de sortida de l'extrussora. Aquesta relació és:

El paràmetre K és una constant que depèn de:

- Tipus de plat trencador de l'extrussora
- Tipus de dau i geometria d'aquest dau (pèrdua de càrrega)
- del sedàs (gauze filter)

Rectes de Maniobra en la determinació del cabal d'una extrussora

Consideracions prèvies:

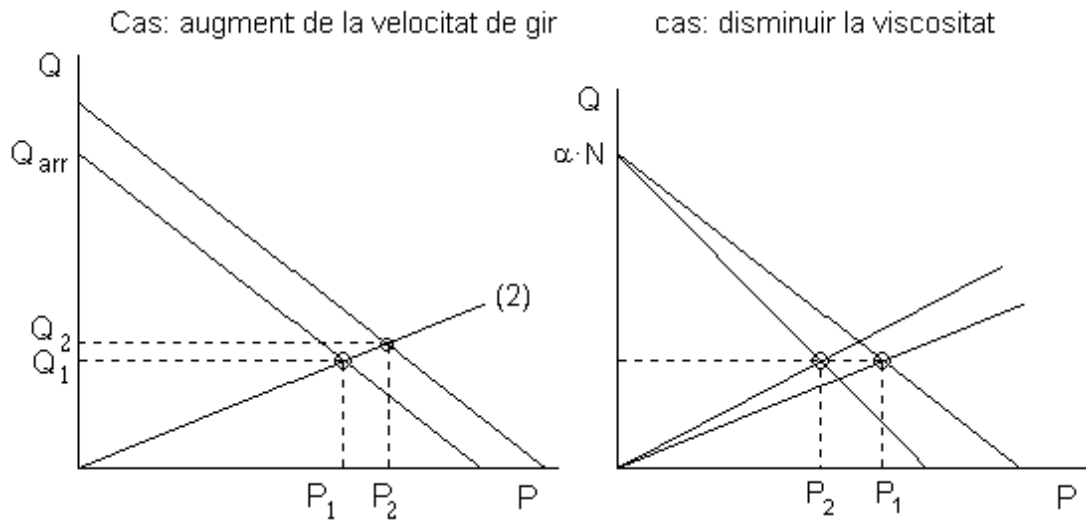
- La viscositat és fixa en el dau, al gauze filter i al plat trencador
- No hi ha variació de velocitat de gir en el barril
- La viscositat no varia en el canal de pas de la granza

Els paràmetres que poden variar són:

- La geometria del producte a fabricar
- La temperatura
- El tipus de dau, filtre i plat trencador
- Determinació del punt de treball
- Exemples: Augment de la velocitat de gir

Mantenim el dau igual, al augmentar n , ens augmenta el Q_{arr} . Tracem una paralela a la recta (1) i obtindrem el nou punt de treball

Un altre exemple seria canviar el polímer. Augmentar la viscositat del polímer, en aquest cas, els pendents de les 2 rectes ens canviarien, el cabal es manté.



La fusió del plàstic en l'extrussió

La fusió del plàstic en l'extrussió es dona al cargol d'alimentació, en la zona de compressió. Per fondre el plàstic necessitem calor:

- Flux viscós del líquid al pas pel cargol
- Escalfament de les parets del barril per fricció
- Esforç tallant degut al gradient de velocitats

Energia dissipada per unitat de volum

Potència calorífica

Essent:

Distància entre el barril i el cargol

v velocitat d'avanç del polímer en el cargol

- Escalfament de les parets del barril

La calor per conducció es pot obtenir a partir de la llei de Fourier

on K és la conductivitat del polímer fos. I T_F és la temperatura de fusió del polímer

• Nombre de Brinkman

El nombre de Brinkman ens indica la relació entre valor deguda al flux viscós del polímer i el calor degut per conducció:

Nombre de Brinkman

Si $Br > 1$ Domina l'escalfament degut a la component viscosa del polímer

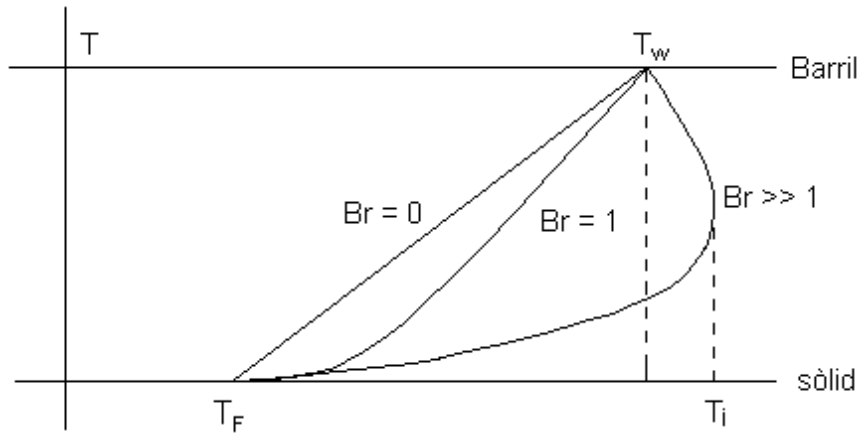
Si $Br < 1$ Domina l'escalfament degut a la conducció de la calor per les parets

Control de la temperatura en la fusión

la temperatura ha de ser més petita sempre que la temperatura crítica de degradació. Aquest és un dels criteris imprescindibles per extruir correctament.

- Control de la temperatura del barril
- Control de la velocitat de gir

Perfils de Temperatura segons el nombre de Brinkman:



Casos:

- $\text{Br} \gg 1$

Quan el n^o de Brinkman és $\gg 1$ hi ha el perill de sobrecalfament.

si $T_I > T_W$ pot ser que $T_i > T_{deg}$ i es degradi el polímer, l'efecte és difícil de controlar.

Quan domina el calor per flux viscós, implica velocitat elevada de producció de polímer amb el problema de que se'ns degradi el polímer.

- $\text{Br} \ll 1$

Quan el n° de Brinkman és $\ll 1$, el problema més gran que tenim és que la velocitat de gir és lenta, implica un ritme de producció lent i és econòmicament desfavorable.

