

---

# Apunts de tecnologia de materials polímers

Pere Roura Grabulosa  
Josep M. Güell Ordís

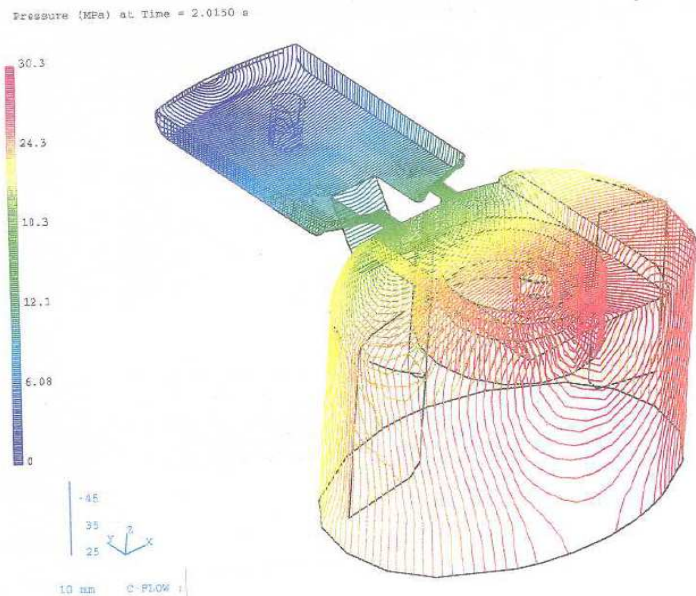
Departament de Física

Universitat de Girona, 2009  
Servei de Publicacions  
Edifici Les Àligues  
Tel.972 41 82 06 / 639 40 89 73

publicacions@udg.edu

Edició electrònica

ISBN: 978-84-8458-292-2  
Dipòsit Legal: Gi-616-2009



---

## Ressenya:

Aquests apunts corresponen a una introducció a la tecnologia dels plàstics. Es tracta d'una visió general dels processos de transformació en la qual s'analitzen tant les tècniques concretes (injecció, extrusió...) com el comportament del material durant el processament.

Per això, el temari comença amb una descripció de les propietats dels materials més rellevants per a la seva transformació (comportament tèrmic i reològic). Durant la descripció de les tècniques es posa l'èmfasi en com el processament pot modular les propietats del material. Tot i que el temari inclou tant els termoplàstics com els termoestables i elastòmers, donem més importància als primers.

---

# ÍNDIX

<b>0. INTRODUCCIÓ. EXPLICACIÓ DEL PROGRAMA</b>	<b>7</b>
La tecnologia de materials polímers dins de l'especialització en plàstics	7
Ciència de polímers i tecnologia de polímers	7
Descripció del programa	8
<b>1. ESTRUCTURA DELS POLÍMERS</b>	<b>9</b>
Enllaços químics en els polímers	9
Estats d'agregació en els termoplàstics	9
Relació de $T_g$ i $T_f$ amb les característiques de les cadenes	11
Control de la fracció cristal·lina amb el processament	11
<b>2. CONFORMACIÓ DE POLÍMERS</b>	<b>15</b>
<b>2.1 PREPARACIÓ DEL MATERIAL</b>	<b>15</b>
Efecte dels additius sobre les propietats mecàniques	16
Additius antidegradació	16
<b>2.2 CONFORMACIÓ DE TERMOPLÀSTICS</b>	<b>17</b>
"Diagrama de fases" d'un termoplàstic	17
Estat dels termoplàstics durant la conformació	19
Tècniques especials de conformació de termoplàstics	19
<b>2.3 CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES</b>	<b>20</b>
<b>2.4 CONFORMACIÓ D'ELASTÒMERS</b>	<b>20</b>
<b>3. FUSIÓ I SOLIDIFICACIÓ DE TERMOPLÀSTICS</b>	<b>21</b>
Fusió de termoplàstics	21
Origen de l'energia per escalfar el plàstic	22
Refredament de termoplàstics: difusivitat tèrmica	22
Càlcul exacte del temps de refredament	23
<b>4. REOLOGIA DE POLÍMERS FOSOS</b>	<b>26</b>
<b>4.1 VISCOSITAT A LA CISALLA</b>	<b>26</b>
Deformació elàstica, plàstica i viscosa	27
Comportament viscos lineal i no lineal	28
Dependència amb el temps	29
Viscositat en polímers fosos	29
Dependència amb la temperatura	30
Origen microscòpic de la viscositat en els polímers	30
Dependència de $\eta$ amb l'estructura de les cadenes	32

4.2 VISCOSITAT A LA TRACCIÓ	32
Comportament lineal i no lineal	32
Resistència de polímers fosos	33
4.3 RESPOSTA ELÀSTICA EN POLÍMERS FOSOS	33
Descripció del comportament elàstic	33
Explicació de l'inflament	34
Resposta elàstica i "memòria" del polímer fos	35
Temps de relaxació (de tensions)	35
Exemple d'aplicació del temps de relaxació	37
<b>5. FLUÈNCIA DE POLÍMERS PER CONDUCTES DE GEOMETRIA SIMPLE</b>	<b>38</b>
Règim laminar i règim turbulent	38
Fluència dins d'una <i>canonada plana</i>	38
Esforç tallant i velocitat de tall a la paret	40
Generalització per a un fluid pseudoplàstic	41
Importància del tub pla	41
Fluència per un tub de secció circular	42
Reometria capil·lar	42
Pèrdua de pressió a l'entrada del capil·lar	43
Índex de fluïdesa MFI ( <i>Melt Flow Index</i> )	44
Potència dissipada a causa de la viscositat	44
Avaluació de l'escalfament del plàstic que flueix per un capil·lar	45
<b>6. EXTRUSIÓ. DESCRIPCIÓ D'UNA EXTRUSORA</b>	<b>48</b>
Descripció general	48
Funcions del cargol i del barril	48
Descripció del cargol	49
Plat trencador i filtre	50
Dau	51
Esquema d'un dau per extrudir tub massís	51
<b>7. TRANSPORT, PLASTIFICACIÓ I BARREJA EN UNA EXTRUSORA</b>	<b>52</b>
Transport pel cargol d'una extrusora	52
Transport de la gransa (zona d'alimentació)	52
Cas A: fricció amb el cargol sense contacte amb el barril	53
Transport del polímer fos (zona de dosificació)	54
Determinació del <i>punt de treball</i>	57
Procés de fusió del plàstic ( <i>plastificació</i> )	58
<b>8. EXTRUSORES DE CARGOL DOBLE</b>	<b>62</b>
Geometria	62

Classificació	62
Transport	63
Consideracions addicionals	64
<b>9. EL DAU D'EXTRUSIÓ</b>	<b>65</b>
Alimentació del dau	65
Distorsió deguda a l'inflament	67
Inestabilitats del flux	68
<b>10. PRODUCTES EXTRUDITS</b>	<b>69</b>
Canonades	69
Perfils sòlids oberts	69
Films bufats	70
Làmina o film pla	71
Productes especials	71
<b>11. EXTRUSIÓ. ESTRUCTURA I DEFECTES</b>	<b>73</b>
Relació estructura-propietats	73
Orientació en peces extrudides	74
Orientació biaxial	75
Cristal·lització en peces extrudides i bufades	76
Defectes en els productes extrudits	77
<b>12. INJECCIÓ</b>	<b>79</b>
Esquema d'una injectora	79
Etapes del procés d'injecció	79
Emplenament del motlle	81
Solidificació del plàstic. Contracció	82
Control de la contracció	83
Efectes de la contracció	83
<b>13. ESTRUCTURA I DEFECTES EN PECES INJECTADES</b>	<b>84</b>
Cristal·lització en peces injectades	84
Orientació en el procés d'emplenament d'un motlle per injecció	84
Defectes en peces injectades	85
Peces incompletes i rebaves	86
Distorsió per engueximent	86
Cavitats internes o <i>xuclets</i>	86
Marques dels ejectors	86
<b>14. TERMOCONFORMACIÓ</b>	<b>87</b>
Descripció de la tècnica	87
Comportament <i>gomós</i>	87

Materials per a la termoconformació	90
Orientació i condicions del processament	90
<b>15. BUFATGE</b>	<b>91</b>
Extrusió-bufatge	91
Pressió en el bufatge	92
Estructura del material en l'extrusió-bufatge	92
Aspectes tècnics de l'extrusió-bufatge. Control del gruix de la paret	92
Injecció-bufatge	94
Injecció-bufatge de PET	95
<b>16. MISCEL·LÀNIA DE CONFORMACIÓ DE TERMOPLÀSTICS</b>	<b>97</b>
Calandratge	97
Emmotllament rotatiu	97
Emmotllament del monòmer	98
<b>17. CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES. FONAMENTS</b>	<b>99</b>
Característiques generals	99
Reticulació ( <i>curing</i> )	100
Gelificació	100
Control del grau de reticulació, $\alpha$	101
Estats d'un termoestable. Diagrama TTT	101
<b>18. TÈCNiques DE CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES</b>	<b>103</b>
Emmotllament per compressió	103
Emmotllament per transferència	103
Emmotllament per injecció reactiu (RIM)	104
Pultrusió	105
Enrotllament ( <i>filament winding</i> )	105
<b>19. GENERALITATS SOBRE EL RECICLATGE DE PLÀSTICS</b>	<b>107</b>
Introducció: cal reciclar els plàstics?	107
Classificació dels residus plàstics	108
Eficiència de la recuperació	109
Les barreres per al reciclatge de plàstics	110
Identificació i separació de polímers	110
Sistema avançat d'identificació	112
Qualitat dels plàstics reciclats	113
Rendibilitat econòmica	114
Recomanacions per al reciclatge i legislació	116
Política per al reciclatge i legislació	116
<b>20. TECNOLOGIES DE RECICLATGE MECÀNIC</b>	<b>117</b>

Separació de PET i PVC _____	118
Reciclatge de plàstics barrejats _____	118
Separació mecànica de plàstics barrejats _____	120
Separació “química” de plàstics barrejats _____	120
<b>21. RECICLATGE QUÍMIC I RECUPERACIÓ D’ENERGIA _____</b>	<b>122</b>
Reciclatge químic (reciclatge terciari) _____	122
Termòlisi _____	122
Piròlisi i gasificació _____	122
Solvòlisi _____	123
Comentaris generals _____	124
Recuperació energètica (reciclatge quaternari) _____	124
Recuperació quimicoenergètica _____	124
<b>QÜESTIONS DE TECNOLOGIA DE MATERIALS POLÍMERS _____</b>	<b>125</b>
Generalitats _____	125
Fusió i solidificació _____	127
Reologia de polímers fosos _____	128
Fluència per conductes _____	131
Extrusió _____	132
Injecció _____	135
Conformació en l’estat gomós _____	137
Termoestables i compòsits _____	138
Reciclatge de materials polímers _____	139
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	
<b>ÍNDIX ALFABÈTIC</b>	

## 0. INTRODUCCIÓ. EXPLICACIÓ DEL PROGRAMA

### La Tecnologia de materials polímers dins de l'especialització en plàstics

L'assignatura que ara encetem es pot entendre com una continuació natural de dues assignatures prèvies:

- Enginyeria de la Polimerització
- Materials Polímers

La primera tracta sobre quines són les reaccions químiques amb les quals se sintetitzen les molècules de polímer. També s'hi estudien els mètodes industrials per a la fabricació a gran escala. En la segona s'ensenya quines són les propietats dels materials polímers tot posant l'èmfasi en el fet que aquestes propietats depenen de com és el material "per dins". S'analitza el que anomenem la relació *estructura-propietats*.

L'objectiu de la Tecnologia de Materials Polímers és explicar com, amb aquests materials, es fabriquen objectes.

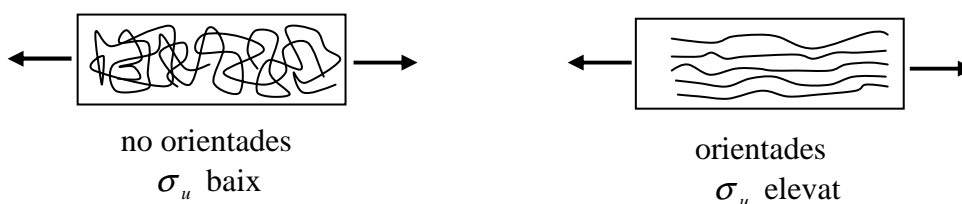
Resumim:

Assignatura	Àmbit de l'enginyeria	Objecte	Punts clau
Enginyeria de la Polimerització	Enginyeria química	Macromolècules	Control de les reaccions
Materials Polímers	Ciència dels materials	Material	Relació estructura-propietats
Tecnologia de Polímers	Ciència dels materials	Fabricació d'objectes	Relació estructura-processament

### Ciència de polímers i tecnologia de polímers

La ciència dels polímers analitza com són els materials "per dins" per tal de poder entendre per què les propietats són les que són. Podem posar infinitat d'exemples d'aquesta relació entre l'*estructura* i les *propietats*:

1. Les ampolles de PET són transparents perquè les macromolècules estan empaquetades en un estat desordenat (estat amorf). Tenen una resistència extraordinària gràcies a la presència d'una gran densitat de cristallets (zones ordenades) de dimensions submicromètriques.
2. La resistència d'un film d'HDPE depèn del grau d'estirament (orientació) de les molècules que el componen.



De la seva banda, la tecnologia dels polímers es preocupa, essencialment, de com es poden fabricar objectes amb aquests materials. Ara bé, ha de tenir necessàriament en compte que el procés elemental de fabricació



no és “neutre”, sinó que, en general, modifica el material “per dins”. És a dir, que tot donant forma canviem l’estructura i, per tant, les propietats del material.

És la relació *processament* → *estructura* (→ propietats), de la qual també trobem infinitat d’exemples. Centrem-nos en els exemples anteriors:

1. Si l’estructura de les ampolles de PET és molt amorfa (i, per tant, més transparent) és per les condicions especials del procés de conformació, en el qual l’ampolla es refreda ràpidament un cop bufada. D’altra banda, la presència dels cristallets s’afavoreix amb un tractament tèrmic posterior.
2. Les bosses d’HDPE presenten resistències a la tracció en les dues direccions perpendiculars molt variables, ja que l’orientació de les molècules en aquestes direccions depèn del procés de fabricació concret: estirament mecànic i bufatge.

Una altra relació que, inevitablement, s’ha de tractar en la tecnologia de polímers és la relació *propietats* → *processament*. És a dir, com el comportament del material condiciona les tècniques concretes que s’utilitzen per donar-li forma. Podem dir que les tècniques de conformació són les que són perquè s’adapten a les possibilitats que cada material ofereix per a la seva conformació.

## Descripció del programa

Amb el que acabem de dir queda clar que, a més a més de descriure com es fabriquen objectes amb materials polímers, analitzarem com el processament modifica el material (*processament* → *estructura*) i per què les tècniques són les que són (*propietats* → *processament*). Es tracta, per tant, d’una assignatura que va més enllà de la descripció d’uns processos industrials. Es tracta d’*entendre* aquests processos.



# 1. ESTRUCTURA DELS POLÍMERS

Per tal d'entendre com es comporten aquests materials, i també el perquè de les diferents operacions involucrades en el seu *processament*, necessàriament hem de conèixer com són “per dintre”. Hem de conèixer-ne l'*estructura*. Recordem que l'objectiu principal d'aquests apunts no és simplement *descriure* les tècniques de processament, sinó també entendre per què aquestes tècniques són les que són.

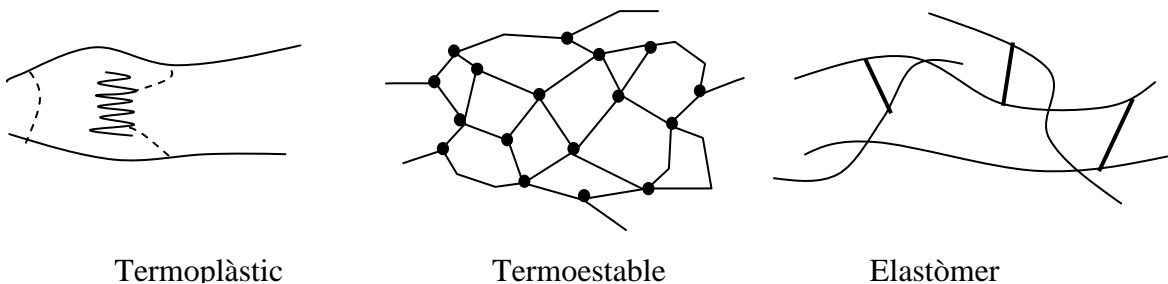
L'estructura bàsica dels polímers se sol descriure en un curs introductori de Ciència dels Materials, de manera que seria interessant (de fet, imprescindible) repassar-ne els capítols corresponents. Aquest tema serà sobretot un recordatori, en el qual destacarem els aspectes més rellevants pel que fa a la conformació.

## Enllaços químics en els polímers

Els materials polímers se solen classificar en tres grans famílies:

- a) plàstics  $\left\{ \begin{array}{l} \text{termoplàstics} \\ \text{termoestables} \end{array} \right.$
- b) elastòmers

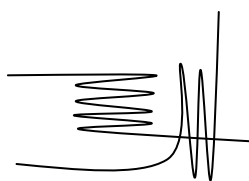
Els *termoplàstics* estan constituïts per *cadena lineal* cohesionades per enllaços secundaris (de Van der Waals o ponts d'hidrogen). Les cadenes poden tenir ramificacions i també grups laterals. En els *termoestables*, tot el material és com una gran molècula. Els àtoms estan units en una xarxa tridimensional d'enllaços covalents. Finalment, els *elastòmers* contenen cadenes lineals unides entre elles amb enllaços covalents (anomenats *encreuaments*). L'esquema que segueix il·lustra com seria l'estructura de cada tipus de polímer.



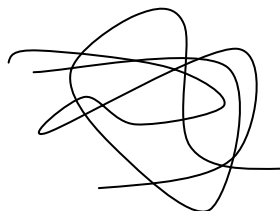
Pel que fa a l'estructura dels enllaços, sembla clar que les fronteres entre aquestes tres famílies de polímers no són gaire estrictes. Abans de vulcanitzar, un elastòmer seria com un termoplàstic, mentre que un elastòmer amb gran densitat d'encreuaments seria un termoestable.

## Estats d'agregació en els termoplàstics

Les macromolècules es poden empaquetar de dues maneres: segons l'estat cristal·lí o segons l'estat amorf. L'estructura, en l'*estat cristal·lí*, és ordenada, mentre que en l'*estat amorf* és desordenada. Il·lustrem aquests trets característics en l'esquema que segueix:



Estat cristal·lí



Estat amorf

Ara passem a estudiar l'evolució de l'estructura en funció de la temperatura en dos casos extrems: un polímer 100% cristal·lí i un de 100% amorf.

### 1. Polímer 100% cristal·lí (per exemple la poliamida - PA, "niló")

La temperatura de referència és la *temperatura de fusió*,  $T_f$ . A  $T_f$  es produeix un canvi de fase "normal" de la mateixa naturalesa que, per exemple, la fusió del gel. Per a  $T < T_f$  els àtoms ocupen posicions fixes i ordenades (estat *sòlid cristal·lí*), mentre que per a  $T > T_f$  es perd l'ordre i les cadenes poden lliscar entre elles (estat *líquid amorf*). Per fondre el material s'han de vèncer les atraccions entre cadenes (forces de Van der Waals). És fàcil d'entendre que les cadenes més llargues necessitaran més energia per poder-se moure lliurement, d'on deduïm que la temperatura de fusió és més elevada per a polímers de molècules més llargues. Com que en un plàstic sempre tenim una distribució de pesos moleculars, la fusió es produirà en un rang de temperatures. Per tant, a diferència del gel, en els polímers  $T_f$  no és una temperatura perfectament definida. Resumim:

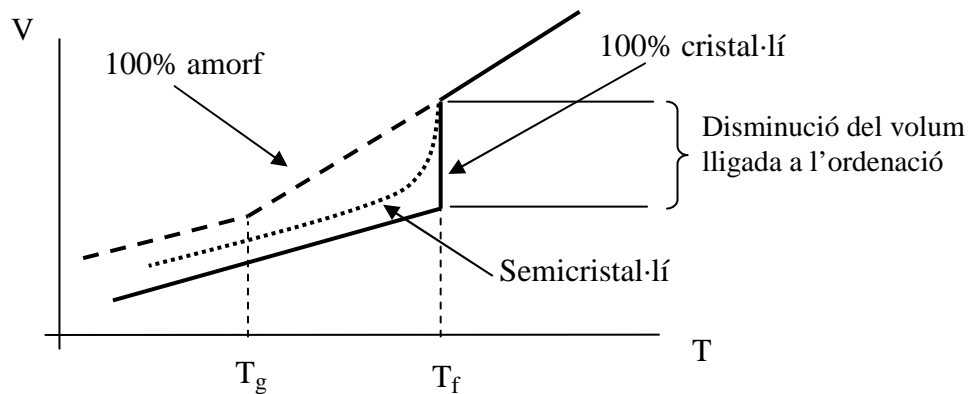
$T < T_f$	estat sòlid (cristal·lí)
$T > T_f$	estat líquid (amorf)

### 2. Polímer 100% amorf (per exemple, el policarbonat - PC)

En aquest cas la temperatura de referència és la *temperatura de transició vítria*,  $T_g$ . La transició que ocorre a  $T_g$  no és un canvi de fase "normal", ja que l'ordenació atòmica no canvia. L'única cosa que canvia és la facilitat de moviment de les cadenes. Per a  $T < T_g$  no són possibles els moviments relatius entre les cadenes (*estat vítri*), mentre que a  $T > T_g$  sí que són possibles els moviments relatius (*estat líquid*). Resumim:

$T < T_g$	vidre o estat vítri (amorf)
$T > T_g$	estat líquid (amorf)

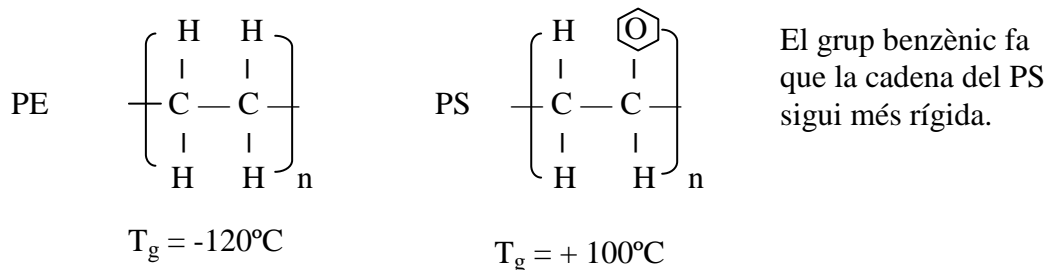
Aquests dos canvis de fase (la fusió i la transició vítria) es poden detectar amb moltes tècniques experimentals. Una tècnica molt adequada és la que mesura el *volum específic* (el volum que ocupa la unitat de massa). Si mesurem el volum d'un plàstic en funció de la temperatura obtindrem les corbes característiques de la figura:



La major part dels polímers són semicristal·lins, de manera que, quan refredem per sota de  $T_f$ , només cristal·litza una fracció del seu volum. Una manera de determinar la *fracció cristal·lina* és a partir de la *densitat*.