En contrapartida, no hi ha perill de sobrecalfament si $TW < T_{deg}$

- Condicions normals de treball

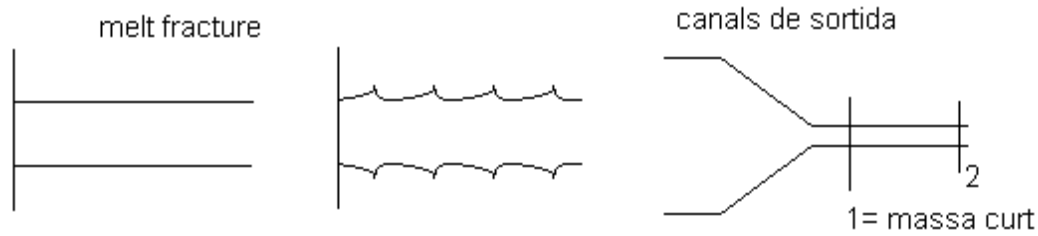
- 1) $Br > 1$ Amb un petit predomini de component viscos.
- 2) $Br = 1$ Fent que $TW = T_{deg}$ El punt més crític és a l'encesa de l'extrusora.

Resposta elàstica i disseny del dau

Regles generals pel disseny d'un dau d'extrussió:

- a temperatures elevades hi ha + tendència a la desorientació de les cadenes

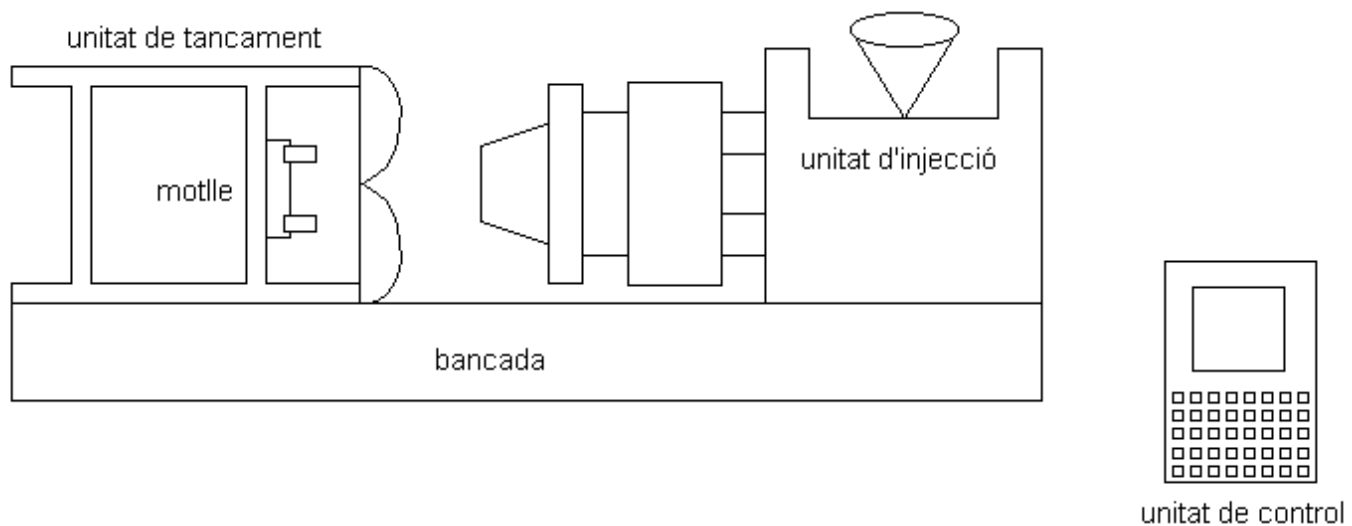
- el canal de sortida ha de ser lo suficientment llarg per desorientar les cadenes.
- Evitar el Melt Fracture (trencament del fluxe)



Melt fracture es provoca quan el polímer fos surt massa de pressa i es creen ondulacions en el polímer

TEMA 9: INJECCIÓ DE POLÍMERS

És el segon mètode més important en la conformació de plàstics. Moldeig per injecció



Això és un esquema molt simplificat d'una injectora

unitat d'injecció És on es fon el polímer i s'injecta en el motlle a la pressió adequada. A més pressió el polímer esdevé més viscos (pressuritzar)

A la unitat d'injecció hi ha:

- Tolla lloc per on s'alimenta el polímer
- Cargol anàlogament a l'extrusora, té les 3 zones característiques, la d'alimentació, la de compressió (fusió) i la de dosificació. El cargol en una injectora té moviment axial.
- Bandes calefactores

Unitat de tancament Les seves funcions són:

- suportar la pressió del polímer fos perquè no s'obri la caixa
- Ha de tenir un sistema d'obertura i tancament per poder extreure la peça

Motlle Habitualment es fan motlles bipartits (simètrics) o bé motlles compostos de varies peces. Cal controlar la refrigeració.

Etapes del procés de moldeig per injecció

Pas 1 Plastificació: amb el gir del cargol generem una pressió del polímer contra el barril per poder-lo fondre

Pas 2 Injecció: El cargol, sense girar, empeny fins el motlle tancat el polímer fos

Pas 3 Expulsió: El cargol tira enrere i torna a girar. **Es refreda la peça**, s'obre el motlle i s'expulsa amb un sistema d'aire comprimit

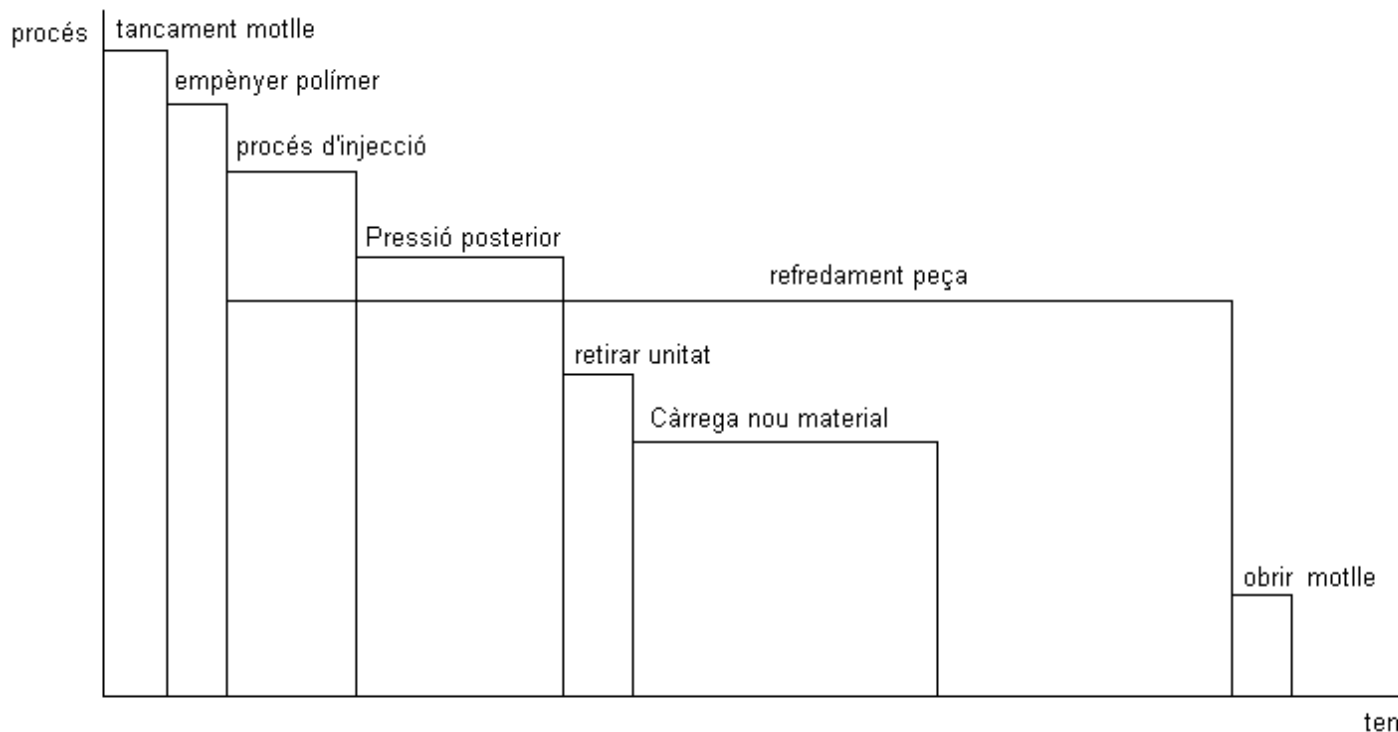
Pas 4 Desmoldeig: Al desmoldejar el cargol ja prepara una nova ramesa de polímer per tornar al pas 1

L'etapa que ens determina més el temps de moldeig és el refredament de la peça des de la temperatura de fusió (TF) a la temperatura de distorsió tèrmica (TD)

El temps de refredament ens depèn de:

- Gruix de les parets (en la injecció solen ser molt primes)
- Coeficient de Fourier (tipus de polímer)

Gràfica descriptiva el procés de moldeig per injecció



Solidificació del polímer

Omplenat del motlle

- Canals d'atac

Han de tenir poca resistència al flux. Solen ser canals gruixuts perquè hi circuli bé el polímer però si ho són massa hi ha pèrdues de polímer.

- Portes

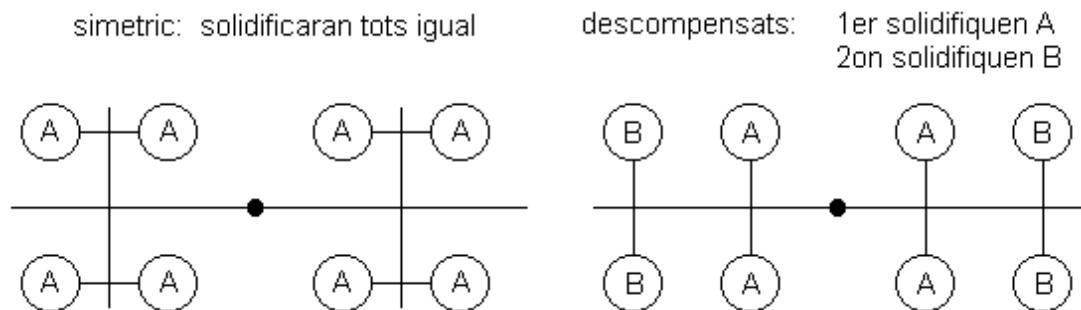
Les portes són els estrenyiments que hi han per entrar a les cavitats que formen els motlles

- Cavitats

Són els motlles pròpiament dits i n'hi ha de 2 tipus:

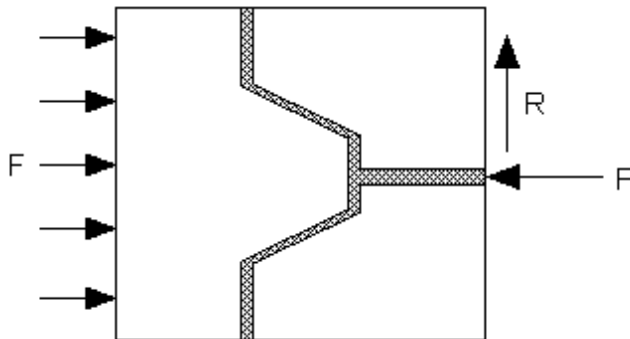
- Motlles de canal fred (tenen l'inconvenient de què la solidificació comença de seguida que el polímer hi entra)
- Motlles de canal calent

Cal tenir en compte el disseny de les cavitats. Per a que el temps de solidificació sigui igual per a totes les cavitats convé que el disseny sigui amb canals compensats.



Disseny de la unitat de tancament

El paràmetre que ho governa és la força del pern per mantenir el motlle tancat



Cal que la força que realitzem compensi la pressió d'injecció.

(cas d'un plat circular)

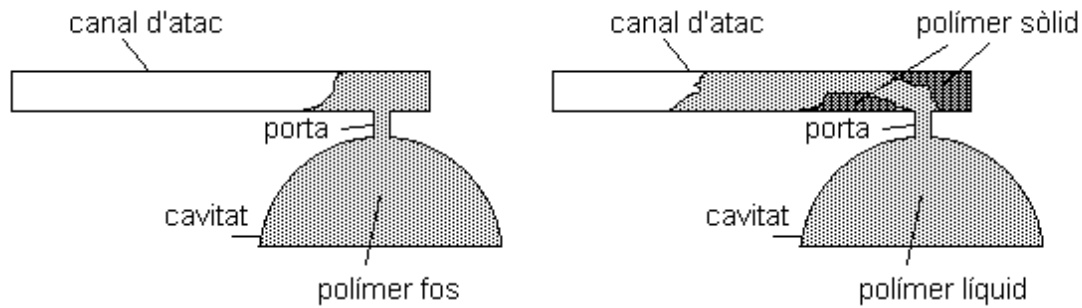
La contracció

La solidificació, enlloc de començar quan les cavitats estan plenes de polímer, s'inicia abans i això ens pot portar a defectes:

- La cavitat estrangula el pas del polímer fos i una part del motlle no s'omple
- Hi ha obstrucció en els conductes a la cavitat degut a polímer solidificat

El procés de solidificació és més ràpid si el motlle és fred.