### Relació de $T_g$ i $T_f$ amb les característiques de les cadenes

Tant  $T_g$  com  $T_f$  indiquen l'energia necessària per vèncer les atraccions entre les cadenes. Per tant, és lògic pensar que els polímers per als quals  $T_g$  és baixa,  $T_f$  també ho serà i viceversa. Aquesta relació entre  $T_g$  i  $T_f$  s'ha verificat experimentalment. D'altra banda, els moviments de les cadenes seran més fàcils quan aquestes siguin més flexibles i, en conseqüència,  $T_g$  serà inferior. La figura que segueix és un exemple en el qual comparem la del polietilè (PE) amb la del poliestirè (PS).



### Control de la fracció cristal·lina amb el processament

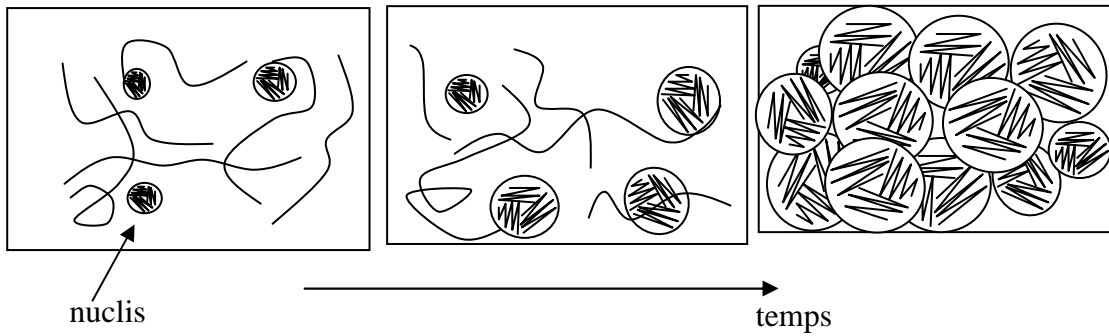
La *fracció cristal·lina* ( $X_c$ ) es defineix com el volum de fase amorfa respecte del volum total:  $X_c \equiv V_c / V$ . En un termoplàstic,  $X_c$  no és una característica pròpia del material, sinó que pot variar considerablement amb les condicions del processament. En particular, podem dir que hi ha tres maneres de controlar la fracció cristal·lina:

- la història tèrmica (velocitat de refredament o "tractaments")
- els agents nucleants
- la deformació plàstica

Tal com passa amb qualsevol tipus de material, la *crystal·lització* és un canvi de fase, estat líquid → estat sòlid (crystal·lí), que es desenvolupa en dues etapes:

$$\text{crystal·lització} = \text{nucleació (formació de nuclis)} + \text{creixement}$$

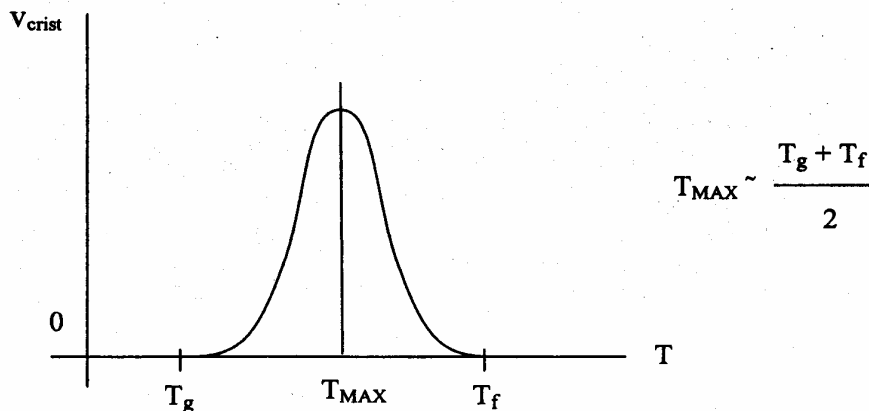
Sabem que de manera espontània les cadenes comencen a ordenar-se en dominis molt petits (*nucleació*) que van creixent tot ordenant la fase amorfa que els envolta (*creixement*). Una representació de l'evolució temporal podria ser com la de la figura:



Fins i tot en polímers altament cristal·lins, al final d'un procés de cristal·lització sempre sol quedar una fracció amorfa, ja que, atesa la llargària de les cadenes, és molt difícil que aquestes s'acabin ordenant completament. Ara explicarem com les condicions del processament afavoreixen o no la cristal·lització.

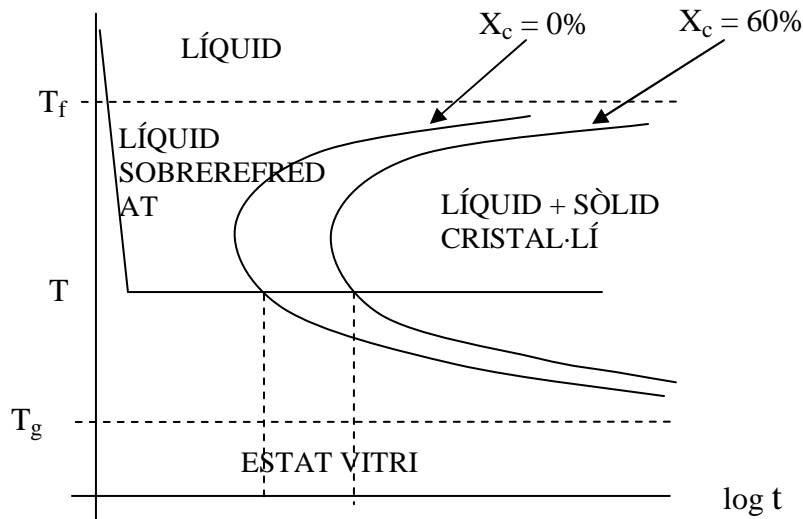
a) *La història tèrmica*

La *velocitat de cristal·lització*,  $v_{\text{crist}}$ , depèn molt de la temperatura. A  $T \geq T_f$ ,  $v_{\text{crist}} = 0$ , ja que el líquid és en la fase d'equilibri i per tant no té cap tendència a cristal·litzar. D'altra banda, a l'extrem oposat de temperatura (per a  $T \leq T_g$ ),  $v_{\text{crist}}$  torna a ser nul·la, ja que en l'estat vítri no hi ha moviments de les cadenes que en permetin l'ordenació. Per tant, en general, la velocitat dependrà de la temperatura, de manera que adquirirà un valor màxim  $T_{\text{MAX}}$  entre  $T_g$  i  $T_f$ . De fet, sol ser màxima a una temperatura propera al punt mitjà:

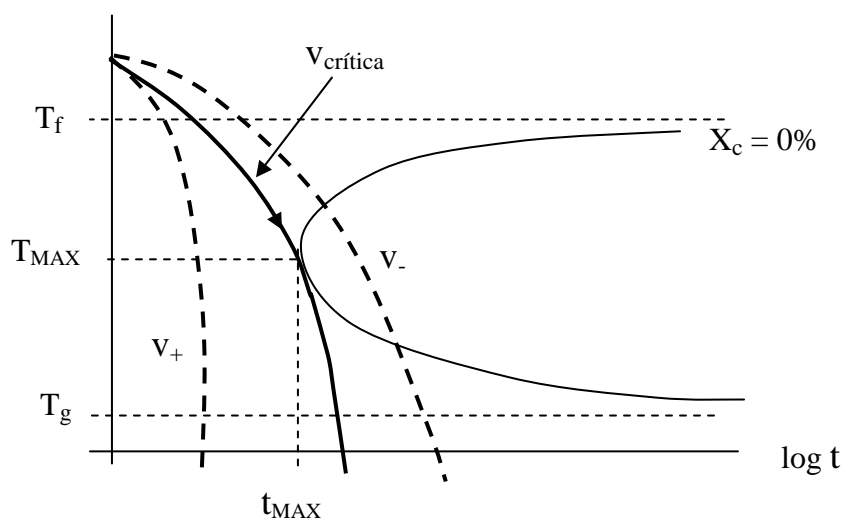


Una altra manera molt útil de representar aquesta dependència amb la temperatura és amb un *diagrama TTT*. La corba del diagrama representa el temps necessari per aconseguir una determinada  $X_c$  tot mantenint la temperatura constant.

A la temperatura  $T$ , el diagrama ens indica el temps que triga a assolir una determinada  $X_c$ .



Aquest tipus de diagrames ens permet saber a quina velocitat hem de refredar per tal d'evitar la cristallització. Es tracta de refredar prou de pressa perquè la corba de refredament ( $T(t)$ ) no s'intersequi amb la corba del canvi de fase. En la figura veiem que la fracció cristal·lina s'incrementa a mesura que la velocitat de refredament,  $v$ , disminueix.

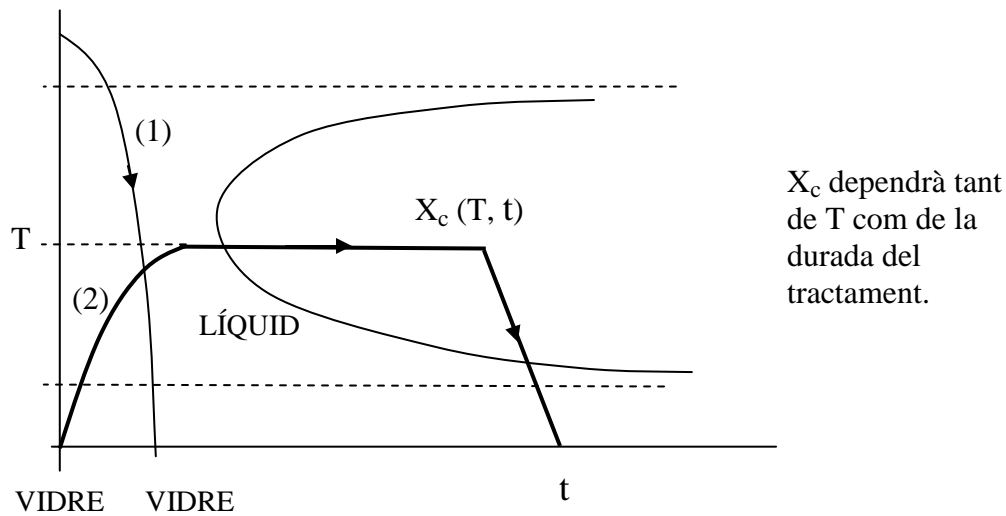


$$v_{crítica} = \frac{T_f - T_{MAX}}{t_{MAX}}$$

si  $v_+ > v_{crítica}$   $X_c = 0$

si  $v_- < v_{crítica}$   $X_c > 0$

També es pot controlar la  $X_c$  amb un tractament tèrmic posterior (2) a un refredament prou ràpid (1):



Cada polímer presenta un *diagrama TTT* propi. Una manera aproximada de quantificar la velocitat de cristal·lització és a partir de la velocitat de creixement a 30°C per sota  $T_f$ :

Polímer	$V_{\text{creixement}} (\mu\text{m}/\text{min})$
PE	5.000
PA66	1.200
PA6	150
PP	20
PET	10
PVC	0,01

}  $X_c$  es pot controlar fàcilment

### b) Control per agents nucleants

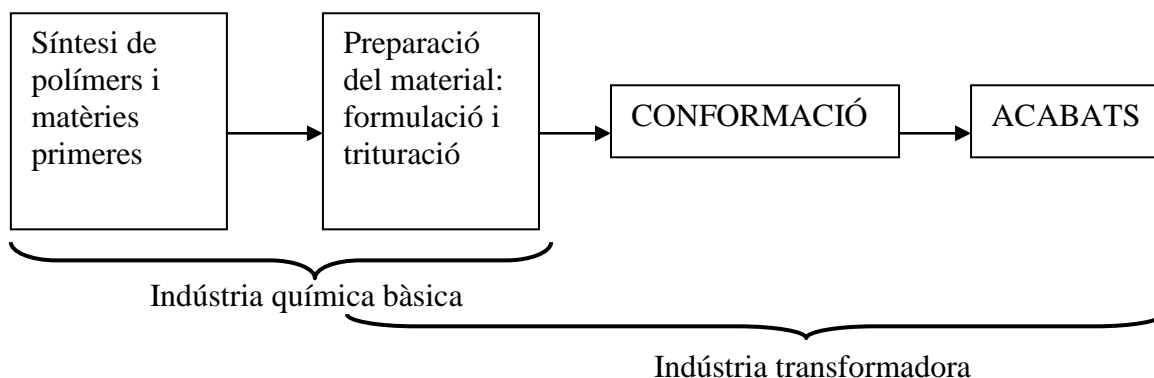
Els *agents nucleants* són substàncies que afavoreixen el procés de nucleació. Mentre en els metalls s'utilitzen sovint per obtenir un gra més fi, el seu ús en els polímers és molt estrany. Ara bé, alguns additius que s'introdueixen per a altres finalitats actuen accidentalment com a agents nucleants. Un cas corrent és el dels *pigments*. Es pot donar el cas que un canvi de color (de pigment) afecti  $X_c$  amb la sorpresa que simplement canviant el color canvien les propietats mecàniques.

### c) La deformació plàstica

Quan deformem un polímer, les molècules tendeixen a quedar orientades segons la direcció de deformació. En aquesta situació és més fàcil que comenci la nucleació. És a dir, que la cristal·lització es pot activar amb la deformació plàstica. Si es dona aquest cas, els cristalls solen ser petits i amb una estructura orientada segons la direcció de la deformació. Solen conferir al material unes bones propietats mecàniques.

## 2. CONFORMACIÓ DE POLÍMERS

Centrem el tema de conformació en el marc global dels processos industrials lligats als materials plàstics indicat en l'esquema següent:



En aquests apunts ens dedicarem a descriure principalment els processos de conformació. Tal com hem indicat en el tema introductori, posarem l'èmfasi en dos aspectes importants:

1. Com el comportament del plàstic determina la tècnica de conformació.
2. Com el procés de conformació modifica l'estructura i, per tant, les propietats del plàstic.

En aquest tema ens ocuparem sobretot del punt 1. En general, podem dir que, per a la majoria de processos de conformació, se segueixen dos passos:



Les peculiaritats d'aquestes dues etapes són determinades pel comportament de cada família de polímers.

### 2.1 PREPARACIÓ DEL MATERIAL

En síntesi, sol consistir en la barreja del polímer de base amb additius. Normalment, per tal d'aconseguir una barreja uniforme, el polímer es fon en una extrusora i, un cop extrudit, es granula en una trituradora, d'on s'obté la *gransa* de geometria apropiada. Moltes vegades la barreja ja es fa a l'empresa química subministradora del plàstic.

Hi ha una gran varietat d'*additius*. Els més importants es poden classificar en els grups següents:

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| a) Càrregues                | b) Plastificants                        |
| c) Additius antienvelliment | d) Retardadors de flama                 |
| e) Colorants                | f) Agents escumants                     |
| g) Agents reticuladors      | h) Lubrificants i promotors de fluència |

Segurament aquest no és el moment de descriure en detall les característiques de cada tipus d'additiu. Tanmateix, sí que pot ser interessant donar-ne una visió de conjunt.

## Efecte dels additius sobre les propietats mecàniques

De la llista anterior, alguns additius s'introdueixen expressament per millorar les propietats a través d'una clara incidència sobre l'estructura.

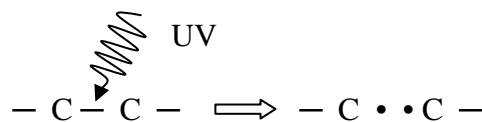
- *Càrregues*. Les fibres de vidre curtes. Incrementen les propietats resistents del material (la resistència,  $\sigma_u$ , i el mòdul de Young, E). Si s'addicionen petites partícules d'elastòmer en un termoplàstic (tal com és el cas de les partícules de butadiè en l'ABS), la tenacitat s'incrementa. Talc, carbonat càlcic, serradures de fusta... abarateixen costos i disminueixen contraccions.
- *Plastificants*. El cas més interessant és el PVC. El PVC pur és rígid, mentre que el PVC plastificat és flexible com una goma. Els plastificants incrementen la mobilitat de les cadenes, la qual cosa es manifesta, també, en una disminució de  $T_g$ .
- *Agents escumants*. Amb aquests additius s'assoleixen densitats molt baixes i un aïllament tèrmic excel·lent. El popular porexpan™ és PS escumat. Les escumes rígides de PU s'utilitzen en l'aïllament tèrmic d'edificis.
- *Agents reticuladors*. S'utilitzen, per exemple, en la vulcanització dels cautxús.
- *Lubrificants*. És el cas de les partícules de grafit o MoS<sub>2</sub> utilitzades en els coixinets autolubrificats.

Els altres additius, tot i que s'introdueixen amb finalitats diverses, poden afectar també el comportament mecànic a través d'efectes secundaris. Per exemple, el "negre de fum" (pigment negre) afavoreix molt la cristallinització. D'aquí que les peces negres poden ser més rígides que les d'altres colors tot i que el polímer sigui el mateix.

## Additius antidegradació

En principi, estan catalogats com a tals els que actuen directament contra els mecanismes de degradació:

- Els *additius antienvelliment* poden ser *antioxidants*, estabilitzadors tèrmics (importants durant la conformació dels plàstics en l'estat fos, sobretot el PVC) o protectors contra les radiacions UV. Aquestes radiacions trenquen els enllaços covalents, tal com s'indica en la figura.



- *Retardadors de flama*
- Els lubricants i els promotors de fluència eviten la degradació durant la conformació, deguda a un escalfament local excessiu generat amb la fricció màquina-plàstic.



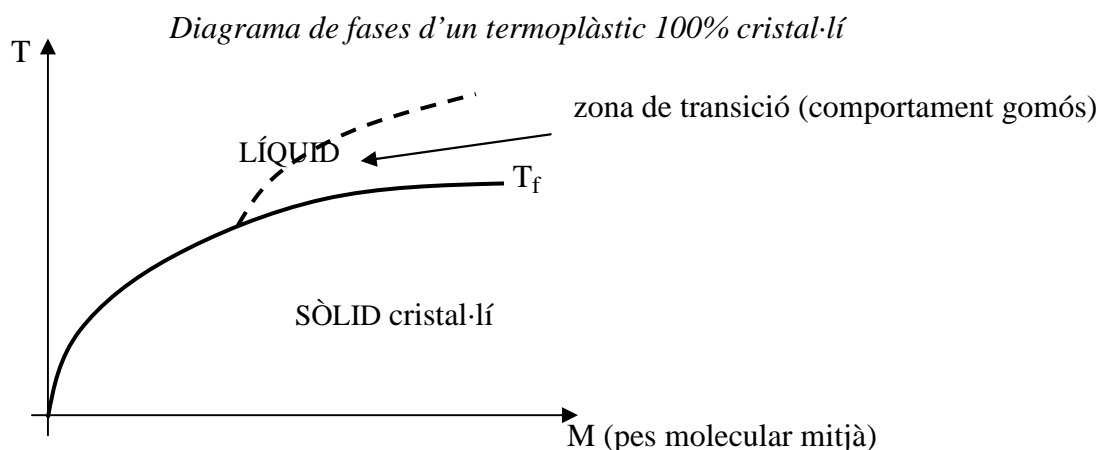
També n'hi ha que poden afavorir la degradació, com és el cas del negre de carbó, el qual disminueix molt la conductivitat tèrmica i, per tant, afavoreix l'escalfament local durant el processament.

Amb el que acabem de dir en aquest apartat, sí que pot quedar clar que, contràriament al que es pensa, els plàstics es degraden amb una certa facilitat. No són eterns. Un escultor que vulgui que la seva obra perduri no la farà de plàstic, sinó de pedra.

## 2.2 CONFORMACIÓ DE TERMOPLÀSTICS

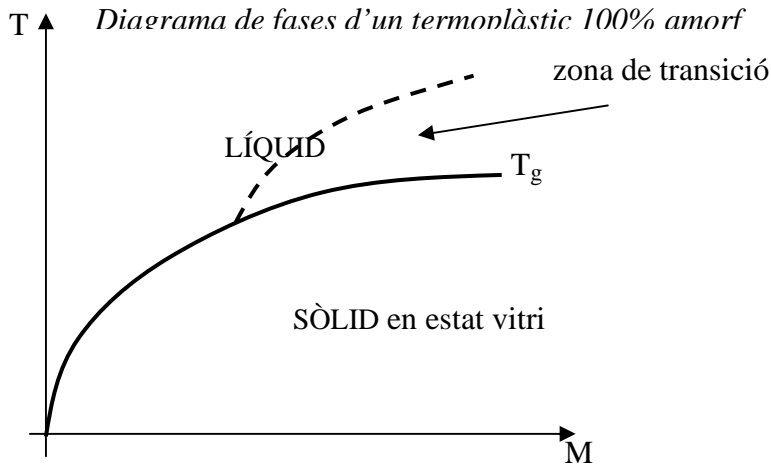
### “Diagrama de fases” d'un termoplàstic

Un termoplàstic és un plàstic que es pot fondre. Per tant, en principi, el diagrama de fases ha de considerar un punt de fusió. Tanmateix, a diferència dels compostos de molècules petites, per sobre de  $T_f$  el líquid no flueix amb facilitat. Es troba en un estat que anomenarem de *comportament gomós*. En la figura veiem com la temperatura de fusió s'incrementa a mesura que el pes molecular augmenta i com, per sobre d'una massa molecular determinada, apareix una zona de transició amb comportament gomós.



La *zona de transició* no és una fase intermèdia entre el líquid i el sòlid, sinó que es tracta de l'estat líquid amb una consistència (viscositat) molt elevada.

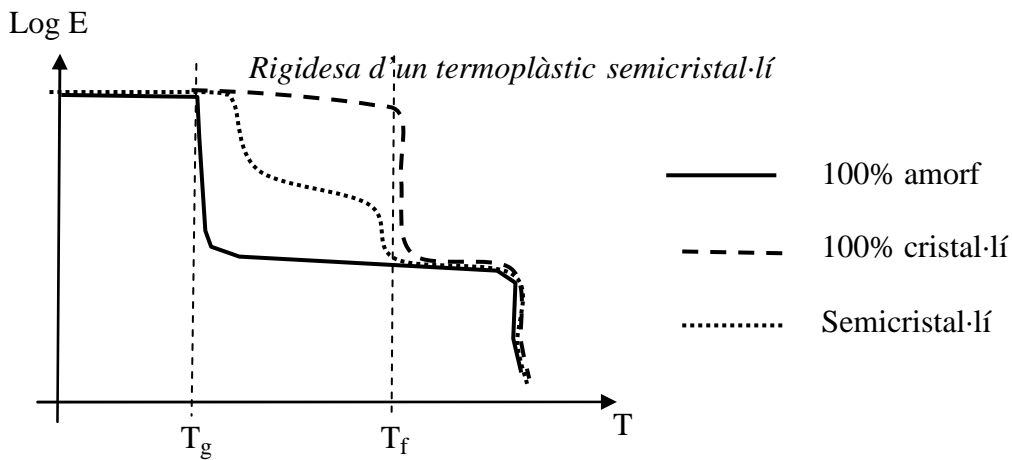
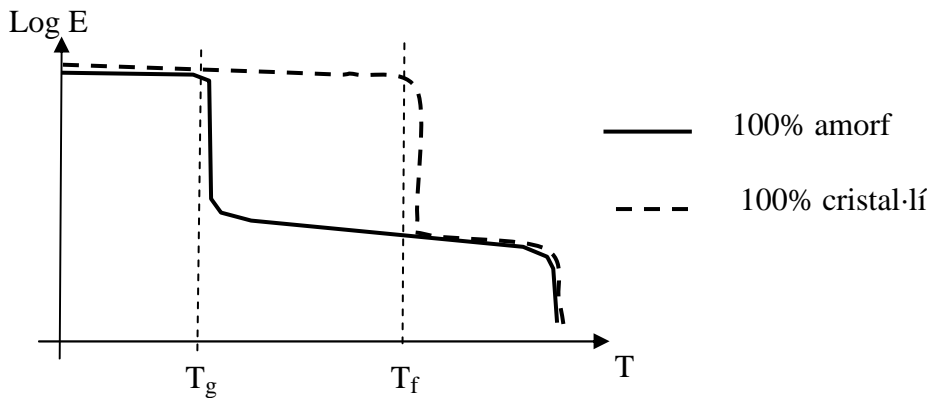
En el cas que el polímer sigui 100% amorf no podem parlar de  $T_f$ , ja que no hi ha cristalls que puguin fondre. En aquest cas, el diagrama de fases només considera el líquid i l'estat vítri.



Per tant, independentment de si s'arriba al líquid des de l'estat vitri o l'estat cristal·lí, aquest líquid presentarà dos tipus de comportament diferenciats: l'estat gomós i l'estat fos.

S'anomena pròpiament *fos* l'estat en què el líquid flueix, mentre que en l'estat *gomós* el líquid es comporta com una goma. Per a un pes molecular determinat, es pot representar com varia la rigidesa, E, en funció de la temperatura:

*Variació de la rigidesa amb la temperatura en un termoplàstic*



Fixem-nos, en la figura, que la zona de comportament gomós és més estreta en els polímers cristal·lins. Per a un polímer semicristal·lí, cada fase (amorfa i cristal·lina) es comporta segons el seu propi diagrama. El diagrama del conjunt del material presenta un comportament mixt.

### Estat dels termoplàstics durant la conformació

Queda clar que el comportament d'un termoplàstic depèn molt de la temperatura:

Estat sòlid ( $T \leq T_f$ )	=	elàstic i tenaç
Estat vitri ( $T < T_g$ )	=	elàstic i fràgil
Estat fos	=	deformació viscosa
Estat gomós	=	comportament intermedi en què té un paper tant la deformació elàstica com la deformació viscosa ( <i>comportament viscoelàstic</i> )

Els termoplàstics es conformen, només, en dos estats:

- En estat fos. És el cas de les tècniques d'extrusió, injecció, emmotllament del fos, calandratge, etc.
- En estat gomós. La termoconformació i el bufatge són les dues tècniques més importants d'aquest grup.

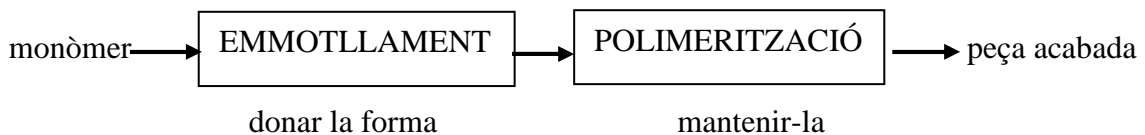
En totes aquestes tècniques la forma es manté refredant la peça.

### Tècniques especials de conformació de termoplàstics

A part de les tècniques que acabem d'anomenar, hi ha unes tècniques que donen la forma al termoplàstic en un estat especial.

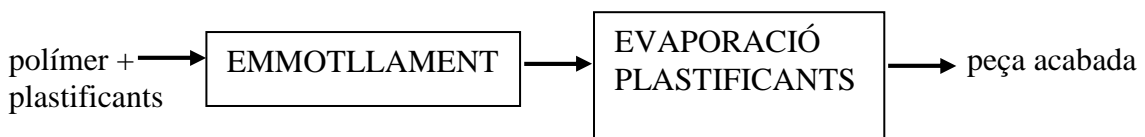
#### a) Emmotllament del monòmer (PMMA)

La conformació es fa quan el termoplàstic encara no està polimeritzat, sinó que es troba en forma de monòmer.



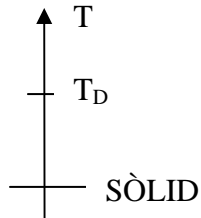
#### b) Emmotllament de suspensions (plastisols de PVC)

En aquesta tècnica el polímer està dissolt en un líquid de pes molecular més baix, el qual flueix fàcilment sense haver d'escalfar-lo.

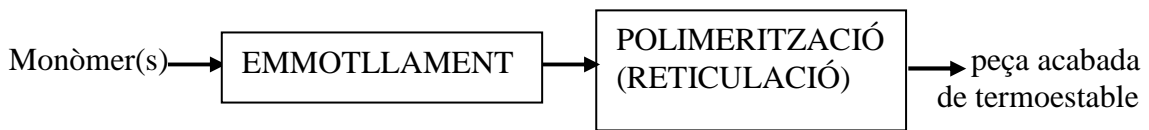


## 2.3 CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES

El diagrama de fases d'un termoestable conté com a única temperatura de referència la seva temperatura de degradació,  $T_D$ .



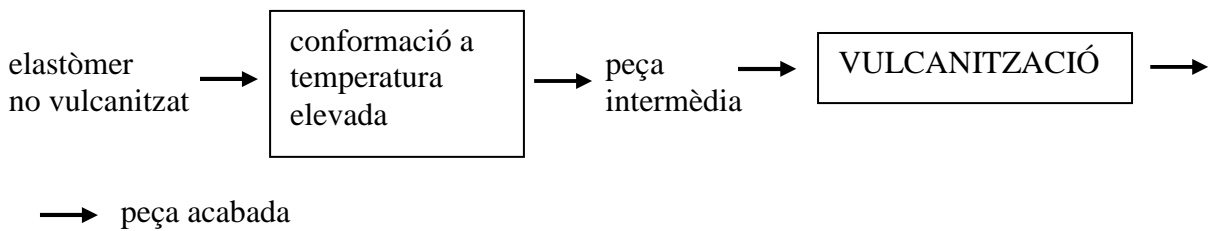
Recordem que un termoestable no es fon ni es reblaneix quan s'escalfa. Per tant, no hi ha manera de conformar-lo com a tal. L'única opció possible és la següent:



En aquest cas no és necessari refredar per tal de mantenir la forma.

## 2.4 CONFORMACIÓ D'ELASTÒMERS

Els elastòmers es comporten de manera diferent abans i després de vulcanitzar. Abans de *vulcanitzar* un elastòmer es pot considerar com un termoplàstic de cadenes molt llargues, el qual es troba en l'estat gomós a temperatura ambient. Després, els encreuaments entre les cadenes impedeixen que fongui, tal com passa amb els termoestables. Per tant, la seva conformació segueix una estratègia intermèdia entre els termoplàstics i els termoestables:

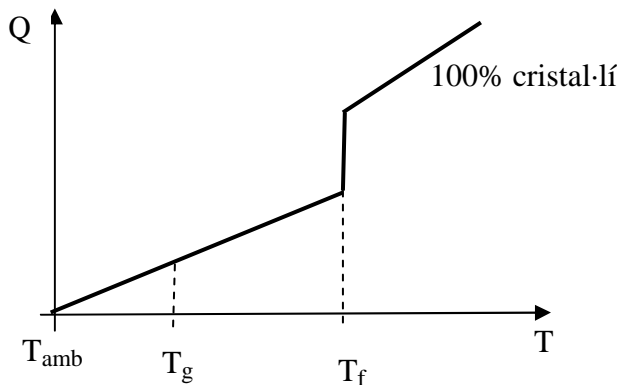


### 3. FUSIÓ I SOLIDIFICACIÓ DE TERMOPLÀSTICS

Un gran nombre de tècniques de conformació de termoplàstics necessiten escalfar el material fins a fondre'l. Atès que el temps necessari per refredar la peça és moltes vegades determinant en la cadència de producció, estudiarem la calor involucrada en el procés, així com la dinàmica de refredament. Ja hem apuntat, en temes anteriors, que la velocitat de refredament pot influir també sobre l'estructura del material (cristal·linitat, tensions internes...).

#### Fusió de termoplàstics

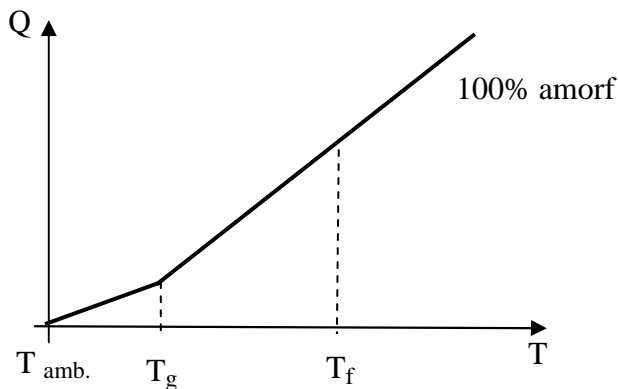
Suposem que escalfem un plàstic fins a la fusió. Vegem quina és la calor absorbida en funció de la temperatura.



Per a un material 100% cristal·lí l'únic canvi de fase és a  $T_f$ , de manera que tenim una capacitat calorífica a  $T < T_f$  i una altra a  $T > T_f$ . A més, hem de comptar la calor deguda a la fusió,  $L_f$ :

$$Q_{crist} = m(C_{crist}(T_f - T_{amb}) + C_{fos}(T - T_f) + L_f)$$

Quan es tracta d'un plàstic 100% amorf, la situació és molt diferent.



L'únic canvi de fase és a  $T_g$ . Tanmateix contràriament a la fusió, la transició vítria no involucra una calor latent de fusió. Per tant:

$$Q_{amorf} = m[C_{vitri}(T_g - T_{amb}) + C_{fos}(T - T_g)]$$

En el cas d'un polímer semicristal·lí podem considerar que cada fase es comporta de manera independent. En els casos reals, un càlcul exacte hauria de tenir en compte, a més, la dependència de la calor específica amb la temperatura.

Càlcul simplificat:  $Q = m(T - T_{amb})\bar{C} + mX_{crist}L_f$

$\bar{C}$  valor mitjà

$X_{crist}$  fracció cristal·lina (tant per “1”)

Més simplificat:  $Q = m(T - T_{amb})\bar{C} + m\bar{L}_f$

$\bar{L}_f$  calor de fusió “com si es fongués tot el material”

Simplificadíssim:  $Q = m(T - T_{amb})\bar{\bar{C}}$

$\bar{\bar{C}}$  en aquest cas s'inclou  $L_f$  en  $\bar{C}$

Detallem aquestes maneres de calcular simplificades perquè apareixen en diversos llibres. Tanmateix, poden portar a errors considerables.

## Origen de l'energia per escalfar el plàstic

Bàsicament el plàstic s'escalfa per:

- aportació externa de calor
- fricció amb la màquina (perill d'escalfament massa localitzat)
- fricció interna en l'estat fos (viscositat)

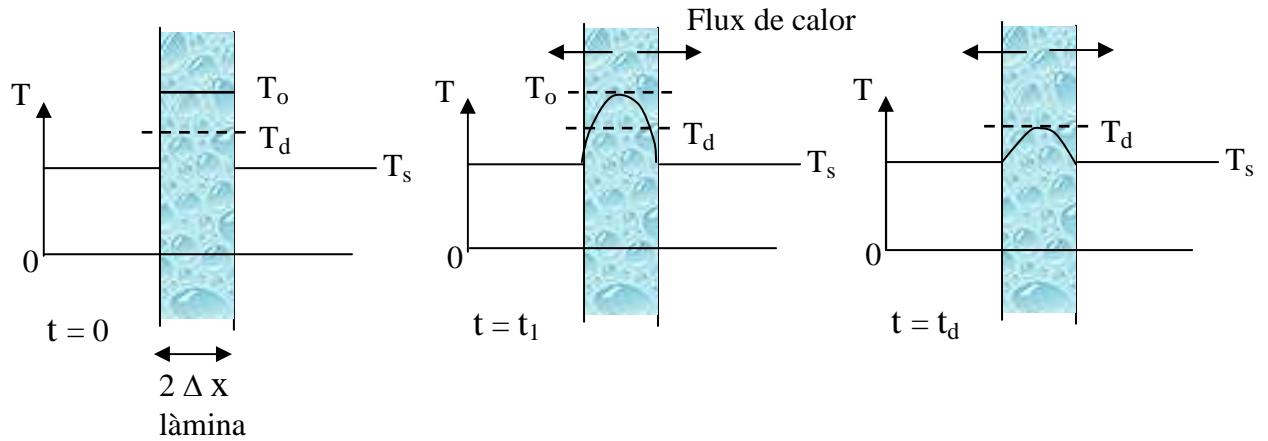
## Refredament de termoplàstics: difusivitat tèrmica

El refredament és necessari per mantenir la forma que hem donat a una temperatura elevada. En principi no cal refredar fins a  $T_{amb}$ , sinó fins a una temperatura en la qual el material ja no es deformi sota l'acció del propi pes (temperatura de distorsió tèrmica =  $T_d$ ). Aquesta temperatura depèn del material i, en una mesura menor, de la massa de la peça. La velocitat de refredament dependrà del següent:

- la calor acumulada  $\rightarrow C_p$  (capacitat calorífica a P constant)
- la capacitat de transportar la calor pel plàstic  $\rightarrow K$  (conductivitat tèrmica)
- la geometria  $\rightarrow$  gruix de la peça,  $2 \Delta x$

Plantegem el problema següent: volem calcular el temps necessari per tal que la temperatura d'una làmina baixi des de la *temperatura de conformació*,  $T_o$ , fins a la de distorsió tèrmica,  $T_d$ .

Anàlisi qualitativa: refredem tot mantenint la temperatura de la superfície  $T_s$  constant. Per exemple, amb una circulació contínua de fluid refrigerant.



Anàlisi quantitativa: calculem com depèn el temps de refredament dels paràmetres de la peça i la temperatura del refrigerant.

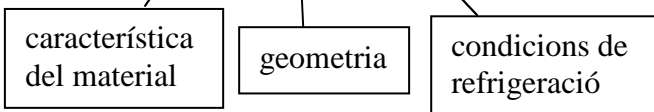
Calor per dissipar:  $Q \approx A2\Delta x\rho C_p(T_0 - T_d)$  on:  $\rho$  = densitat

Velocitat de dissipació mitjana:  $\bar{v} \approx 2A\kappa \frac{(T_0 - T_s)}{\Delta x}$

Podem escriure que  $Q = \bar{v}t_d$ , de manera que arribem a la relació següent:

$$\Delta x\rho C_p(T_0 - T_d) \approx \kappa \frac{T_0 - T_s}{\Delta x} t_d$$

$$t_d \approx \frac{\rho C_p}{\kappa} (\Delta x)^2 \frac{T_0 - T_d}{T_0 - T_s}$$



$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C_p} = \text{difusivitat}$$

És interessant adonar-se que la capacitat de refredar-se d'un plàstic depèn de la difusivitat,  $\alpha$ . Per tant, pot ser que un polímer no gaire bon conductor ( $\kappa \downarrow$ ) es refredi ràpidament si la seva calor específica ( $C_p$ ) és prou baixa.

### Càlcul exacte del temps de refredament

El càlcul exacte del *temps de refredament*,  $t_d$ , passa per la resolució d'equacions diferencials i està fora de l'abast de l'assignatura. Normalment, si la geometria de la peça és prou senzilla, trobarem el resultat exacte en taules i figures publicades en llibres

sobre transferència de calor. En aquest apartat explicarem com s'ha de llegir correctament aquesta informació i com s'ha d'utilitzar.

Reescrivim la solució aproximada tot definint les variables següents:

$$a) \Delta T \equiv \frac{T_d - T_s}{T_0 - T_s}$$

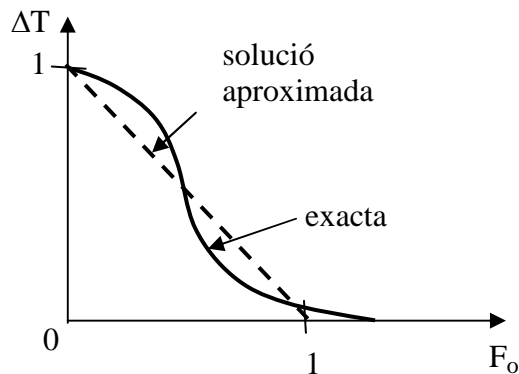
és el salt tèrmic, relatiu al salt inicial  $(T_0 - T_s)$  que queda per refredar completament la peça.

$$b) F_0 \equiv \frac{\alpha t_d}{(\Delta x)^2}$$

s'anomena el *mòdul de Fourier* i es podria interpretar com l'oportunitat que hem donat a la peça de refredar-se.

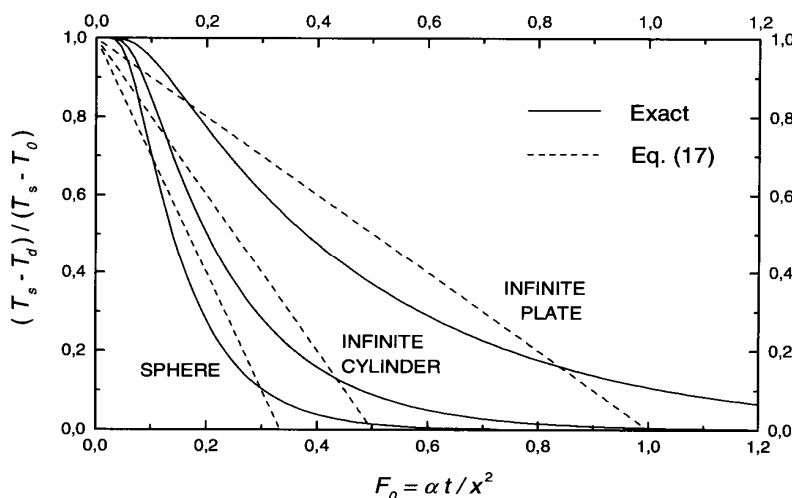
En funció d'aquestes variables, la solució aproximada s'escriu com:

$$\Delta T = 1 - F_0$$



Aquesta equació es pot interpretar dient que la peça s'haurà refredat més ( $\Delta T \downarrow$ ) a mesura que hagi tingut més oportunitat de refredar-se ( $F_0 \uparrow$ ).

El fet interessant és que la solució exacta s'aproxima bastant bé a aquest resultat tan simple. En el rang de  $\Delta T$  d'interès el temps aproximat s'allunya com a molt un 20% del temps exacte. També cal remarcar que en la solució exacta les variables del problema també s'agrupen en  $\Delta T$  i  $F_0$ . És a dir, que  $\Delta T$  és efectivament una funció de  $F_0$ .



Solució exacta i aproximada per a peces de geometria simple (atenció al significat geomètric de  $x$ ).