Com que la contracció és un fenomen molt difícil de preveure el que es fa és recórrer a la simulació amb programes informàtics com el MOLDFLOW o el DFLOW



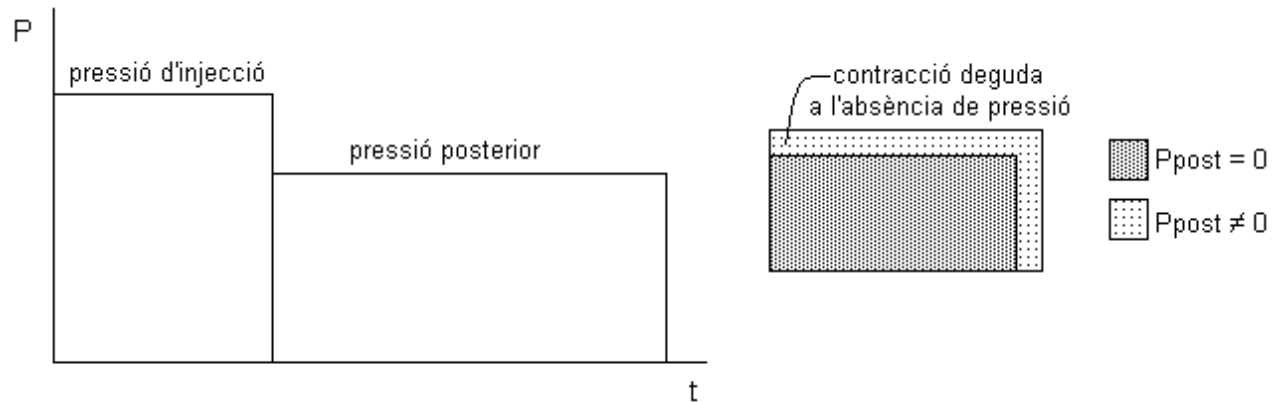
En la figura el polímer sòlid obstrueix el pas del polímer líquid a la cavitat on hi ha el motlle, això provoca que el motlle no s'ompli totalment.

La pressió posterior

La pressió posterior és la pressió que hem de donar per evitar la contracció del polímer i la possible deformació que pugui sofrir la peça.

Compensa la contracció deguda a la solidificació. Aquesta pressió posterior es dona quan la cavitat és plena de polímer.

La pressió posterior:



si no hi ha pressió posterior la peça solidifica però hi ha una contracció deguda a l'absència de pressió. Per a què la peça mantingui la forma cal donar pressió.

Control de la contracció

La contracció es pot interpretar com a la disminució del volum lliure entre molècules.

El volum lliure és menor quan:

- La temperatura és baixa
- La pressió és alta (pressió posterior)

- Quan el polímer està en estat cristal·lí

La contracció és més important en la direcció del flux que no pas a la direcció perpendicular del flux (degut a la orientació de les cadenes)

Per controlar millor la contracció és preferible injectar el polímer en estat amorf.

Mirant la gràfica de volum específic VS grau de cristal·linitat podem veure que al passar d'estat fos a estat sòlid (TF) un polímer cristal·lí experimenta un salt en el volum específic que implica molta contracció.

Control de l'estructura en el procés d'injecció

Estructures que ens podem trobar en els polímers a injectar

- Estructura amorfa isòtropa (sense cap tipus d'orientació)
- Estructura amorfa orientada (amb cadenes orientades)
- Estructura cristal·lina

En el cas específic de la injecció sovint tenim orientació de les cadenes segons les línies del flux.

- La orientació en el procés d'injecció

La part amorfa experimenta una ordenació de les cadenes segons la direcció del flux

Les esferolites de la part cristal·lina no s'orienten

La ordenació és més accentuada si:

- hi ha menys agitació tèrmica (temperatura més baixa)
- Quan els esforços tallants són elevats (el material es deforma orientant-se)

La orientació en la peça solidificada es manté si:

- Es solidifica prou de pressa

Al refredar lentament el que estem fent és permetre la recol·locació de les cadenes.

Per calcular el temps necessari es juga amb 2 paràmetres temporals:

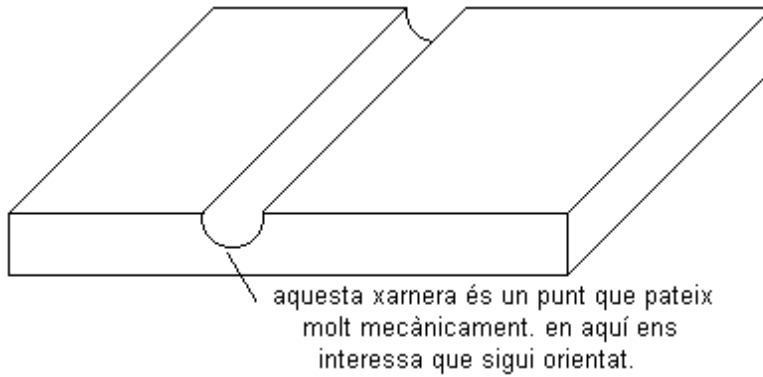
- temps de relaxació de tensions
- temps de solidificació

Depenent de quin sigui més gran hi haurà orientació o no.