Exemple: Calculeu el temps de refredament necessari per a una làmina de PC.  $T_o = 310^\circ\text{C}$ ,  $T_s = 90^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 150^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 13,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$   
 Per a dos gruixos a) 1 mm, b) 2 mm

Calculem el salt tèrmic:  $\Delta T \equiv \frac{T_d - T_s}{T_o - T_s} = 0,27$

Anem a la gràfica i obtenim el valor de  $F_o = 0,48$

Ara ja podem calcular  $t_d$ :

$$F_o = \frac{\alpha t_d}{x^2} \quad ; \quad t_d = \frac{x^2 F_o}{\alpha}$$

$$\text{a) Per a } 2x = 1 \text{ mm} \rightarrow t_d = \frac{0,25 \cdot 10^{-6} \cdot 0,48}{13,9 \cdot 10^{-8}} = 0,6 \text{ s}$$

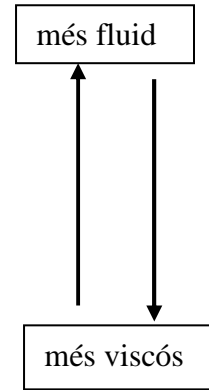
$$\text{b) Per a } 2x = 2 \text{ mm} \rightarrow t_d = 3,4 \text{ s}$$

De fet, de la fórmula queda clar que  $t_d \propto x^2$ . Per tant, si el gruix és doble el temps s'incrementa per un factor 4.

## 4. REOLOGIA DE POLÍMERS FOSOS

La majoria de tècniques de transformació treuen partit del comportament viscos dels polímers a temperatures elevades. La *reologia de polímers fosos* té per objecte l'estudi del capítol: l'anàlisi de la fluència dels polímers fosos. Comencem amb una pinzellada sobre la viscositat en l'estat fos tot comparant el valor de la viscositat de substàncies comunes amb la de diversos materials polímers.

<u>Substància</u>	<u>viscositat</u> (Pa · s )
Aigua	$10^{-3}$
Oli d'oliva	$10^{-1}$
Pintures	$10^{-2} \div 10^{-1}$
Plastisols de PVC	$1^{-3} \div 10^{-1}$
Xarop	$10^2$
Polímers fosos	$10^2 \div 10^6$



Veiem que la viscositat dels polímers fosos és relativament elevada, de manera que les pressions per fer-los fluir seran necessàriament grans. En aquest capítol estudiarem els fenòmens lligats a:

- la viscositat a la cisalla
- la viscositat a la tracció
- la resposta elàstica

Fins i tot en l'estat fos, el comportament dels polímers és viscoelàstic, ja que el fos també presenta una resposta elàstica.

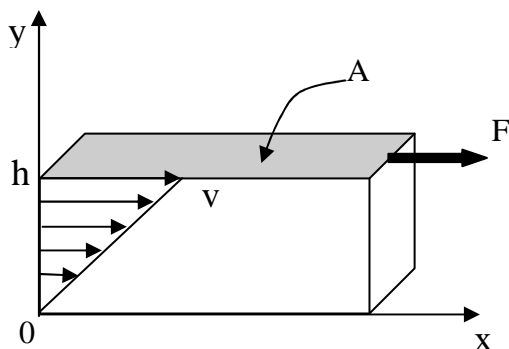
### 4.1 VISCOSITAT A LA CISALLA

#### Definició

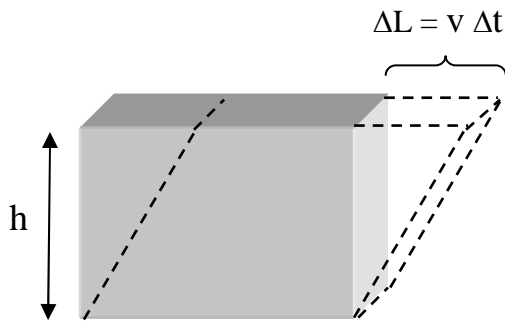
Tal com se sol procedir en textos elementals de física de fluids, definirem la viscositat d'un fluid a partir del dibuix següent, el qual representa un cas ideal en què es manté en moviment una capa de fluid de gruix  $h$  tot aplicant una força  $F$ .

La força que hem de fer sobre la superfície  $A$  per tal de *mantenir-la* en moviment és igual a:

$$F = \eta A \frac{dv}{dy} \quad \text{on } \eta \text{ és la viscositat, que té per unitats } \text{N s} / \text{m}^2 = \text{Pa s}$$



Podem interpretar l'expressió d'una altra manera. Podem considerar que el resultat de l'esforç aplicat no és res més que la *deformació* del fluid.



Per efecte de l'esforç tallant  $\tau = F/A$ , l'element de volum del fluid s'ha deformat. Calculem la *deformació de cisalla*,  $\gamma$ , entre 0 i  $\Delta t$ :

$$\gamma = \frac{\Delta L}{h} = \frac{v\Delta t}{h} = \Delta t \frac{dv}{dy}$$

de manera que la *velocitat de deformació*,  $\dot{\gamma}$ , val:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{\gamma}{t} = \dot{\gamma}$$

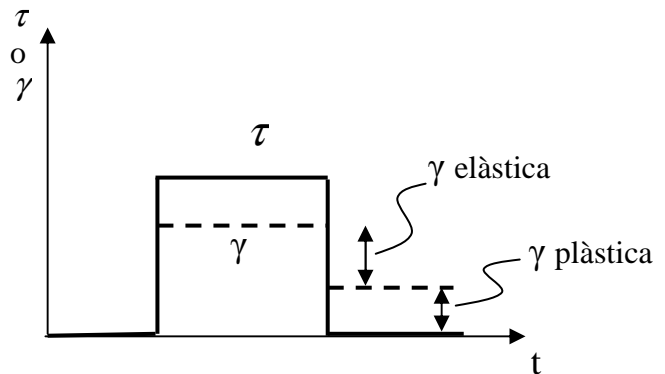
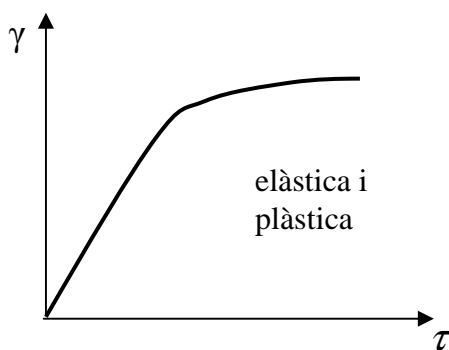
podem interpretar, doncs, el valor  $(dv/dy)$  com a la *velocitat de deformació*. D'aquí resulta que:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

### Deformació elàstica, plàstica i viscosa

La darrera expressió ens dona peu a distingir entre tres tipus de deformació: elàstica, plàstica i viscosa. Ara les explicarem tot observant la dependència de la deformació amb l'esforç aplicat i amb el temps.

#### Deformació elàstica i deformació plàstica

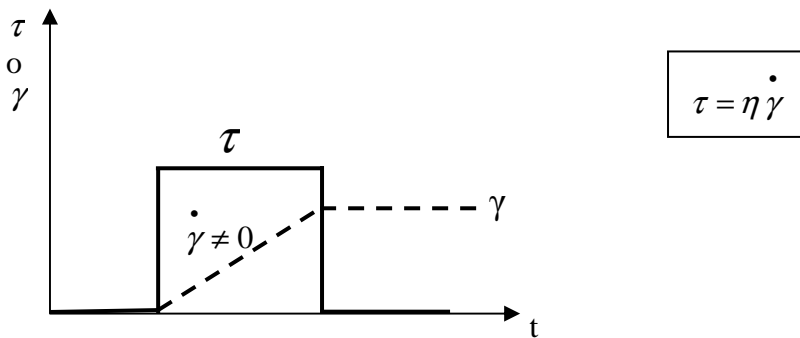


Tant la *deformació elàstica* com la *deformació plàstica* són independents del temps. Només depenen de l'esforç aplicat a cada moment. Per a la deformació elàstica es compleix la relació:

$$\tau = G\gamma_{el}$$

on  $G$  és el *mòdul de cisalla*. Aquesta expressió ens diu que  $\gamma_{el}$  es fa zero quan deixa d'aplicar-se l'esforç.

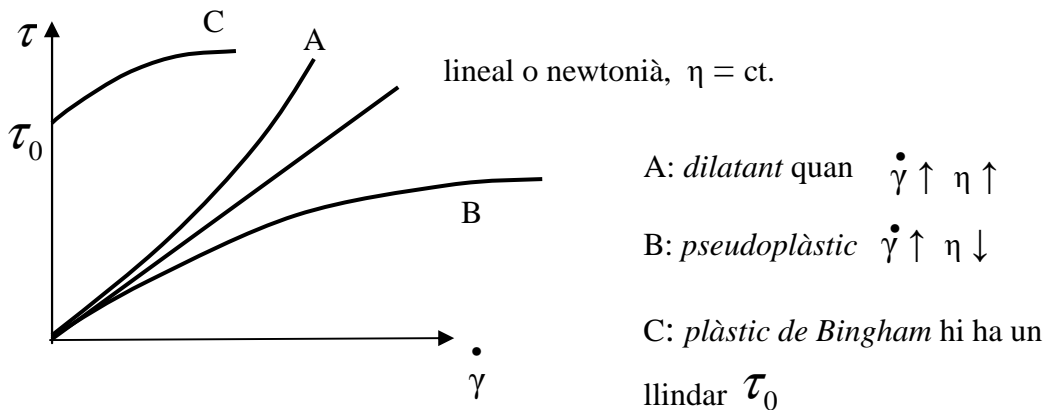
En el cas de la *deformació viscosa*, el temps és fonamental.



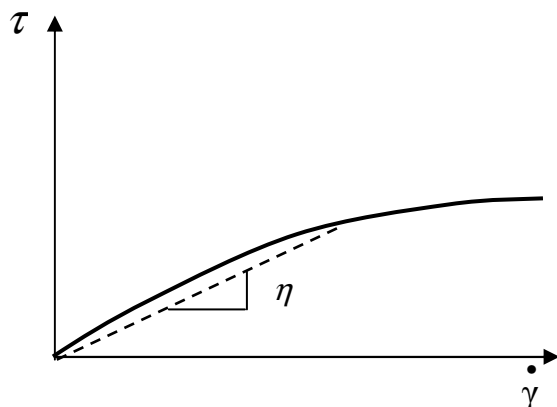
La deformació viscosa, igual com passa amb la deformació plàstica, no es recupera. La diferència es troba en el fet que  $\gamma_{plast}$  no depèn del temps d'aplicació de l'esforç.

### Comportament viscos lineal i no lineal

Si la viscositat és constant (no depèn de l'esforç aplicat), llavors la relació entre l'esforç i la deformació viscosa serà *lineal (fluid newtonià)*. Si la viscositat creix, el fluid és *dilatant*, mentre que s'anomena *pseudoplàstic* si la viscositat disminueix. Aquests dos darrers casos corresponen a comportaments no lineals. Per fer-ho complet podem esmentar el *plàstic de Bingham*, en el qual és necessari superar un valor llindar de l'esforç perquè el fluid comenci a deformar-se. Aquests diversos comportaments es resumeixen en la figura següent:



Tot i que en els fluids no lineals la viscositat no és constant, se sol definir la *viscositat aparent* com el quocient entre l'esforç i la velocitat de deformació.



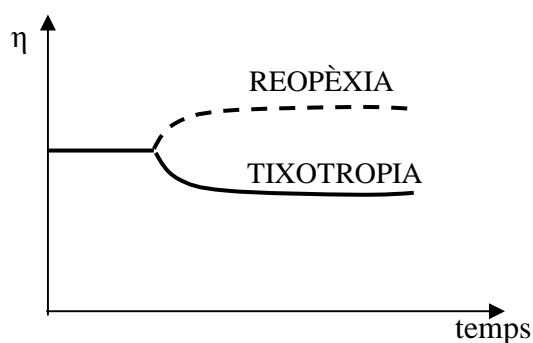
$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$  amb aquesta definició l'expressió

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

serà vàlida per a tots els fluids.

### Dependència amb el temps

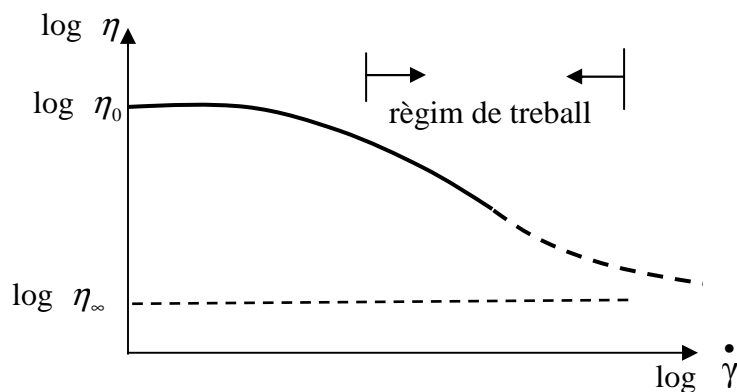
En els polímers fosos es dona el comportament singular segons el qual si mantenim constant  $\dot{\gamma}$  pot ser que l'esforç necessari variï en el temps, tal com expliquem en el dibuix.



Aquesta evolució ens diu que l'estructura del fluid canvia a mesura que va fluint. Normalment, al cap d'un cert temps de deixar de fluir es recupera el valor de  $\eta$ .

### Viscositat en polímers fosos

Els polímers fosos són *pseudoplàstics* i *tixotròpics*. Una gràfica típica en la qual es detalla la dependència de la viscositat amb la velocitat de deformació sol ser la de la figura següent, en la qual l'escala dels eixos és logarítmica.



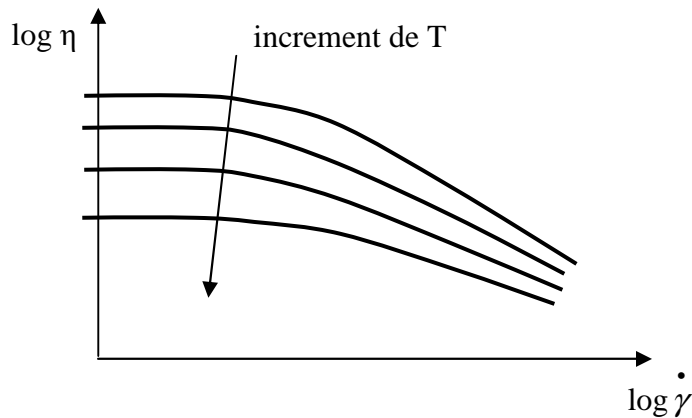
Normalment, no s'arriba al valor  $\eta_{\infty}$  perquè, quan la velocitat de tall es fa molt gran, el plàstic s'escalfa massa i es degrada. En les condicions normals de processament la dependència de la viscositat amb la velocitat de tall sol seguir l'anomenada *lei de la potència*:

$$\eta = nK\dot{\gamma}^{n-1} \quad 0 < n < 1$$

En el règim de treball la viscositat sol ser molt menor que la *viscositat estàtica*  $\eta \approx 10^{-2} \eta_0$ .

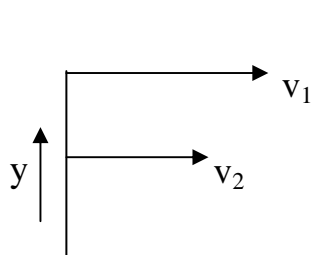
### Dependència amb la temperatura

La dependència amb la temperatura és més marcada en el règim estàtic,  $\eta_0$ , que en el règim pseudoplàstic. Això queda clar en la figura següent, on es veu que les corbes estan més separades per baixes velocitats de tall.



### Origen microscòpic de la viscositat en els polímers

En general, la viscositat d'un líquid es pot entendre com una mena de fricció interna que tendeix a aturar l'estat de moviment. Fins i tot en líquids sense atracció entre les molècules hi ha una viscositat finita. L'explicació es troba en els xocs moleculars.



Considerem dues capes de fluid que es mouen a una velocitat diferent ( $v_1$  i  $v_2$ ). L'agitació tèrmica farà que algunes molècules de la capa 2 es desplacin cap a la capa 1. Com que es mouen més a poc a poc, inevitablement xoquen amb les molècules de la capa 1 i frenen el seu moviment. Com més gran sigui la diferència entre  $v_1$  i  $v_2$  més elevat haurà de ser l'esforç aplicat necessari per contrarestar l'energia dissipada en els xocs.

D'aquí que  $\tau \propto dv/dy$ .

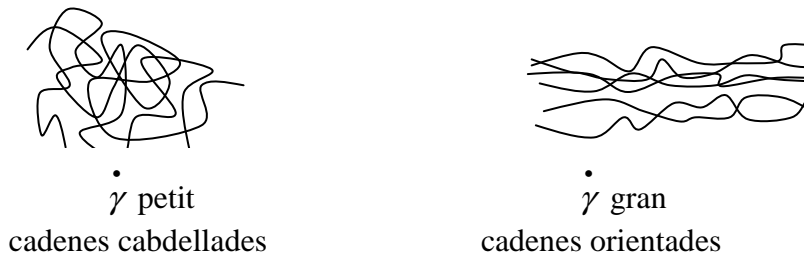
En el cas dels polímers, atesa la seva estructura peculiar, la situació és molt més complexa. En particular, els aspectes estructurals següents tenen una influència clara sobre el valor de  $\eta$ :

- a) els enllaços secundaris entre les cadenes (atraccions intermoleculares)
- b) la tendència de les cadenes a cabdellar-se
- c) el “volum lliure” que queda entre les cadenes

Tenint presents aquests elements estructurals, ara veurem com podem entendre les dependències observades de la viscositat.

- *Dependència amb  $\dot{\gamma}$*

A velocitats de tall grans, les cadenes s’orienten segons la direcció del flux (vegeu la figura). En aquesta situació, la fluència serà més fàcil ( $\eta$  menor).



- *Comportament tixotròpic*

El descabdellament no és instantani, sinó que triga un cert temps. Per tant, a temps més llargs, les molècules estan més orientades i la viscositat disminueix. Després d’un temps de repòs, les molècules tornen a cabdellar-se i la viscositat recupera el seu valor estàtic (més gran).

- *Dependència amb la temperatura*

El volum lliure entre les molècules creix a mesura que la temperatura s’allunya de  $T_g$ . Si queda més espai entre les molècules, és lògic que els moviments relatius siguin més fàcils. Per tant, la viscositat disminuirà a mesura que la temperatura s’allunyi de  $T_g$ .

La dependència amb la temperatura pren la forma general:

$$\log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2(T - T_g)} \quad (\eta_0 \text{ és la viscositat estàtica})$$

on  $C_1$  i  $C_2$  són constants que depenen molt poc del polímer ( $C_1 \approx 17,4$ ,  $C_2 \approx 51,6$ ). Aquest resultat tan general prové del fet que la dependència del volum lliure amb  $T - T_g$  és pràcticament independent del polímer. Hem de destacar que, pròpiament, la dependència directa de la viscositat amb l’agitació tèrmica és mínima. Això es demostra amb l’experiment següent: si escalfem i, a la vegada, incrementem la pressió de manera que el volum lliure es mantingui constant, llavors la viscositat no varia. Podem expressar aquest resultat en forma matemàtica amb l’equació següent:

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial T} \right|_{V=ct} = 0$$

## Dependència de $\eta$ amb l'estructura de les cadenes

La viscositat depèn de la longitud de les cadenes. Quan el pes molecular,  $M$ , és baix,

$$\eta_0 = B \cdot M$$

mentre que per a pesos moleculars grans

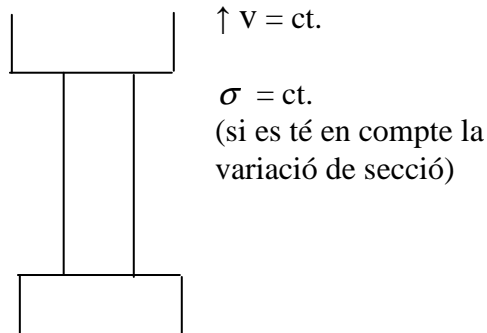
$$\eta_0 = B' \cdot M^k \quad 3 < k < 4 \quad (\text{per a } M > M_c)$$

on  $M_c$  és un valor crític del pes molecular que indica el canvi de comportament.  $M_c$  depèn del polímer concret. Per exemple,  $M_c = 4.000$  per al PE i  $38.000$  per al PS. És fàcil d'entendre l'increment de la viscositat amb el pes molecular si pensem que per a  $M$  grans les cadenes estan més cabdellades.

Per a un mateix pes molecular, la viscositat varia amb la presència de ramificacions a la molècula. Un polímer més ramificat tindrà una viscositat més elevada.

## 4.2 VISCOSITAT A LA TRACCIÓ

La *viscositat a la cisalla* és la que governa la fluència en tubs i dins dels motlles d'injecció. Ara bé, atès que els polímers fosos tenen prou consistència, també es poden conformar amb esforços de tracció (per exemple, durant el bufatge d'ampolles o bé durant la fabricació de films). Imaginem un "assaig a tracció" com el que s'indica en la figura en el qual deformem una proveta de polímer fos a velocitat constant.



Definim la *viscositat a la tracció* com el quocient entre l'esforç i la velocitat de deformació mesurats durant aquest assaig:

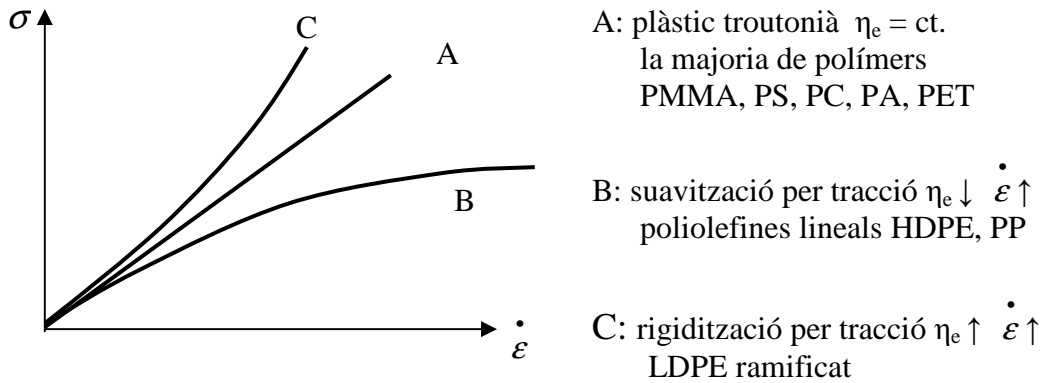
$$\eta_e \equiv \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}}$$

$\eta_e$  també s'anomena *viscositat de Trouton*. Per a un fluid newtonià es pot demostrar que  $\eta_e = 3 \cdot \eta$ .

## Comportament lineal i no lineal

Tal com ja passava amb la viscositat a la cisalla, la viscositat a la tracció pot ser constant o bé pot variar amb la velocitat de deformació. Distingim, doncs, els tres tipus de comportament indicats en la gràfica següent:





### Resistència de polímers fosos

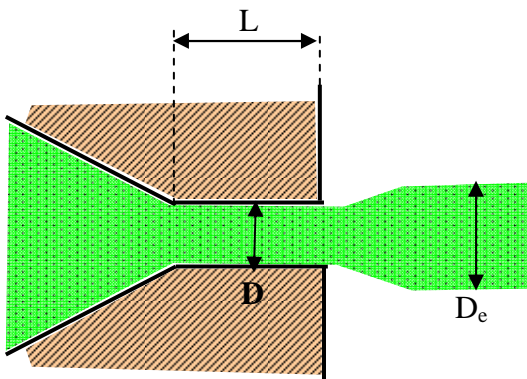
En el comportament viscos, la deformació pot ser tan gran com es vulgui sense que es produeixi la fractura. La fractura a tracció s'esdevé quan  $\dot{\epsilon}$  és gran. El valor de l'esforç corresponent a aquest valor màxim de  $\dot{\epsilon}$  és la *resistència del fos (melt strength)*.

## 4.3 RESPOSTA ELÀSTICA EN POLÍMERS FOSOS

### Descripció del comportament elàstic

Amb tot el que ja hem explicat, queda clar que els polímers fosos són fluids de comportament complex. Un aspecte que encara no hem tractat és la seva resposta elàstica. Tot i que la deformació sigui viscosa, sempre hi ha una certa tendència del polímer fos a recuperar la forma prèvia a la deformació (*resposta elàstica*). Trobem una manifestació espectacular del comportament elàstic dels polímers fosos a la sortida del dau d'una extrusora en el fenomen conegut com *inflament*. Vegem de què es tracta en la figura.

*Inflament en el dau d'extrusió*



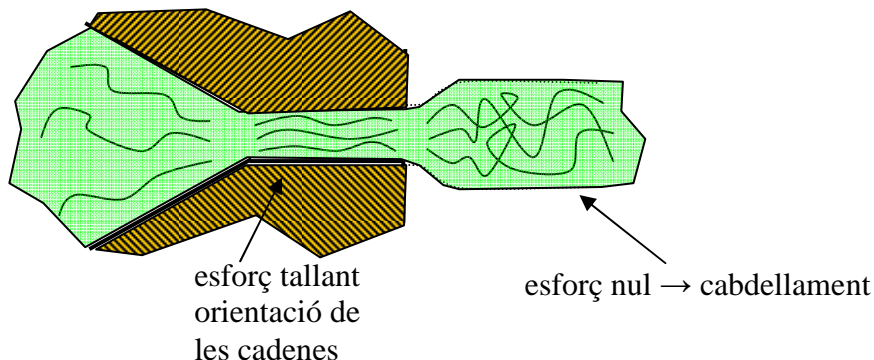
Es defineix el *factor d'inflament*, B, com:

$$B \equiv D_e / D$$

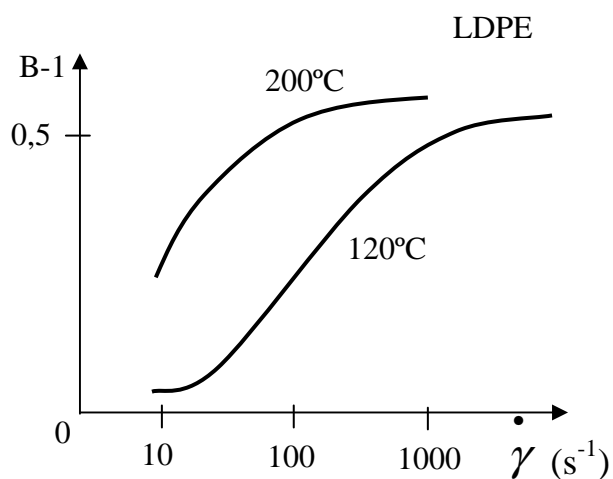
Experimentalment s'observa que  $1 < B < 3$ . Aquest comportament és típic d'un fluid pseudoplàstic, mentre que per a un líquid newtonià en lloc de l'inflament es produeix una reducció aproximada del 13% del diàmetre.

## Explicació de l'inflament

L'inflament no és res més que el resultat del cabdellament de les cadenes a la sortida del dau d'extrusió. Com a resultat, la secció transversal s'incrementa (vegeu el dibuix).

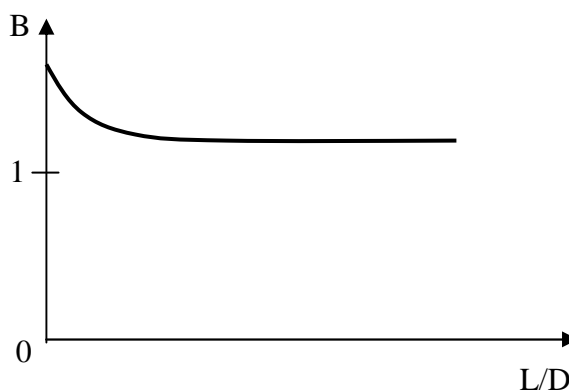


Aquesta explicació ens serveix per entendre que  $B$  disminueix quan disminueix l'esforç tallant, tal com s'observa experimentalment (figura per a l'LDPE).



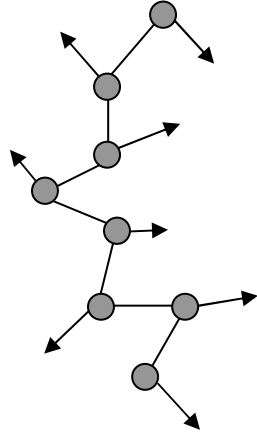
Efectivament, quan  $\dot{\gamma}$  és menor també és menor el grau d'orientació. Per tant,  $B \downarrow$  (malgrat el que sembla que es podria deduir de la figura, sembla que no es pot concloure que, en general,  $B \uparrow$  quan  $T \uparrow$ ).

D'altra banda,  $B$  disminueix quan el canal del dau és més llarg. L'explicació en aquest cas seria necessàriament massa elaborada i, simplement, deixem constància d'aquesta dependència en la figura adjunta.



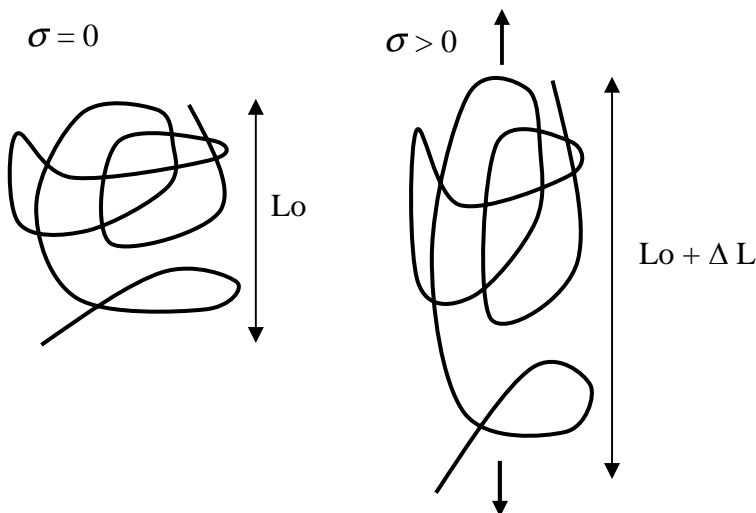
## Resposta elàstica i “memòria” del polímer fos

L'estat més estable d'un termoplàstic correspon a aquell en el qual les cadenes estan cabdellades. La raó d'això s'ha de buscar en l'agitació tèrmica.



Cada àtom de la cadena té una energia cinètica. Els moviments a l'atzar fan que la cadena, en lloc d'estar estirada, estigui cabdellada.

Podem actuar externament en contra d'aquesta tendència tot aplicant un esforç.

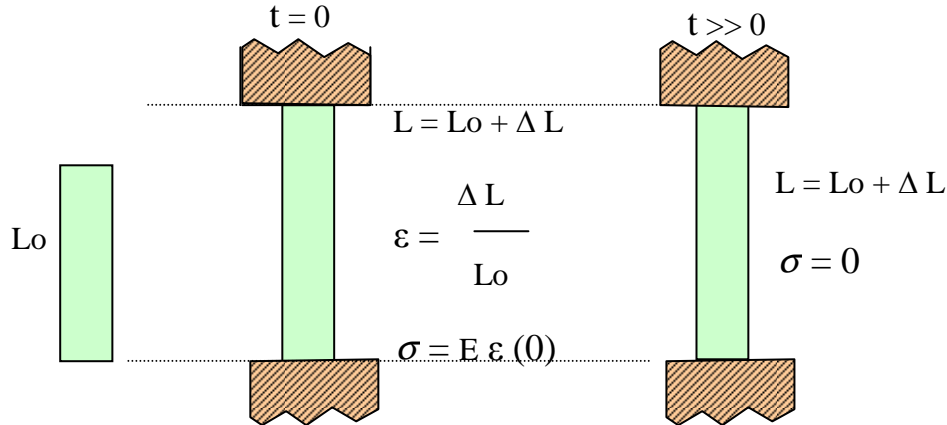


Quan  $\sigma$  torna a ser 0, la tendència natural a cabdellar-se retorna la proveta a les dimensions inicials (*resposta elàstica*).

Com hem vist, la fluència del polímer dins d'un capil·lar també provoca l'orientació de les seves cadenes. Sempre que es doni l'orientació de les cadenes, aquestes tendeixen a cabdellar-se. Aquesta tendència correspon a una resposta elàstica en el sentit que es recupera una deformació (recordem que la deformació elàstica es defineix com una deformació recuperable). La recuperació no és instantània, sinó que necessita un cert temps, ja que les cadenes es cabdellen tot vençant la fricció mútua (viscositat). De vegades el cabdellament dura temps molt llargs, de manera que hom pot parlar de la *memòria del polímer*.

### Temps de relaxació (de tensions)

El temps que triguen les cadenes a cabdellar-se es mesura amb l'assaig de la figura següent, en el qual es mesura com va disminuint l'esforç quan mantenim la deformació a un valor constant.



El *temps de relaxació* mesura el que tarden a desaparèixer les tensions en una experiència com la que acabem de descriure. Calculem-ho. En qualsevol instant de temps, l'esforç aplicat,  $\sigma$ , és justament el que es necessita per mantenir les cadenes orientades. Com que la deformació elàstica no és res més que una manifestació macroscòpica d'aquest estat orientat, llavors resultarà que  $\sigma$  creixerà amb la component elàstica de la deformació. Considerem, per simplificar, que es compleix una relació proporcional entre la deformació elàstica i l'esforç (Llei de Hook):

$$\sigma = E \varepsilon_{el} \quad (1)$$

on  $E$  és el mòdul de Young. Durant l'assaig, la deformació total (elàstica més viscosa) es manté constant:

$$\varepsilon = ct. = \frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{visc} \quad (2)$$

és a dir, que la seva derivada serà nul·la:  $0 = \frac{d\varepsilon_{el}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{visc}}{dt}$  (3)

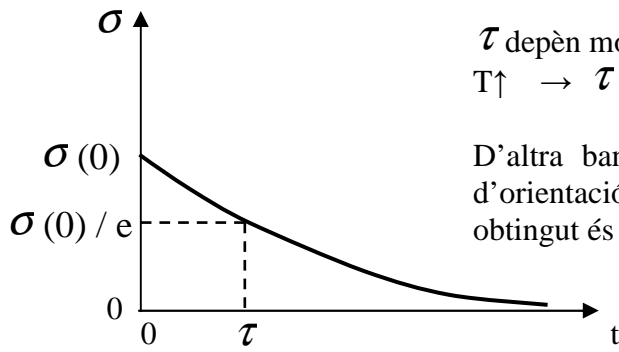
A causa del cabdellament progressiu de les cadenes,  $\varepsilon_{el}$  va disminuint. Aquesta disminució comportarà (d'acord amb l'equació (3)) un increment de la deformació viscosa,  $\varepsilon_{visc}$ . Fixem-nos que aquest resultat està d'acord amb el fet que sota un esforç aplicat la deformació viscosa creix amb el temps.

Si ara substituïm  $\varepsilon_{el}$  per  $\sigma/E$  i  $\dot{\varepsilon}_{visc}$  per  $\dot{\sigma}/\eta_e$  a l'equació (3) i aïllem, obtenim:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{E}{\eta_e} \sigma \quad (4) \quad \text{que, integrada, dóna:}$$

$$\sigma = \sigma(0) e^{-t/\tau}$$

on  $\sigma(0)$  és la tensió aplicada a  $t = 0$  i  $\tau = \eta_e/E$  és el temps de relaxació.

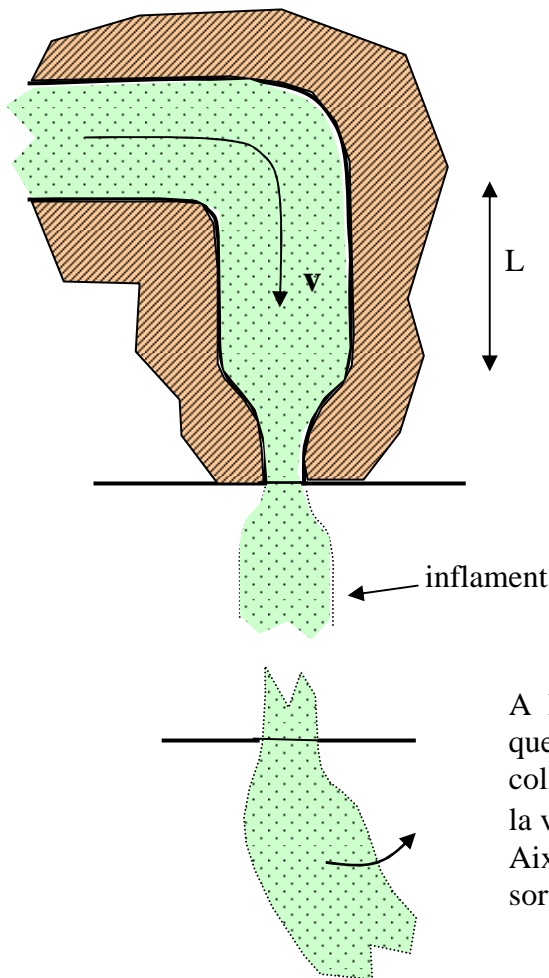


$\tau$  depèn molt de la temperatura:

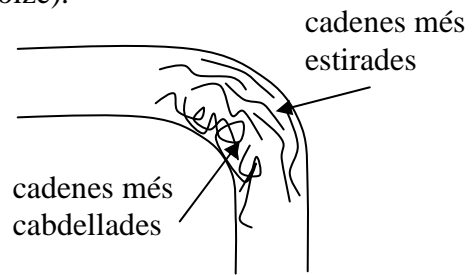
$T \uparrow \rightarrow \tau \downarrow$  i la relaxació és més ràpida.

D'altra banda, tant  $\eta_e$  com  $E$  depenen del grau d'orientació, de manera que la solució  $\sigma(t)$  que hem obtingut és només aproximada.

### Exemple d'aplicació del temps de relaxació



A causa del colze, a la sortida de l'extrusora el producte tendeix a cargolar-se (recorda que ha passat el colze).



A la sortida la recuperació elàstica farà que es cargoli en sentit contrari al del colze. Per tal d'evitar-ho es pot disminuir la velocitat d'extrusió fins que  $L/v < \tau$ . Així les cadenes s'hauran relaxat abans de sortir.

## 5. FLUÈNCIA DE POLÍMERS PER CONDUCTES DE GEOMETRIA SIMPLE

Aquest tema és una extensió als polímers fosos de problemes típics d'una assignatura de fluids. La solució al problema de fluència per conductes simples d'un fluid newtonià es troba, normalment, als llibres de física general. Aquí en farem un recordatori, mentre que ens entretindrem a explicar les particularitats relacionades amb el comportament pseudoplàstic dels polímers.

### Règim laminar i règim turbulent

El pas del règim laminar al turbulent depèn de la velocitat mitjana del fluid  $\bar{v}$ . A velocitats elevades el flux laminar es torna inestable i apareixen turbulències. Es pot fer una estimació de la velocitat a partir de la qual es produeix un canvi de règim gràcies al nombre de Reynolds,  $Re$ . Per a una canonada cilíndrica,  $Re$  es defineix com:

$$Re \equiv \frac{2\rho\bar{v}R}{\eta}$$

on  $\rho$  és la densitat del fluid,  $\eta$ , la seva viscositat i  $R$  és el radi del tub. Els experiments indiquen que per a  $Re < 2.000$  el règim és laminar. Atès que en els polímers *fosos*  $\eta$  és molt gran, resulta que el règim és sempre laminar en pràcticament totes les condicions de processament.

### Fluència dins d'una canonada plana

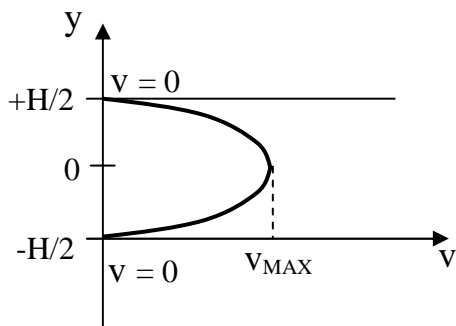
Considerem un tub de longitud  $L$  i de secció rectangular com el de la figura, de manera que  $W \gg H$ . Ens interessa calcular el *cabal*,  $Q$ , definit com el volum que flueix per unitat de temps:

$$Q = \Delta V / \Delta t$$

en funció de la *pèrdua de càrrega*,  $\Delta P / L$ . Ara resoldrem aquest problema per a un fluid newtonià, per al qual es compleix la relació

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{amb } \eta \text{ constant.}$$

Primer de tot, hem de calcular el *perfil de velocitats*. És a dir, la velocitat del fluid,  $v$ , en funció de la distància a les parets de la canonada. Les consideracions generals següents ens ajudaran a simplificar el problema:



1) Com que  $W \gg H$ , podem negligir la fricció amb les parets laterals. Per tant,  $v$  no dependrà de  $x$ . El cabal serà controlat, doncs, per la fricció amb les parets superior i inferior.

2) La fricció amb aquestes parets farà que hi hagi una làmina de fluid en contacte amb elles immòbil (*capa límit*):

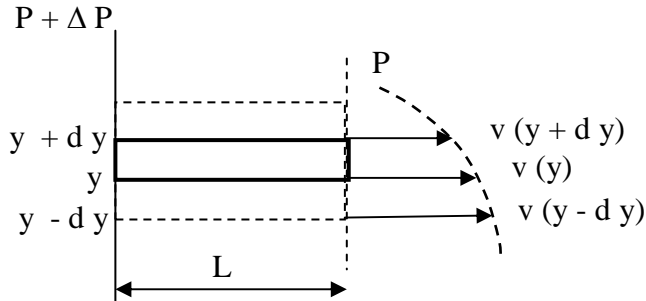
$$v(y = \pm H/2) = 0$$

3) Per simetria, podem assegurar que:

$$v(y) = v(-y)$$

i que la velocitat serà màxima al centre.

Calcularem el perfil de velocitats tot fent un balanç de les forces que actuen sobre una làmina de fluid genèrica situada a l'altura  $y$  (vegeu la figura).



La força motriu que impulsa la làmina cap endavant és deguda a la diferència de pressió (pèrdua de càrrega),  $\Delta P$ :

$$dF_p = + \Delta P W dy$$

Aquesta força contraresta la fricció amb les làmines veïnes deguda a la viscositat.

$$dF_\eta = \eta WL \left[ -\dot{\gamma}(y) + \dot{\gamma}(y - dy) \right] = \eta WL \left[ -\left. \frac{dv}{dy} \right|_y + \left. \frac{dv}{dy} \right|_{y-dy} \right]$$

El signe (-) indica que la làmina superior frena, mentre que el signe (+) indica que la làmina inferior estira cap endavant. L'expressió que queda entre parèntesis no és res més que la derivada segona de la velocitat canviada de signe. Per tant, podem escriure:

$$dF_\eta = \eta WL \left( -\frac{d^2v}{dy^2} \right) dy$$

En l'estat estacionari, el líquid avança a velocitat constant i l'acceleració és nul·la. En aquestes condicions la suma de forces ha de ser nul·la:

$$dF_p = dF_c$$

Si substituïm els valors de  $dF_i$  i reordenem l'expressió, obtenim l'equació diferencial que ens descriu el perfil de velocitats:

$$\frac{d^2v}{dy^2} = -\frac{\Delta P}{\eta L}$$

Si imposem la condició de contorn  $v\left(\pm \frac{H}{2}\right) = 0$  s'arriba a la solució:

$$v = \frac{\Delta P}{2\eta L} \left( \frac{H^2}{4} - y^2 \right)$$

que pot verificar-se simplement substituint-la a l'equació diferencial.