Paràmetres que afecten als temps de relaxació / solidificació

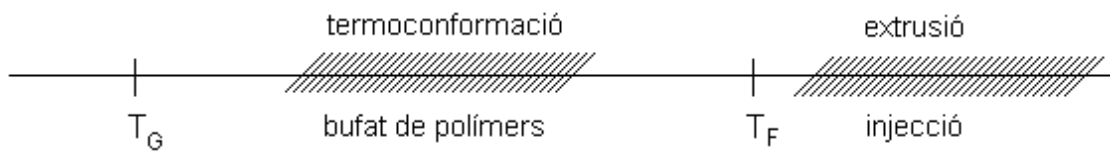
- el motlle fred disminueix el temps de solidificació
- si la temperatura del plàstic injectat és baixa, el temps de solidificació disminueix
- si hi ha orientació a la superfície
- la velocitat d'injecció afecta als tallants. Quan més ràpid injectem, més esforços tallants, més ordenació de cadenes
- Disseny de les portes Equació de continuïtat

La orientació a vegades és accidental però a vegades es dissenya pq es doni la orientació, tot depèn de les propietats que hagi de tenir l'objecte.



TEMA 10: EL BUFAT DE POLÍMERS

Processos de conformació de polímers

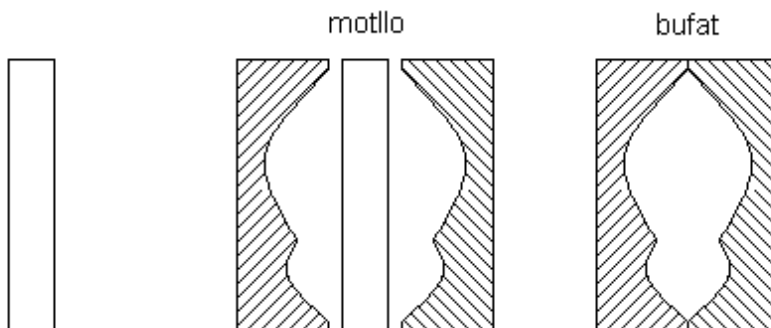


El règim a $T > T_F$ és viscoelàstic, en canvi el règim per a $T < T_F$ és viscos.

Si estem a sota de la temperatura de transició vítrea estem en règim elàstic.

El bufat es fa en règim viscoelàstic i com que tenim component viscosa ens hi intervé el temps.

Esquema del bufat d'ampolles



Per a què el polímer adquireixi la forma d'ampolla cal una deformació elàstica. Aquesta deformació elàstica només s'aconsegueix si $T < T_F$

A més, no es poden relaxar les tensions internes perquè si es relaxessin no es mantindria la forma d'ampolla, per tant $T < T_{\text{relaxació}}$.

Si un cop fet el bufat s'escalfa l'ampolla, aquesta torna a la seva posició inicial.

Per fer un bufat correcte cal aplicar una pressió. Un paràmetre important és la velocitat de deformació (melt strength)

La limitació que tenim és la velocitat de deformació. Deformar molt de pressa és degradar el polímer, la tensió màxima a aplicar, anomenada melt strength és aquella on intervé el ritme de deformació crític.

(melt strength)

Estructura del material en l'extrusió + bufat

Les fraccions d'un polímer es comporten de la següent manera:

- Fracció amorfa: Pateix una orientació biaxial o vertical

La deformació vertical de la fracció amorfa és produïda pel propi pes del material

La deformació tangencial és deguda a l'esforç aplicat durant el bufat.

- Fracció cristal·lina: No es pot orientar degut a les esferolites cristal·lines

Conformació segons l'estructura:

- Polímers que cristal·litzen fàcilment (poliamides)

En aquests polímers on cristal·litzen de seguida que es baixa de TF és molt complicat fer-ne el bufat degut a les esferolites pròpies de la cristal·lització, el comportament d'aquests polímers és purament elàstic i no viscoelàstic ja que no presenten fase amorfa.

- Polímers de cristal·lització moderada (HDPE)

En aquest cas, aquests polímers durant el bufat és quan es formen els cristalls.

Es segueix la seqüència de bufat Cristal·lització

aquests són els millors polímers per bufar

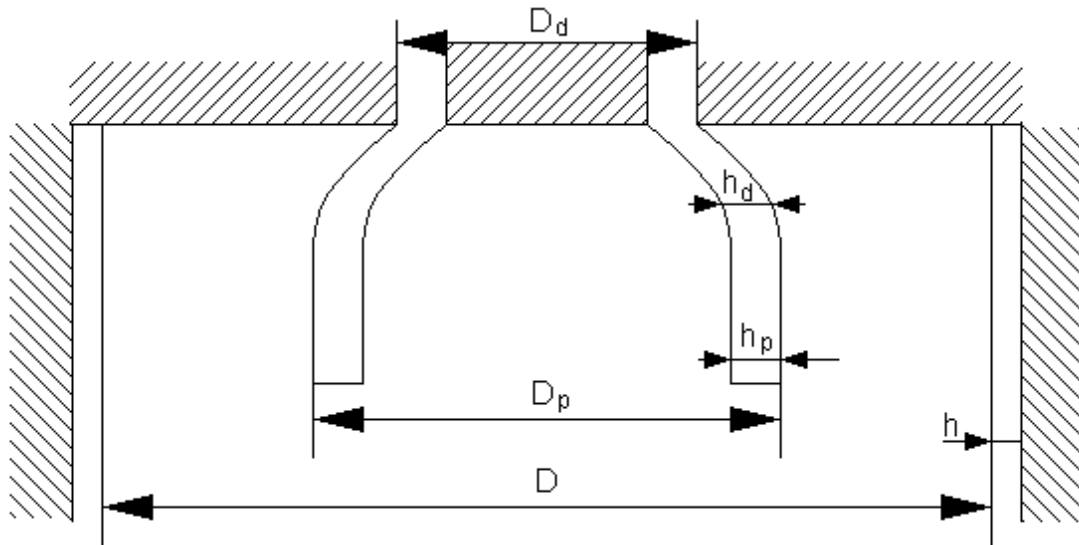
- Polímers de cristal·lització molt lenta (PET)

En aquests polímers, quan els bufes estàs bufant en estat amorf i només després de fer tot el procés comença la cristal·lització. Això implica que cal fer un tractament tèrmic per controlar la cristal·linitat.

En aquest cas la seqüència és: bufat Tractament Tèrmic

El control del gruix de la paret

Càlcul del gruix de la paret



En el buifat el material s'ha de repartir en una superfície més gran i la paret serà més petita degut a l'expansió del material. La paret se'n's aprima.

No hem d'oblidar que quan el material ha passat el dau d'extrusió, aquest sofreix un inflament degut a la memòria de forma. Aquest inflament és:

Factor d'inflament

Els paràmetres són els següents:

D_p = diàmetre de la preforma h_p = gruix de la preforma

D_d = diàmetre del dau d'extrusió h_d = gruix del dau d'extrusió

D = diàmetre de la peça després del buifat h = gruix de la peça bufada

desconec el gruix de la peça i vull saber-ne la dependència sobre els altres paràmetres.

Es pot demostrar que:

La primera premissa és que el volum es conservi

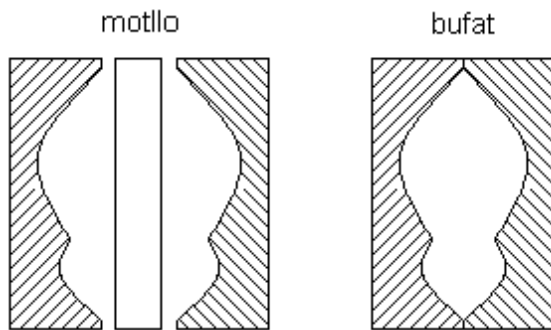
Conservació del volum de la peça

Per tant hi ha d'haver una relació inversa entre el gruix de la paret i el radi de la peça

Relació de gruixos

Gruix de la preforma variable

Les preformes habitualment no són d'un únic diàmetre sino que varien el diàmetre.



En aquesta preforma el diàmetre és variable. Sabent que la relació de gruixos és:

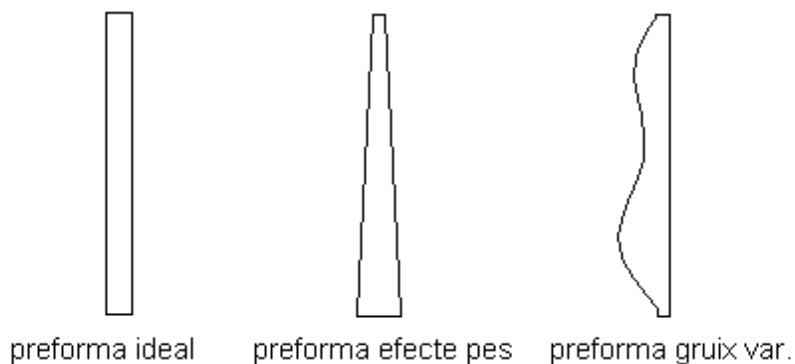
La peça presentarà gruixos variables segons el diàmetre.

Cal controlar, per tant, el gruix que introduïm a la preforma

Per aconseguir un gruix constant cal donar un gruix variable a la preforma, es pot fer:

- donant moviment al conus del dau
- Canviant la pressió del bufat segons el gruix
- donant ja la preforma amb gruix variable

Fent les 2 primeres operacions també compensem el pes de la preforma.



Per compensar el pes i el gruix variable cal introduir les compensacions necessàries perquè això no passi. **TEMA 11: LA TERMOCONFORMACIÓ**

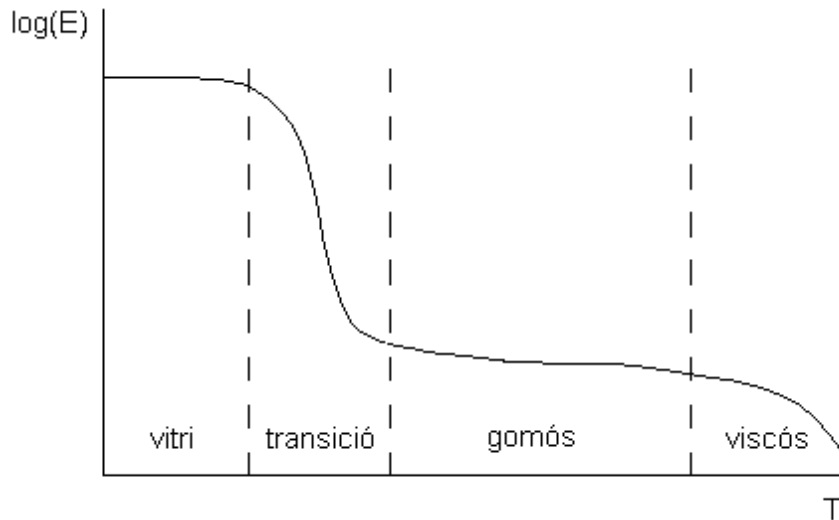
Es una tècnica per conformar làmines, plats, gots de plàstic amb un sistema de calefacció per mantenir la peça per sobre la temperatura de transició vítre. Es sol fer en buit o amb aire comprimit. Es fa a $T_G < T < T_F$ com el cas del bufat.

en la termoconformació hi ha tres fases:

- Fase d'escalfament
- Fase de conformació
- Fase de refredament

Cal tenir en compte que si traiéssim la peça sense refredar-la aquesta tornaria a la forma inicial. Cal arribar a una temperatura que la peça no ens tingui memòria de forma.

Control de la deformació (material amorf)

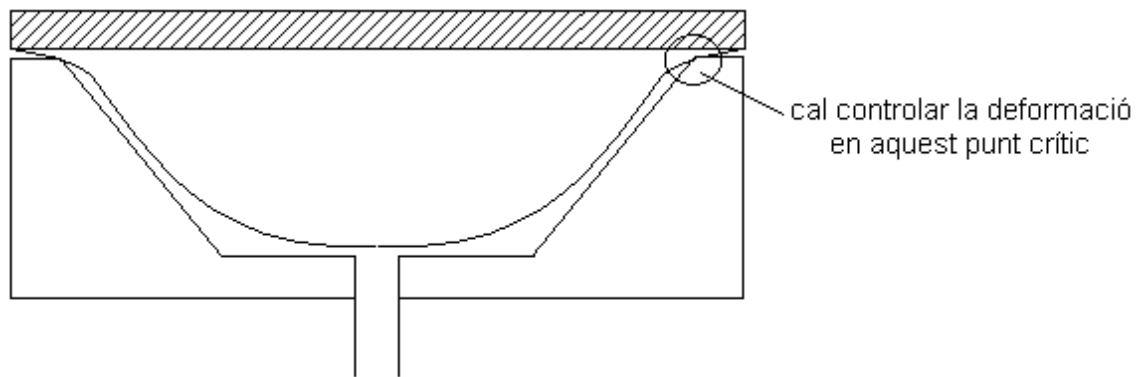


Estat vitri Hi ha petites deformacions elàstiques, règim fràgil

Estat de transició Les deformacions són recuperables però molt lentament, la viscositat és molt elevada.