Ara ja podem calcular el cabal. Es tracta d'integrar el cabal d'una làmina de fluid ( $vWdy$ ) sobre tot el gruix de la canonada:

$$Q = \int_{-H/2}^{H/2} vWdy = \frac{\Delta PW}{2\eta L} \left[ \frac{H^2}{4} y - \frac{y^3}{3} \right]_{-H/2}^{H/2}$$

$$Q = \frac{WH^3 \Delta P}{12\eta L}$$

El resultat final és:

Tot i que aquesta solució correspon a una geometria particular, presenta unes característiques generals que es compleixen per a un conducte de qualsevol geometria encara que el fluid no sigui newtonià. Fixem-nos que respon a la forma general:

$$Q = f(W, H) \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{L}$$

on  $f$  és una funció que dependrà de la geometria particular (en aquest cas del gruix,  $H$ , i de l'amplada,  $W$ ). En general podem afirmar que:

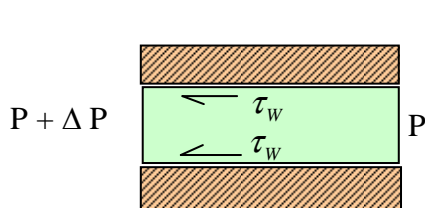
- a)  $Q$  és proporcional a la pèrdua de càrrega  $\Delta P$ . Si la secció és constant,  $Q$  és proporcional a la pèrdua de càrrega per unitat de longitud  $\Delta P/L$ .
- b)  $Q$  és inversament proporcional a la viscositat.
- c) La constant de proporcionalitat  $f(W, H)$  depèn de la geometria concreta. En el cas particular del conducte "laminar" és evident que  $Q$  ha de ser proporcional a  $W$ .

### Esforç tallant i velocitat de tall a la paret

Reordenem la fórmula del cabal per al conducte pla:

$$\frac{H\Delta P}{2L} = \eta \frac{6Q}{WH^2} \quad (\text{equació (1)})$$

El terme de l'esquerra té les dimensions d'un esforç. Ara demostrarem que és, precisament, l'esforç tallant del fluid en contacte amb la paret. Simplement es tracta de considerar l'equilibri de forces sobre tot el gruix de fluid entre 0 i  $L$ . D'una banda, la pressió als extrems exerceix una força neta igual a:



$F_P = \Delta P W H$   
la qual serà equilibrada per l'esforç tallant a les parets:

$$F_\tau = \tau_w WL$$

Igualem les dues forces i obtenim el valor de l'esforç tallant a la paret ("w" de l'anglès wall):

$$\tau_w = \frac{H\Delta P}{2L}$$

Com que, en general, es compleix,  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ , resultarà que el terme de la dreta de l'equació (1) serà la velocitat de tall a la paret:

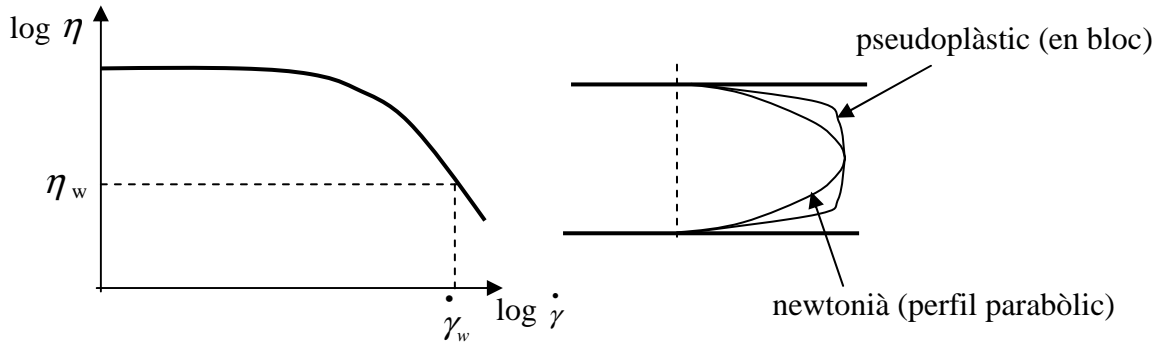
$$\frac{6Q}{WH^2} = \dot{\gamma}_w$$

Aquests tipus de relacions,  $\tau_w = \eta_w \dot{\gamma}_w$ , seran útils més endavant.



## Generalització per a un fluid pseudoplàstic

Amb independència del tipus de fluid, la velocitat de tall serà màxima a la paret. Per tant, si el fluid és pseudoplàstic, resultarà que les làmines que es troben prop de la paret tindran una viscositat menor (vegeu la gràfica  $\eta(\dot{\gamma})$ ), seran més fluides. És com si el plàstic que avança pel conducte estigués lubricat. Per això es diu que un polímer pseudoplàstic avança “en bloc”. El perfil de velocitats és més pla (vegeu la figura).



En el cas en què el plàstic es descriu per la llei de la potència,

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

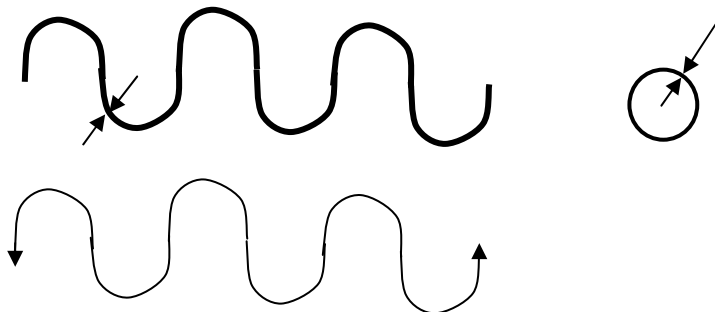
es pot arribar a una relació analítica entre Q i  $\Delta P$ :

$$\frac{H\Delta P}{2L} = K \left( \frac{6Q}{WH^2} \right)^n \overbrace{\left( \frac{2n+1}{3n} \right)^n}^{\approx 1}$$

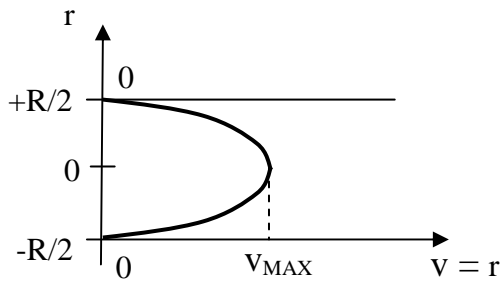
molt fàcil de recordar per analogia amb la fórmula corresponent a un fluid newtonià.

## Importància del tub pla

Els resultats que hem obtingut per aquesta geometria concreta són vàlids encara que la secció no sigui rectangular, sempre que l'amplada sigui molt més gran que el gruix. Per exemple:



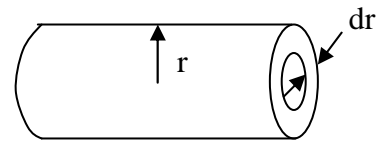
### Fluència per un tub de secció circular



Si la secció és circular, les consideracions qualitatives que hem fet per al cas anterior encara són vàlides, de manera que la velocitat serà màxima a l'eix i nul·la a les parets, tal com indica la figura.

En aquest cas els elements de fluid són superfícies cilíndriques que llisquen les unes dins de les altres.

Si analitzem les forces que actuen sobre una làmina genèrica compresa entre  $r$  i  $r + dr$ , obtindrem la mateixa equació diferencial que en el conducte pla. La distribució de velocitats serà, també, la mateixa:



$$v(r) = \frac{\Delta P}{4L\eta} (R^2 - r^2)$$

Tanmateix, la integral que ens donarà el cabal ara serà diferent (deixem aquest resultat com a exercici per al lector).

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{L}$$

Fixem-nos que es mantenen les dependències generals ja discutides en la secció del tub pla. En el cas particular de la canonada cilíndrica, és útil retenir la dependència particular en  $R^4$ .

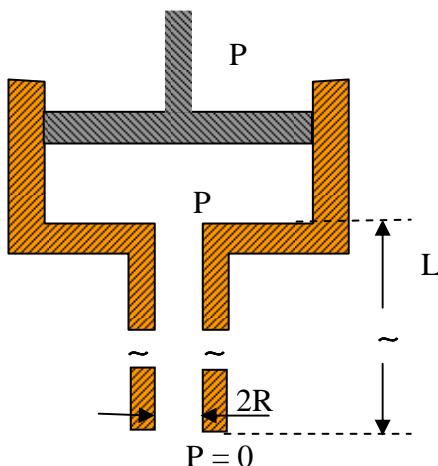
Reescrivim ara la relació  $Q(\Delta P)$  tot reordenant-la:

$$\frac{R\Delta P}{2L} = \eta \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{fluid newtonià})$$

on identifiquem el primer terme com l'esforç tallant a la paret i  $4Q/\pi R^3$  ha de ser, necessàriament, la velocitat de tall a la paret ( $\tau_w = \eta_w \dot{\gamma}$ ). D'aquesta manera, podem generalitzar el resultat per a un fluid pseudoplàstic en el règim de la llei de la potència.

$$(\tau_w = \eta_w \dot{\gamma}^n): \quad \frac{R\Delta P}{2L} = K \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right)^n \underbrace{\left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n}_{\approx 1} \quad (\text{fluid pseudoplàstic})$$

### Reometria capil·lar



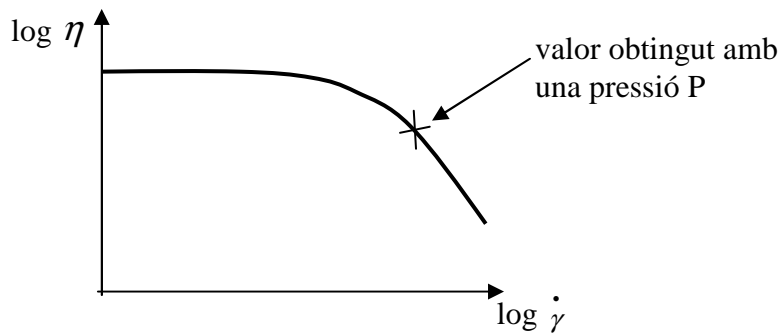
Un mètode per determinar la viscositat de polímers fosos utilitza les expressions del tub cilíndric tot just descrites. Ara descriurem aquest viscosímetre amb l'ajuda de la figura. El polímer es fon dins d'un barril on es manté una temperatura uniforme. S'aplica una càrrega constant, de manera que el fos surt a velocitat constant per un tub cilíndric de radi  $R$ . El cabal es determina a partir de la quantitat de fos que surt durant un temps determinat. Per a cada parella de valors  $(P, Q)$  s'obté

el valor de la viscositat,  $\eta$ , per a la temperatura i velocitat de tall de l'experiment. Efectivament, a partir de P podem obtenir el valor de l'esforç de tall a la paret:

$$\tau_w = \frac{RP}{2L}$$

mentre que obtenim de Q la velocitat de tall:  $\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$ .

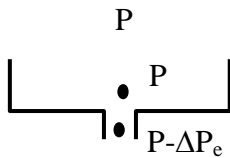
Amb els valors de  $\tau_w$  i de  $\dot{\gamma}_w$ , el càlcul de la viscositat és directe:  $\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w$ . Si el fluid és pseudoplàstic, en el règim de la potència s'han d'utilitzar les fórmules corresponents de  $\tau_w$  i  $\dot{\gamma}_w$ . En aquest cas, com que  $\eta$  depèn de  $\dot{\gamma}$ , cada experiment dóna només un valor particular de la corba  $\eta(\dot{\gamma})$ .



### Pèrdua de pressió a l'entrada del capil·lar

L'anàlisi elemental dels valors mesurats de P i Q no té en compte que la pressió just al començament del capil·lar és sempre inferior a la pressió aplicada. Per tant:

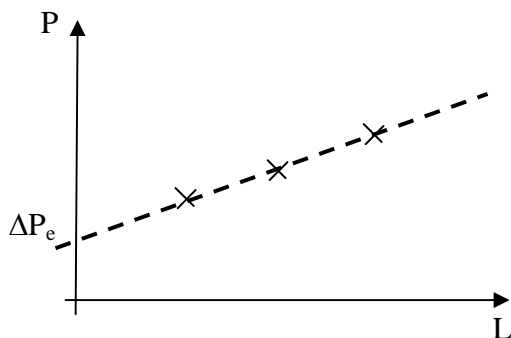
$$\tau_w = \frac{R(P - \Delta P_e)}{2L}$$



on  $\Delta P_e$  és justament la pèrdua de pressió a l'entrada del capil·lar. El problema és que  $\Delta P_e$  no es coneix *a priori*. Una manera laboriosa d'obtenir  $\Delta P_e$  consisteix a repetir l'experiment amb

diverses longituds L tot mantenint el mateix cabal ( $\dot{\gamma}_w = ct.$ ). Si

es representen els valors de P en funció de L s'obté una recta, l'ordenada a l'origen de la qual és  $\Delta P_e$ .



$$P = \Delta P_e + \frac{2\tau_w}{R} L$$

Una manera més senzilla consisteix a utilitzar un capil·lar prou llarg. En general es pot dir que quan  $L/R \approx 40$  l'efecte de  $\Delta P_e$  és negligible.

### Índex de fluïdesa MFI (*Melt Flow Index*)

L'MFI és un índex relacionat amb la viscositat del polímer que s'obté amb un assaig normalitzat que utilitza el reòmetre capil·lar que acabem de descriure. Tot i la seva popularitat, la informació que s'obté és molt limitada i pot induir a error. Entre d'altres limitacions podem esmentar:

- 1) La pressió aplicada és un valor estandarditzat. Per tant l'MFI correspon a un únic punt de la corba  $\eta(\dot{\gamma})$ .
- 2) El capil·lar és massa curt ( $L/R \approx 8$ ) per poder negligir la pèrdua de pressió  $\Delta P_e$ . Aquesta pèrdua de pressió té el seu origen en la resposta elàstica dels polímers, la qual pot ser molt diferent d'un polímer a un altre. Per tant, dos polímers amb el mateix MFI no tindran necessàriament la mateixa viscositat.

Per aquestes i altres raons l'MFI s'ha d'utilitzar amb cautela.

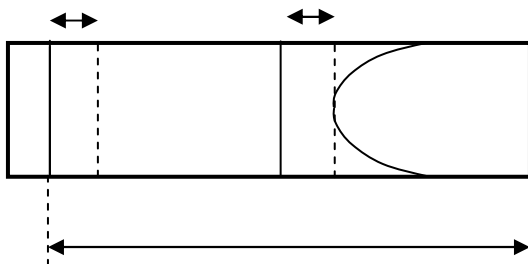
### Potència dissipada a causa de la viscositat

La viscositat és una manifestació de la fricció entre els elements del fluid que "llisquen" els uns sobre els altres. Com a conseqüència d'això es genera calor dins el fluid. Es pot demostrar que la calor dissipada per unitat de volum i unitat de temps val:

$$\dot{W} = \eta \dot{\gamma}^2 = \tau^2 / \eta$$

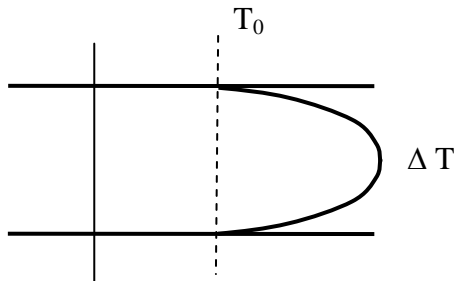
on  $\dot{\gamma} = dv/dy$  o  $dv/dr$ .

Analitzem com s'escalfa un tub capil·lar.  $\dot{\gamma}$  és màxima a la superfície i nul·la al centre, de manera que la calor dissipada serà màxima a les parets. En el cas ideal en què la calor no es transportés sinó que escalfés el plàstic únicament allí on s'ha dissipat, l'escalfament  $\Delta T$  evolucionaria tal com indica la figura. En aquesta figura,  $T_0$  representa la temperatura inicial (homogènia) del fluid. Veiem com el fluid s'escalfa sobretot prop de les parets:



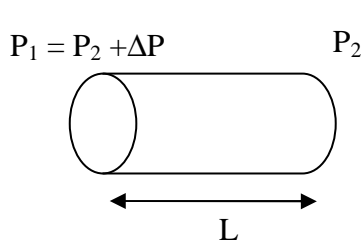
Si la conductivitat tèrmica és apreciable, al cap d'un cert recorregut dins el capil·lar la temperatura es redistribuirà per conducció i el perfil de temperatura serà com en la figura següent:

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



#### a) Cas adiabàtic:

Imaginem que no es perd calor per les parets, de manera que la potència dissipada serveix únicament per escalfar el plàstic. Fem un càlcul molt simple. La massa de fluid que circula per unitat de temps val:



$$M = \pi R^2 \rho \bar{v}$$

on  $R$  és el radi,  $\rho$ , la densitat del fluid i  $\bar{v}$ , la velocitat mitjana. La potència subministrada per la pressió al fluid val:

$$P = F \bar{v} = (P_1 - P_2) \pi R^2 \bar{v} = \Delta P \pi R^2 \bar{v}$$

L'increment de temperatura serà, doncs:

$$\Delta T = \frac{P}{MC_p} = \frac{\Delta P \pi R^2 \bar{v}}{\pi R^2 \bar{v} \rho C_p} = \frac{\Delta P}{\rho C_p}$$

on  $C_p$  és la calor específica. Escrivim la solució d'una altra manera, que ens permetrà interpretar millor el resultat:

$$\Delta T = \frac{L}{\rho C_p} \frac{\Delta P}{L}$$

Si la pèrdua de càrrega per unitat de longitud és constant, llavors el fluid incrementa la seva temperatura proporcionalment a la longitud que avança dins la canonada.

#### 2) Cas isotèrmic:

En aquest cas, la conducció de la calor és molt ràpida, de manera que aviat s'arriba a un estat en el qual la temperatura no varia mentre el fluid avança. Es diu isotèrmic perquè la temperatura es manté constant. Això implica que la calor dissipada iguala la transmesa per conducció cap a les parets. Fem una estimació de la temperatura mitjana en el cas isotèrmic. Com en el cas anterior, la calor dissipada per unitat de temps val:

$$\Delta P \pi R^2 \bar{v}$$

Ara aquesta potència no serveix per incrementar la temperatura, sinó que es transporta íntegrament cap a les parets. La calor transmesa cap a les parets per unitat de temps val, aproximadament:

$$\kappa A \frac{T - T_0}{\Delta x} \approx 2\pi\kappa L(T - T_0) \quad \begin{matrix} A = 2\pi RL \\ \Delta x \approx R \end{matrix} \quad \text{[Diagrama d'un cilindre]}$$

on  $T_0$  és la temperatura de la paret i  $\kappa$ , la conductivitat tèrmica del fluid. Si igulem aquest resultat amb la calor dissipada i aïllem, obtenim:

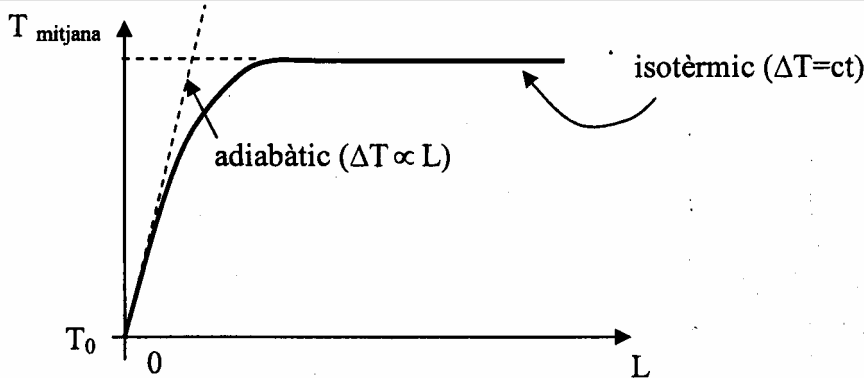
$$T - T_0 = \frac{\bar{v}R^2}{2\kappa} \frac{\Delta P}{L} = \frac{4\eta(\bar{v})^2}{\kappa} \quad \text{on} \quad \bar{v} = \frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{L}$$

Quedem-nos amb la primera expressió:

$$T - T_0 = \frac{\bar{v}R^2}{2\kappa} \frac{\Delta P}{L}$$

c) Intercanvi tèrmic i nombre de Cameron

Representem gràficament les dues solucions anteriors.



Quan el capil·lar sigui molt llarg, el règim deixarà progressivament de ser adiabàtic, ja que l'escalfament afavorirà el transport de la calor. El nombre de Cameron ( $C_a$ ) serveix per indicar en quin règim circula el plàstic:

$$\frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{iso}} = \frac{\frac{L}{\rho C_p} \frac{\Delta P}{L}}{\frac{\bar{v}R^2}{2\kappa} \frac{\Delta P}{L}} = \frac{2\kappa}{\rho C_p} \frac{L}{\bar{v}R^2} \equiv 2C_a$$

Quan  $C_a \ll 1$ , significa que  $\Delta T_{ad} \ll \Delta T_{iso}$ . Ens trobem, per tant, en el règim adiabàtic. Quan  $C_a \gg 1$ ,  $\Delta T_{ad} \gg \Delta T_{iso}$  el règim és isotèrmic.

Posem un exemple relacionat amb el procés d'injecció. Injectem un polietilè fos dins d'un motlle a una pressió de 100 atm. Calculem quin seria l'increment aproximat de temperatura si la calor dissipada servís exclusivament per escalfar el plàstic (règim adiabàtic).

Dades:  $C_p(\text{PE}) = 1,9 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ,  $\rho = 0,92 \text{ g}/\text{cm}^2$ . Apliquem la fórmula de l'escalfament adiabàtic:

$$\Delta T_{ad} = \frac{L}{C\rho} \frac{\Delta P}{L} = \frac{100\text{atm} \times 10^5 \text{ Pa} / 1\text{atm}}{1,9 \times 10^3 \text{ J} / \text{Kg}\cdot\text{K} \times 0,92 \times 10^3 \text{ Kg} / \text{m}^3} \equiv 5,7^\circ \text{C}$$

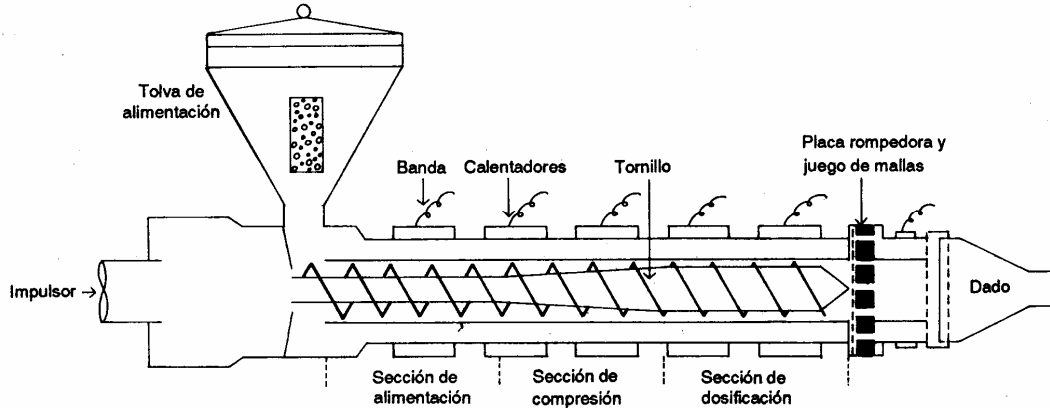
Per a una pressió deu vegades superior (100 atm) l'escalfament seria de 57°C.

Del resultat d'aquest càlcul, semblaria que els efectes de la viscositat sobre l'escalfament del plàstic poden ser significatius.

## 6. EXTRUSIÓ. DESCRIPCIÓ D'UNA EXTRUSORA

### Descripció general

EXTRUSORA:



El *sedàs* serveix per retenir partícules sòlides que no s'hagin fos dins del barril. El *plat trencador* elimina parcialment la “memòria de gir” del plàstic fos resultant del flux helicoidal al cargol. Finalment, el *dau* de sortida dóna la forma del perfil del producte.

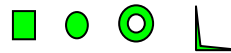
Exemples de semielaborats: làmines



planxes



perfils



Aplicacions més elaborades: coextrusió de films

Extrusió-bufatge (ampolles)

Recobriments de cables elèctrics

...

### Funcions del cargol i del barril

L'*objectiu* principal del cargol és “subministrar al dau un cabal de plàstic en bones condicions que permetin fabricar un producte de qualitat”.

Les “bones condicions” que ha de complir el cabal es poden resumir en:

- cabal constant en el temps
- temperatura constant i uniforme
- plàstic homogeni (p. e. sense partícules semifoses) i ben consolidat (sense discontinuïtats)
- pressió uniforme elevada

Les *funcions* que fa el cargol per tal d'aconseguir el seu objectiu són:

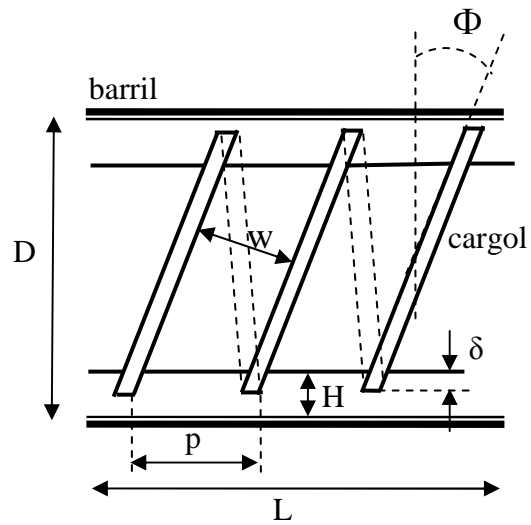
- pressuritzar
- escalfar
- barrejar
- transportar



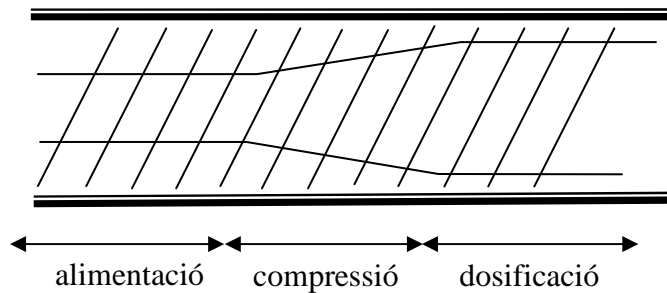
### Descripció del cargol

El dibuix és un esquema de la geometria del sistema cargol-barril en el qual es detallen els paràmetres principals.

- D: diàmetre del barril
- p: pas (de rosca)
- w: amplada del canal
- H: fondària del canal
- $\Phi$ : angle del fil
- L: longitud del barril

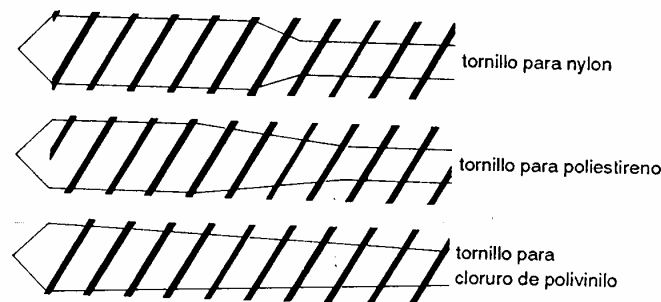


A mesura que gira, el fil impulsa el material cap endavant (bombament). Tanmateix, per tal de dur a terme les funcions indicades més amunt, les condicions de treball, així com la geometria, canvien d'un extrem a l'altre del cargol. En general, l'altura H o fondària del canal disminueix progressivament i es defineixen tres zones:



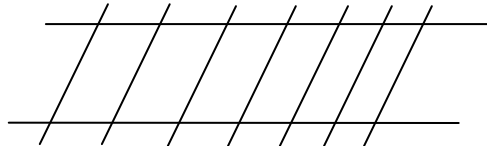
La *zona d'alimentació* transporta el material sòlid que entra per la tremuja. És la zona on H és més gran, ja que entre les partícules de plàstic hi ha molt d'aire. En aquesta zona el material es preescalfa principalment gràcies a les bandes calefactores del barril.

A la *zona de compressió*, H disminueix, de manera que el material es comprimeix. Per efecte del treball mecànic, el plàstic comença a fondre. Depenent del tipus de plàstic, aquesta zona és més o menys llarga, tal com podem veure en la figura.



La majoria dels cargols presenten una disminució progressiva de H. És important que la fusió es produeixi durant la compressió, ja que així les partícules se solden i el material es consolida.

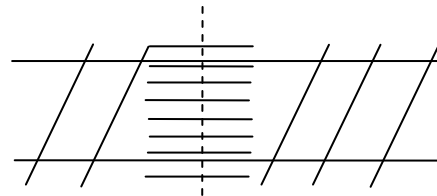
Els cargols es caracteritzen per la *relació de compressió*, que es defineix com el volum del canal a la primera volta (sota la tremuja) dividit pel volum a la darrera volta (abans del plat trencador). Les relacions de compressió solen anar de 2:1 a 4:1. Normalment, la compressió s'aconsegueix disminuint H; tanmateix, també és possible fer-ho mantenint H constant i disminuint el pas, p (tal com s'indica en el dibuix).



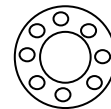
$$\text{Volum del canal (una volta)} = \pi D p H$$

L'altra funció de la zona de compressió és l'expulsió de l'aire entre les partícules. Per tal d'afavorir aquest procés, de vegades H varia abruptament i crea una zona de descompressió. El canal queda parcialment buit, la pressió s'acosta a l'atmosfèrica i així es pot extreure l'aire més còmodament (es pot ajudar amb una bomba de buit).

A la *zona de dosificació*, el material acaba de fondre (plastifica) i s'homogeneïtza. En aquesta zona adquireix la pressió desitjada. Per tal d'afavorir aquestes funcions es poden introduir obstacles al canal, com el del dibuix. La pressió es pot incrementar tot disminuint localment la temperatura.



La capacitat de plastificació d'un cargol se sol caracteritzar per la relació L/D. Valors de L/D grans impliquen temps de permanència dins del barril més llargs i, per tant, més plastificació. Per a la majoria d'extrusores  $15 < L/D < 25$ . Tanmateix, la capacitat de plastificació depèn d'altres

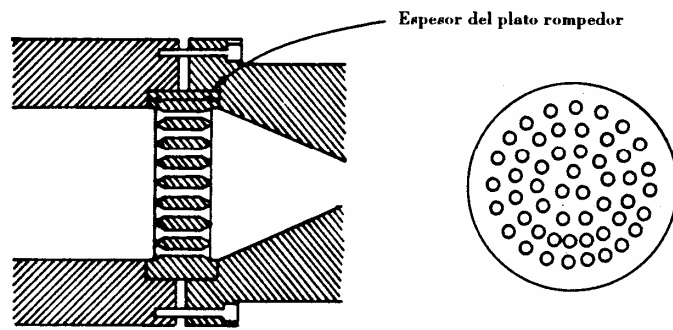


paràmetres, de manera que dues extrusores amb el mateix L/D no plastificaran igual.

## Plat trencador i filtre

Es col·loquen immediatament després de la zona de dosificació. El plat trencador sol ser, simplement, un disc metàl·lic foradat (vegeu la figura). Les seves funcions són:

- Incrementar la pressió pel costat del cargol.
- “Trencar” la *memòria de gir* del material fos. Després del canal les cadenes estan orientades segons la direcció del flux, que ha estat helicoidal. Els forats axials del plat reorienten les cadenes en la direcció d'extrusió.
- Retenir impureses i material no fos. A aquesta funció hi pot ajudar un filtre metàl·lic situat abans del plat.



## Dau

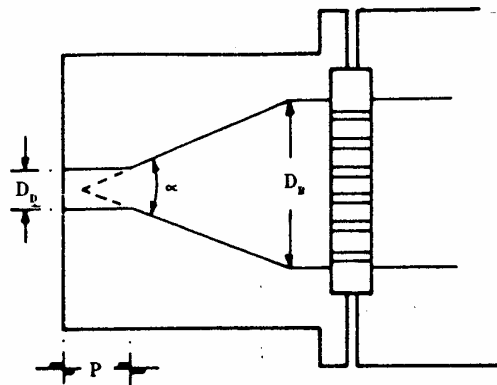
El dau és la peça que acaba donant forma al material. Interessa mantenir una pressió elevada dins del dau per tal d'assegurar que el material està ben consolidat. Per això:

- 1) El diàmetre de l'orifici,  $D_0$ , és molt menor que el del barril:  $D_0 / D_B \ll 1$ .
- 2) La *longitud paral·lela del dau* (la de l'orifici) s'incrementa.
- 3) L'angle d'entrada  $\alpha$  del dau és gran.

Com menor sigui la viscositat del plàstic, més compte s'haurà de tenir en aquest aspecte, ja que, per a un cabal determinat:

$$P \propto \eta$$

### **Esquema d'un dau per extrudir tub massís**



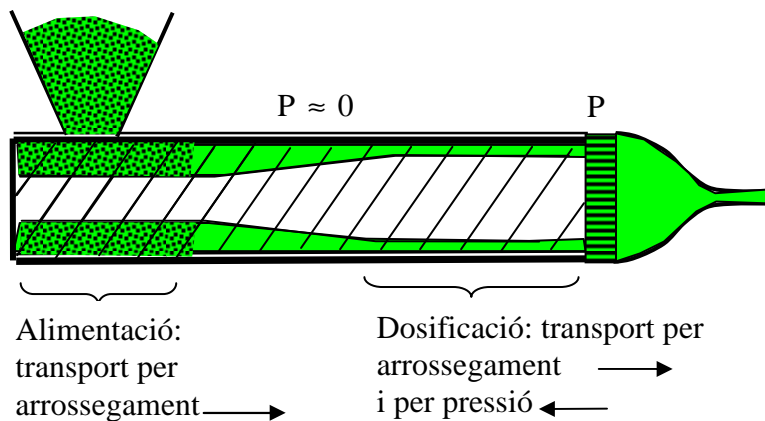
Les peculiaritats dels daus per a la fabricació de diversos productes s'explicaran més endavant.

## 7. TRANSPORT, PLASTIFICACIÓ I BARREJA EN UNA EXTRUSORA

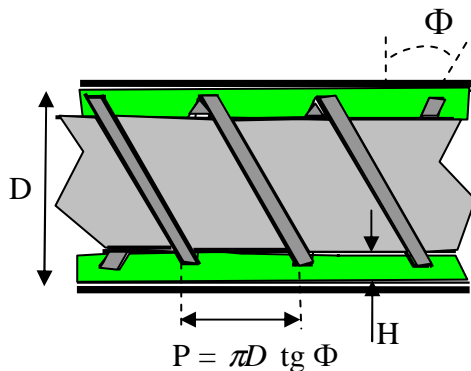
Recordem que les funcions principals del cargol i barril són: pressuritzar, transportar, escalfar i barrejar. En aquest capítol, veurem com el transport del plàstic genera la pressió necessària per ser extrudit pel dau. El resultat més important serà la justificació dels diagrames que ens permetran analitzar si la producció augmenta o disminueix quan variem els paràmetres de treball: temperatura i velocitat de gir. D'altra banda, ens adonarem de com el treball mecànic contribueix a subministrar energia per fondre el plàstic i del perill que aquest mecanisme comporta, ja que pot provocar el sobreescalfament del plàstic i la seva degradació tèrmica. Finalment, veurem com la capacitat de barreja d'una extrusora de cargol simple és limitada i quines són les estratègies que es poden seguir per tal d'incrementar-la.

### Transport pel cargol d'una extrusora

Els mecanismes de transport dependran de l'estat en què es trobi el material. A la zona d'alimentació, el plàstic és sòlid i és *arrossegat* cap endavant pel fil. Quan el polímer és fos (zona de dosificació) apareix una contribució addicional relacionada amb la diferència de pressió que es genera (*flux de pressió*).



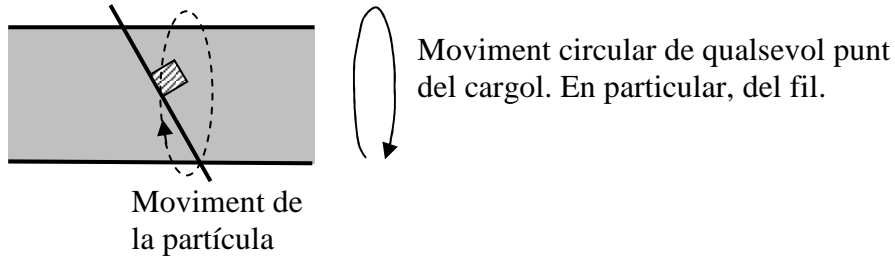
### Transport de la gransa (zona d'alimentació)



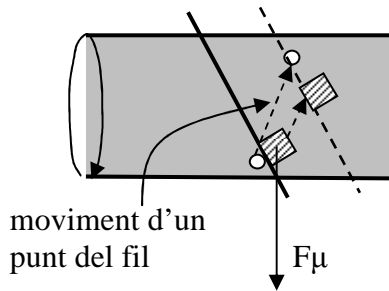
Analitzem el moviment i les forces que actuen sobre una partícula sòlida en contacte amb el fil del cargol.

*Cas A: fricció amb el cargol sense contacte amb el barril*

En aquesta situació, tal com indica el dibuix, una partícula es mouria solidària amb el cargol i, per tant, giraria sense avançar.



*Cas B: fricció amb el barril i lliscament sense fricció sobre el cargol*

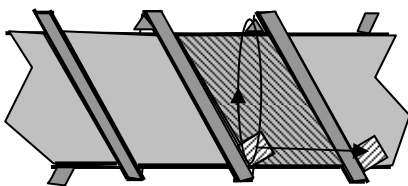


Inicialment l'única força que actua és la fricció amb el barril, que s'oposaria al moviment circular de la partícula i genera una reacció del fil cap endavant que genera un moviment net endavant.

D'aquesta anàlisi concloem que per transportar la gransa endavant és imprescindible la fricció amb el barril. En particular, interessa que aquesta fricció impedeixi al màxim el moviment circular de les partícules. Per això, de vegades la superfície interna del barril està gravada axialment.

*Cas ideal C: moviment circular completament impedit*

En aquest cas ideal es pot calcular analíticament el cabal cap endavant. Calculem el volum escombrat pel fil quan el cargol ha donat una volta.



Tot el material contingut a la zona ratllada haurà avançat una distància igual al pas. El volum del canal corresponent és:

$$V(1 \text{ volta}) = \underbrace{D\pi g \phi}_{\text{pas}} \cdot H \cdot D\pi = \pi^2 HD^2 \text{tg} \phi$$

Si el cargol gira a N revolucions per unitat de temps, el volum de gransa que es transportarà per unitat de temps serà:

$$Q_{MAX} = \pi^2 NHD^2 \text{tg} \phi \cdot \varepsilon$$

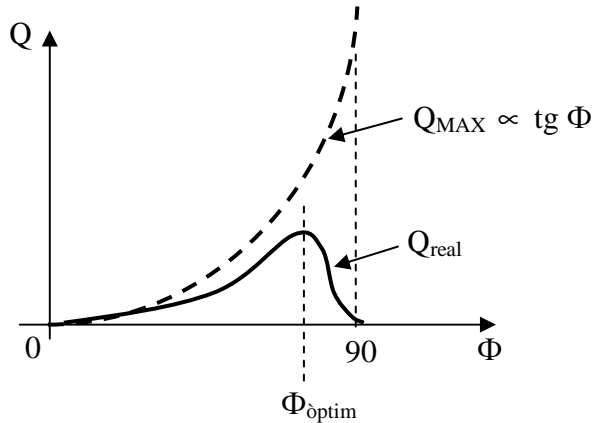
on  $\varepsilon < 1$  és la fracció volumètrica ocupada per la gransa.

*Cas real D:*

Del resultat obtingut hi ha dues dependències funcionals inqüestionables:

- $D \cdot H$  és proporcional a la secció del canal
- $N \cdot D$  és proporcional a la velocitat axial

La dependència que, en general, no es complirà és la proporcionalitat amb  $\tan \Phi$ . En particular, quan  $\Phi$  sigui gran les partícules tendiran més a girar i, per tant, el transport endavant disminuirà. En el cas límit =  $90^\circ$ , és clar que  $Q = 0$  (en la figura representem qualitativament la dependència amb  $\Phi$ ). No hi ha un valor de  $\Phi_{\text{òptim}}$  universal, ja que dependrà de molts factors com ara la fricció amb el barril i el cargol, la fondària del canal, la forma de les partícules de gransa, etc. Normalment l'angle dels cargols és de  $17,66^\circ$ , que correspon a la relació  $\text{Pas} = \text{diàmetre}$ . De tota manera, no és necessàriament

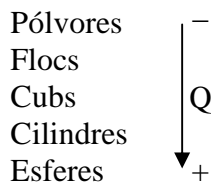


l'òptim. En general podem dir que  $\Phi_{\text{òptim}} \geq 30^\circ$  (no s'entén, per tant, el valor corrent de  $17^\circ$ ).

**Optimització del transport de la gransa**

Atesa una extrusora determinada,  $D$  ja ve donat per les dimensions del barril. Podem canviar els paràmetres següents:

- La geometria del cargol.* Pel que hem dit podem assegurar que  $Q \uparrow$  quan:  $H \uparrow$ ,  $\Phi \uparrow$  (fins a uns  $30^\circ$ ).
- El coeficient de fricció* tot incrementant la fricció amb el barril (gravant-ne la superfície) o bé tot disminuint la fricció amb el cargol (refrigerant-lo). Aquesta segona opció no és gaire recomanable.
- La forma de la gransa.* El transport és màxim si la gransa és esfèrica i mínim si es troba en forma de pólvores. En part, aquesta evolució es podria explicar pel factor d'empaquetament  $\epsilon$ .



**Transport del polímer fos (zona de dosificació)**

Ja hem dit que, en aquesta zona, el polímer es transporta per dos mecanismes:

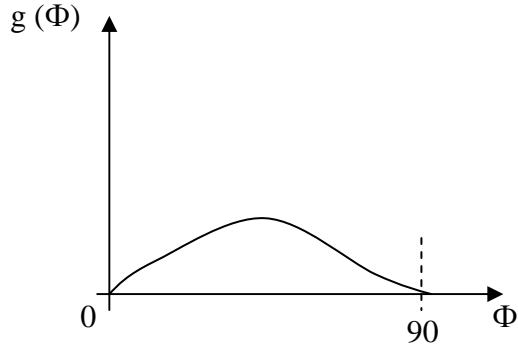
- el flux d'arrossegament,  $Q_{\text{arr}}$ , cap endavant
- el flux de pressió,  $Q_p$ , cap endarrere

$$Q = Q_{arr} - Q_p$$

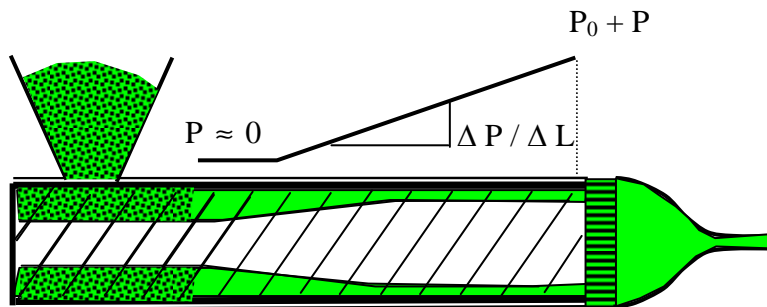
El cabal d'arrossegament mantindrà les mateixes dependències funcionals que ja hem identificat per a la gransa:

$$Q_{arr} = \pi^2 NHD^2 g(\phi)$$

Ara  $\varepsilon = 1$ , ja que el polímer fos omplirà completament el canal, mentre que la forma de la funció  $g(\Phi)$  no serà igual que en el transport de la gransa. En particular, l'angle òptim no serà el mateix.