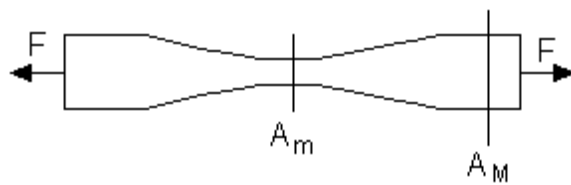
Estat gomós Les cadenes no es desplacen però es cabdellen i es descabdellen. Hi ha memòria de forma.

Estat viscos Les cadenes es desplacen les unes respecte les altres. Es un estat líquid i no hi ha memòria de forma.



En el colze és on la deformació és més gran. El règim viscos ens provocarà que aquest colze tingui la paret molt més prima que no pas a les altres parts de la peça.

- Deformació viscosa

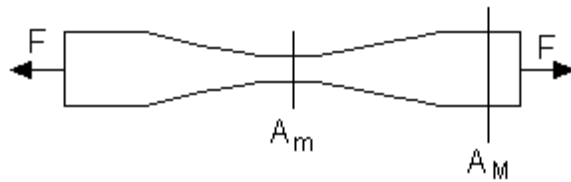


En el punt de secció petita és on la deformació és més gran. Sabem que en règim viscos:

Relació ritme de deformació amb àrea

Al lloc on l'àrea és més petita, el ritme de deformació serà més gran, així aquesta àrea petita s'encongirà més que no pas en els llocs on la secció és més gran.

- Deformació elàstica



En el règim elàstic passa al contrari. L'esforç a l'àrea més petita es repartirà pels voltants i la deformaran més les regions del costat que no pas el punt d'àrea més petita. Es tendeix a homogeneïtzar la paret.

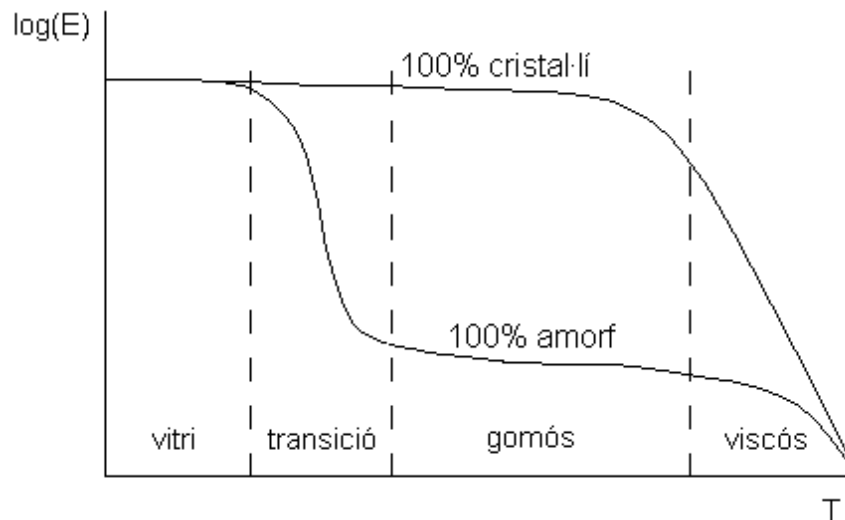
Cal que el volum a tot arreu es conservi

Increments d'àrea amb el volum que es conserva

per tant la deformació tendirà a homogeneïtzar els gruixos

Materials per a la termoconformació

El comportament que ha de tenir un material per poder-lo termoconformar és gomós.



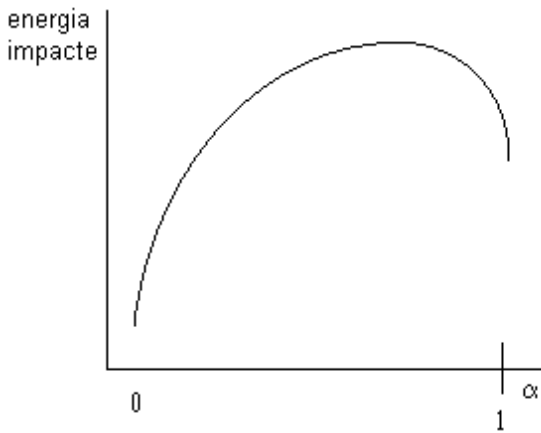
En un polímer 100% cristal·lí no es presenta comportament gomós degut a què les esferolites impedeixen el comportament viscós. No es poden termoconformar.

Així, els polímers idonis són els que tenen una gran fracció amorfa com:

PVC(Policlorur de vinil), PS (poliestiré), PMMA (poliamides), ABS, PE (polietilè)

TEMA 12: CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES

Característiques generals dels termoestables



Exemple: energia d'impacte

El curat és una reacció exotèrmica que desprèn una quantitat gran de calor. Si no es va amb compte és possible que el propi curat causi la degradació del polímer.

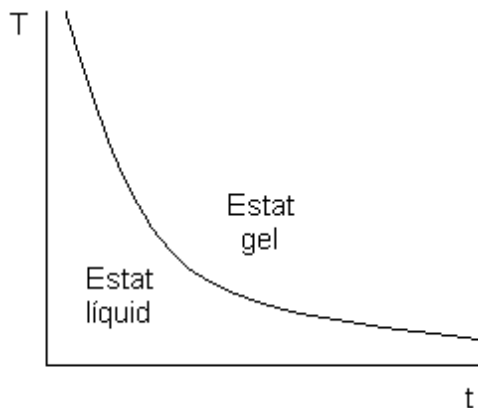
En peces de gran volum és quan el curat és més crític perquè la calor despresada pot arribar a cremar-nos el polímer. A més, el curat està activat tèrmicament.

La gelificació

S'enten com a gelificació el punt en el qual s'ha establert una xarxa tridimensional d'enllaços que abarquen tot el material. És l'inici en què tenim la macromolècula però la viscositat encara és alta. Determina el pas d'estat líquid a estat gelatinós (gel).

En l'estat gel el polímer no flueix degut a les xarxes 3D. Per tant, en aquest estat el polímer ja no es pot conformar.

Hi ha una dependència entre la temperatura de gelificació i el temps de gelificació. Ja que hem dit que el curat està activat tèrmicament, la relació és exponencial.



El control de la gelificació

A mesura que anem reticulant el polímer, la temperatura de gelificació ens va augmentant i habitualment arribem abans a l'estat vítri abans que s'hagi completat tota la reticulació (independentment del temps de curat)

-
- Diagrama de la temperatura de transició vítria (T_g) en funció del grau de conversió (α) per a un sistema de polímer amb reticulació.
- El gràfic mostra:
- Eix vertical: Temperatura (T_g).
 - Eix horitzontal: Grau de conversió (α).
 - Línia horitzontal superior: T_g a $\alpha = 1$.
 - Línia horitzontal mitjana: T_c .
 - Línia horitzontal inferior: T_{g0} .
 - Corba superior: Representa l'augment de T_g amb α .
 - Corba inferior: Representa l'augment de T_g amb α .
 - Punt crític: Marcat amb una creu a T_c i α_{final} .
 - Regió post-crítica: Després de α_{final} , la T_g disminueix, indicant el "fi de la reticulació".

- Catalitzadors

Presenten l'inconvenient de tenir el monòmer reaccionat però la resina poc rígida.

si $TC > TGG$ Aconseguixo un polímer en estat gelatinós vitrificat

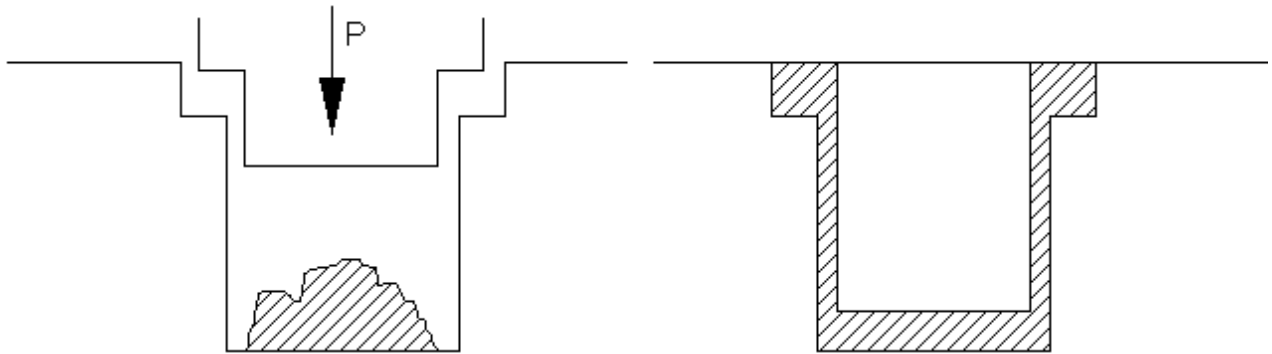
si $TC < TGG$ Aconseguixo un polímer en estat vitrificat però no gel.

si $TC < TGO$ No es produeix la reticulació del polímer.

Tècniques de conformació de termoestables

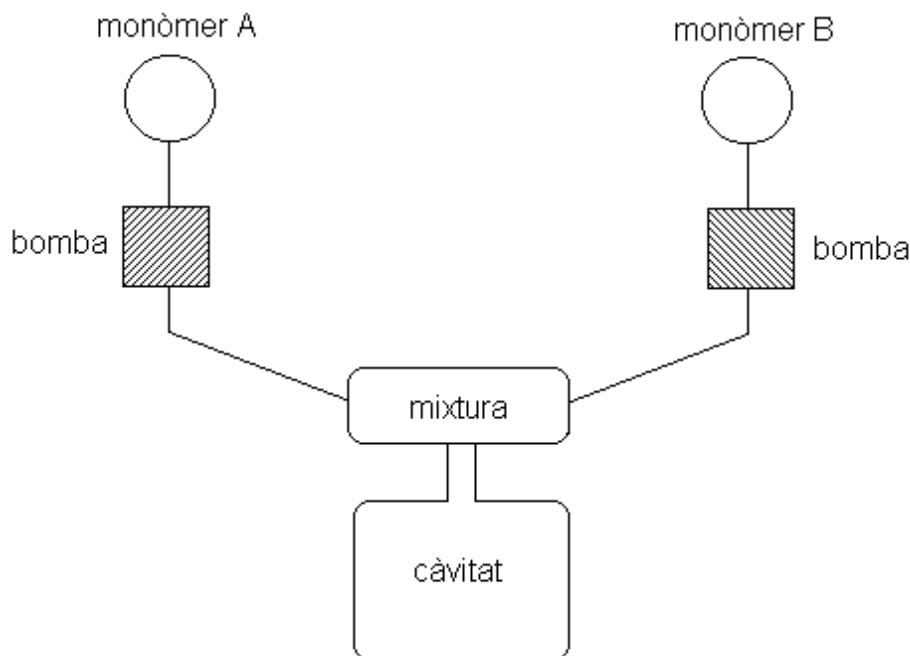
Les tècniques de conformació dels termoestables no són les mateixes que pels termoplàstics. Per exemple, en l'extrusió el flux de retorn faria reticular el termoestable dins de l'extrusora i el mateix passaria amb la injecció.

- Moldeig per compressió



A partir del termoestable, aplicant una pressió de compressió i amb un motlle adequat aconseguim fer la peça de termoestable.

- Moldej per injecció reactiva (RIM)



La barreja ha de ser en règim turbulent i s'ha d'injectar a la cavitat abans de què el termoestable gelifiqui.

- Moldej com a matrius de materials compòsits

Molts termoestables s'utilitzen com a matriu de materials compòsits.

- Hand Lay-up

Conformat a mà. Es té una fibra en forma de teixit, en un motlle i es va conformant a mà amb un rodillo. Es sol fer amb peces molt grans.

- Filament winding

Es la tècnica utilitzada per fer bidons o canonades. Es fibre de vidre que s'enrotlla i que ja ve sucada amb resina de termoestable

- RIM (amb compòsits)

El mateix que el RIM per termoestables. Al fer el buit omplim el motlle i la pressió atmosfèrica ens controla el flux de la resina-.

Un dels productes fets així són les aspes dels molins de vent.