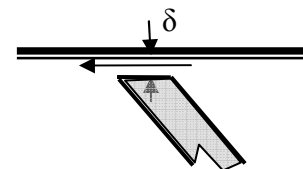


El cabal de pressió representa una pèrdua, ja que la pressió que genera el cargol cap endavant impulsa el fos enrere. Fixem-nos que en la figura, per acció del cargol, la pressió és màxima justament a nivell del plat trencador. La pèrdua de càrrega  $P$  impulsarà el fos enrere.



El fos pot fluir o bé pel mateix canal o bé per l'espai que queda entre el fil i el barril (*flux de fuga*).

En cargols nous la separació  $\delta$  és mínima i aquesta pèrdua es pot negligir. Considerarem, per tant, únicament el flux de pressió a través del canal.



El canal és, de fet, un conducte pla de gruix  $H$  i amplada  $W$ :

$$W = Pas \cdot \cos \phi = \pi D \sin \phi$$

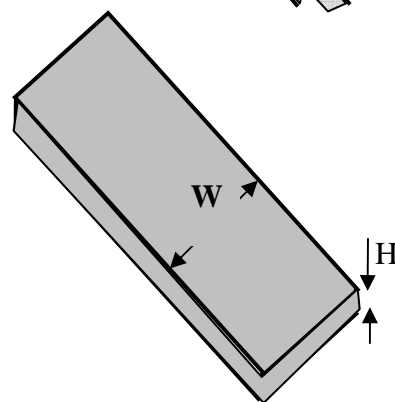
Podem, doncs, aplicar el resultat obtingut en el tema 5:

$$Q_p = \frac{WH^3}{12\eta} \left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)$$

on  $\left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)$  és la pèrdua de càrrega per unitat de

longitud. Ens interessa expressar  $\left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)$  en funció de

$P$  just abans del plat trencador:  $\frac{\Delta P}{\Delta L} \approx \frac{P}{L_p}$ , on  $L_p$  serà aproximadament la longitud del



cargol a la zona on el plàstic és fos i emplena completament el canal.  $L_p$  correspondrà, doncs, a la longitud del canal a la zona de dosificació:

$$L_p = \frac{L_{DOS}}{\sin \phi}$$

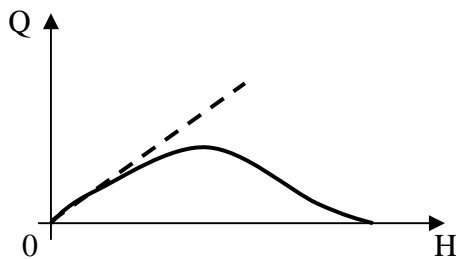
Ens quedarà, doncs:

$$Q_p = \frac{\pi D H^3 \sin^2 \phi}{12 \eta} \frac{P}{L_{DOS}}$$

### Optimització del transport del polímer fos

Sumem les dues contribucions al cabal que acabem de calcular:

$$Q = Q_{arr} - Q_p = N H D^2 g(\phi) - \frac{\pi D H^3 \sin^2 \phi}{12 \eta} \frac{P}{L_{DOS}}$$



Contràriament al que passava a la zona d'alimentació, ens adonem que la fondària del canal no té un efecte senzill. Quan  $H$  és petit domina  $Q_{arr}$ , mentre que quan  $H$  és gran dominen les pèrdues. Per això, el canal a la zona de dosificació és menor que a la zona d'alimentació. El transport serà també més eficient si s'incrementa la longitud del cargol a la zona de dosificació.

Tot i que hem obtingut una fórmula bastant precisa, no podem anar més enllà perquè la pressió  $P$  no és un paràmetre que puguem controlar directament, sinó que és el resultat de l'acció del cargol, plat trencador i dau sobre el polímer fos. A diferència de  $N$  i la temperatura,  $P$  no és un paràmetre de treball.

### Pèrdua de càrrega en el dau

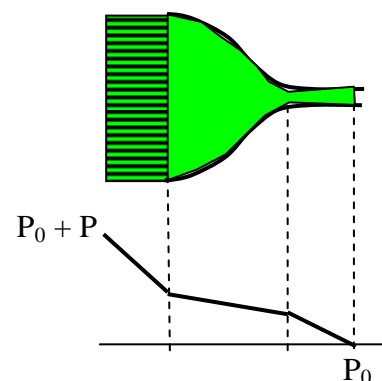
La pressió generada al final del cargol és la força que impulsa el fos a través del plat trencador i el dau. La caiguda de pressió serà més marcada allí on el pas estigui més obstruït. En particular això passarà al plat trencador i a l'orifici del dau (vegeu la figura).

Sigui quina sigui la geometria del dau, podem assegurar que la caiguda de pressió total serà proporcional al cabal i a la viscositat:  $P \propto Q \eta$

O, escrit inversament:

$$Q = \frac{K}{\eta} P$$

on  $K$  és una constant que dependrà de la geometria.





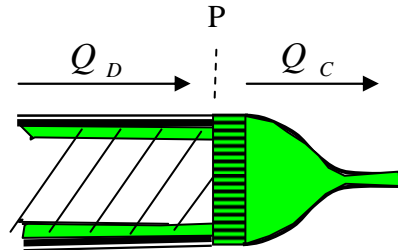
### Determinació del punt de treball

El problema que ens plantegem ara és calcular, per a una extrusora i cargol determinats, quina serà la *producció* per unitat de temps ( $Q$ ) si extrudim un producte determinat. Atesa la geometria, els únics paràmetres que podem controlar són la velocitat de gir  $N$  i la viscositat (que variarà amb  $N$  i la temperatura).

En general, s'hauran de complir les dues equacions següents, la segona de les quals no és res més que una expressió generalitzada de la fórmula de transport del fos a la zona de dosificació:

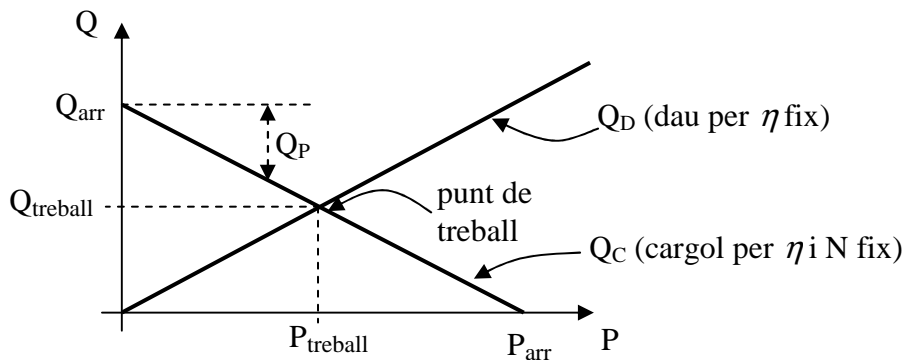
a) per al dau  $Q_D = \frac{K}{\eta} P$

b) per al cargol  $Q_C = \alpha N - \frac{\beta P}{\eta}$



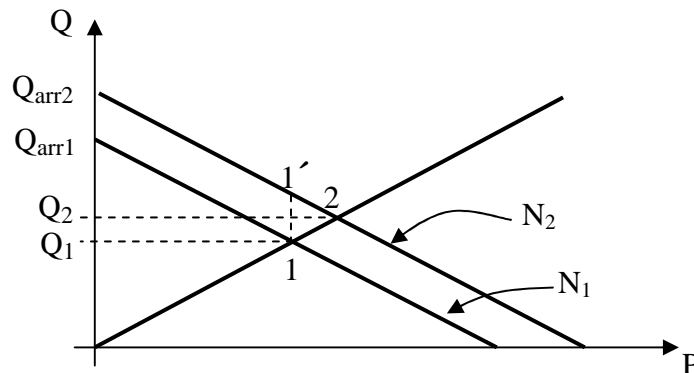
on  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $K$  depenen de la geometria.

La conservació del material implica que  $Q_D = Q_C$ . En principi, es podria resoldre analíticament el sistema d'equacions. Tanmateix, pel que fa a la comprensió del problema, és molt útil recórrer al mètode gràfic que detallem en la figura.



Ara veurem com podem utilitzar aquest diagrama en un cas molt simple. Considerem que variem la velocitat de gir  $N_2 > N_1$ . L'efecte serà un desplaçament cap amunt de la corba corresponent a  $N_2$ .

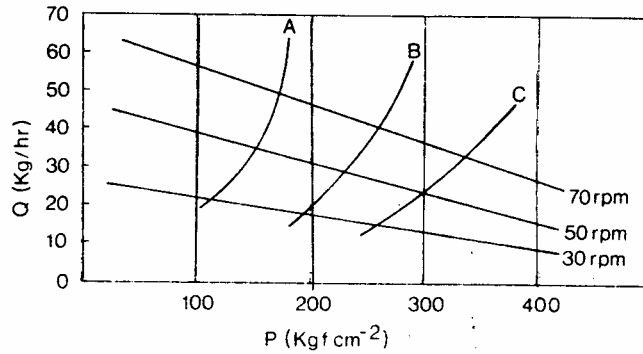
$$Q_{arr2} = Q_{arr1} \frac{N_2}{N_1}$$



Tanmateix, l'increment de la producció ( $Q_{treball}$ ) serà molt menor:

$$Q_2 - Q_1 < Q_2' - Q_1 = Q_{arr2} - Q_{arr1}$$

L'explicació és molt senzilla. Quan augmenta  $N$ , creix el cabal. Ara bé, la reacció del dau en incrementar el cabal és un increment de  $P$  i, per tant, una pèrdua superior del flux de pressió. Per tant, el cabal creixerà menys que no pas el cabal d'arrossegament. Cada cargol es caracteritza per un conjunt de corbes  $Q_C$  corresponents a diverses velocitats de gir per a una temperatura fixa. Cada dau (cada producte) es caracteritza per una única corba (si la temperatura és fixa). En la figura en tenim un exemple.



Característiques de sortida per extrusora de 60 mm

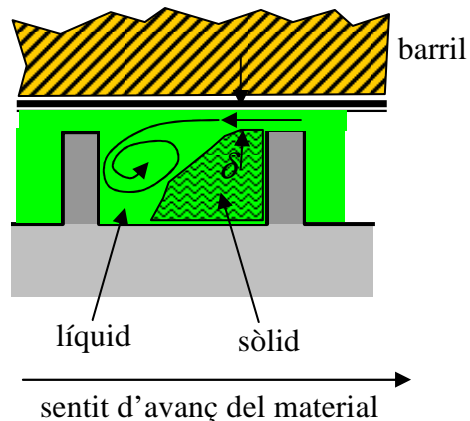
### Procés de fusió del plàstic (*plastificació*)

A la zona de compressió del cargol té lloc la fusió del plàstic. Al canal coexistiran, per tant, polímer fos i polímer sòlid. Experimentalment s'observa que la disposició dins el canal de les dues fases és la de la figura.

I, evidentment, a mesura que el plàstic avança, la fracció sòlida va disminuint.

La calor per fondre el plàstic té dos orígens:

- la dissipació de calor per la viscositat
- la calor subministrada per les resistències elèctriques del barril



Explicuem primer la calor generada per la viscositat. El fos està sotmès a un esforç tallant, ja que la velocitat del fos en contacte amb la superfície del barril és 0, mentre que el que està en contacte amb la superfície de la fracció sòlida es mou solidàriament amb el cargol. La velocitat de deformació serà:

$$\dot{\gamma} = \frac{v - 0}{\delta} = \frac{v}{\delta}$$

on  $v$  és la velocitat de la fracció sòlida (o la del cargol) i  $\delta$  és el gruix del fos (és a dir, la distància entre el sòlid i el barril –figura). A aquesta velocitat de tall correspon una potència dissipada per unitat de volum igual a:

$$\dot{W} = \eta \dot{\gamma}^2 = \eta \frac{v^2}{\delta^2}$$

Si integrem sobre el volum delimitat per la superfície de la fracció sòlida,  $A$ , i el gruix de la capa del fos,  $\delta$ , resultarà:

$$\dot{W} A \delta = A \eta \frac{v^2}{\delta}$$

Només la meitat d'aquesta calor es condueix cap al sòlid i serveix per fondre'l. L'altra meitat es perd cap al barril. Per tant, la potència provinent del treball mecànic que servirà per fondre el sòlid serà:

$$\dot{W}_\eta = \frac{1}{2} A \eta \frac{v^2}{\delta}$$

Pel que fa a la calor subministrada per la resistència calefactors del barril, aquesta calor es transporta per conducció a través del polímer fos i val, per unitat de temps:

$$\dot{W}_\kappa = A \kappa \frac{T_w - T_f}{\delta}$$

on  $\kappa$  és la conductivitat tèrmica del polímer fos. La temperatura a la superfície de la fracció sòlida és, precisament,  $T_f$ , ja que és la zona on el polímer fon, mentre que  $T_w$  és la temperatura a la paret del barril.

La importància relativa de les dues contribucions a la fusió del plàstic és mesurada pel *nombre de Brickman*,  $B_r$ :

$$B_r \equiv \frac{\dot{W}_\eta}{\dot{W}_\kappa} = \frac{A \eta v^2 / 2 \delta}{A \kappa (T_w - T_f) / \delta}$$

que, simplificant, resulta:

$$B_r = \frac{\eta v^2}{\kappa (T_w - T_f)}$$

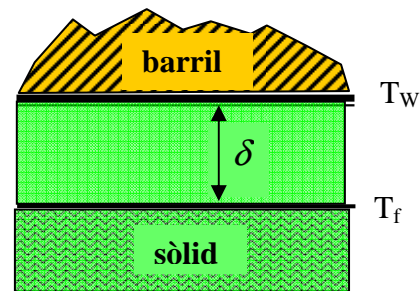
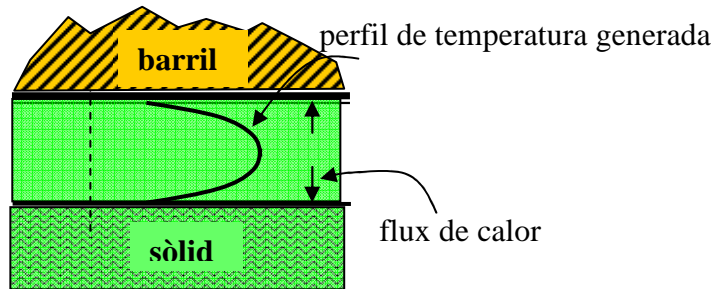
El nombre de Brickman ens indica si la fusió s'esdevé sobretot pel treball mecànic o bé per les resistències calefactores. Si  $B_r > 1$  domina la "calor viscosa", mentre que si  $B_r < 1$  domina l'escalfament extern.

En les condicions de treball normals, es procura que el plàstic fongui per la calor viscosa, mentre que es manté el barril a la temperatura justa per compensar les pèrdues de calor cap a fora. Dit d'una altra manera, de la potència elèctrica total subministrada a la màquina, només una petita fracció es destina a les resistències calefactores. La major part s'inverteix com a treball mecànic del cargol.

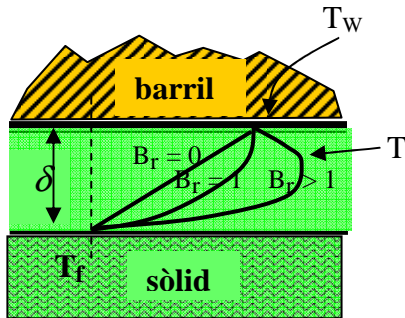
## Control de la temperatura

La temperatura del plàstic fos no pot superar, en cap punt, la seva temperatura de degradació. Per tal de controlar-la es pot actuar sobre dos paràmetres:

- la temperatura del barril (resistències calefactores)
- la velocitat de gir del cargol



Depenent dels valors d'aquests paràmetres, obtindrem diferents perfils de temperatura, tal com s'indica en la figura.



Analitzem els dos casos extrems:

- $B_r \rightarrow 0$ . Correspon a  $T_w$  alta o  $v$  baixa. Com que la calor generada per la viscositat és negligible, el perfil és lineal. Si  $T_w$  és menor que la temperatura de degradació, ens assegurem que el plàstic no es degrada. L'inconvenient d'aquest règim de treball és que  $v$  petit significa un cabal petit i, per tant, una producció baixa. És un cas poc rendible econòmicament.
- $B_r \gg 1$ . Correspon a  $v$  alta. La calor generada per la viscositat és important. El seu transport cap als límits de la capa del fos implica que la temperatura pot ser localment molt superior a  $T_w$ . Per tant, s'ha de vigilar que no superi la temperatura de degradació, cosa difícil de controlar.

En aquest punt convé convèncer-nos que, quan  $v$  augmenta, la temperatura augmenta. Efectivament:

$$\left. \begin{array}{l} \dot{W}_\eta \propto v^2 \\ \text{Cabal} \propto v \end{array} \right\} \Delta T \propto \frac{\dot{W}_\eta}{\text{cabal}} \propto v$$

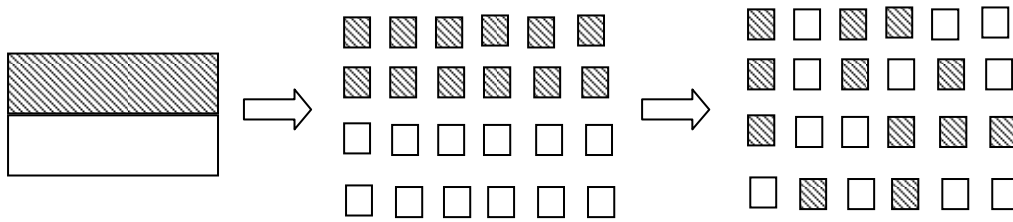
Aquest règim de treball és interessant perquè implica una producció elevada. Ara bé, hi ha el perill de sobreescalfament.

Les condicions normals de treball solen ser de  $B_r > 1$ . Una condició que de vegades s'assenyala com a òptima consisteix a fixar  $T_w$  igual a la temperatura de degradació i augmentar la velocitat fins que  $B_r = 1$ . Així tindríem una bona producció sense perill de sobreescalfament. D'altra banda, hem de tenir en compte que la calor subministrada per les resistències sol ser més important durant el transitori de posada en marxa de la màquina.

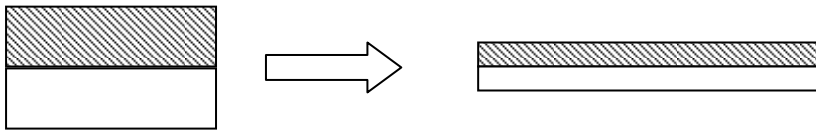
## Barreja i homogeneïtzació

Aquestes funcions es duen a terme, principalment, a la zona de dosificació. La barreja fa referència al polímer i els additius o bé a diversos polímers. L'homogeneïtzació fa referència a un únic polímer en el qual pot haver-hi grànuls que no estan completament fosos o regions de temperatura diferent. Els mecanismes que duen a una bona barreja també aconseguen una bona homogeneïtzació. Podem parlar de dos mecanismes diferents de barreja: la barreja distributiva i la dispersiva.

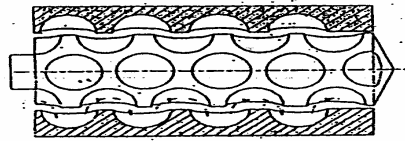
- a) *Barreja distributiva*: divideix el flux del fos de manera que acaben entrant en contacte elements de volum que inicialment estaven allunyats.



- b) *Barreja dispersiva*: es generen esforços tallants molt grans que provoquen una gran deformació del material.



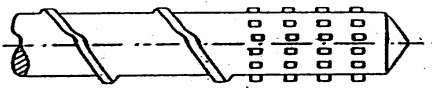
Per tal d'afavorir els processos de barreja se solen introduir elements específics al cargol. Alguns elements de *barreja distributiva* són els que segueixen:



barrejador de cavitats



barrejador de fil de tall

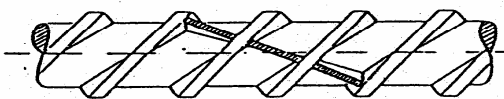


barrejador d'agulles

Alguns elements de *barreja dispersiva* serien els següents:



per anella



per barrera



seccions acanalades

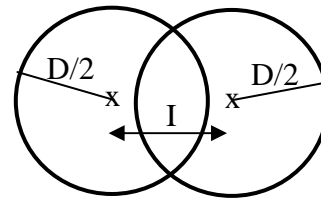
## 8. EXTRUSORES DE CARGOL DOBLE

Fins aquí hem descrit únicament les extrusores d'un sol cargol. En aquestes extrusores la producció és el resultat del balanç entre el flux d'arrossegament i el flux de pressió. La pressió que es genera al final del cargol depèn del dau (i per tant del producte que es vol fabricar). És a dir que, ateses unes condicions de treball determinades (temperatura i velocitat de gir), la producció dependrà del perfil que s'està extrudint. Aquest inconvenient es pot salvar amb extrusores de doble cargol. Veurem que en aquestes màquines és possible fixar la producció amb independència del dau. Això és així perquè el cabal de pressió es redueix considerablement.

### Geometria

Els dos paràmetres més importants d'una extrusora d'un sol cargol són el diàmetre,  $D$ , del barril i la seva longitud,  $L$ , els quals, de fet, defineixen la geometria del barril on es podran ubicar cargols de geometria variable. En una extrusora de cargol doble s'especifica, a més, la distància entre els eixos,  $I$ .

$D$  és el diàmetre de les cavitats on giren els cargols. En aquestes dues cavitats s'hi col·loquen els cargols la geometria dels quals és sempre un canal continu. El diàmetre interior màxim,  $D_i$ , és determinat per  $I$  i  $D$ :

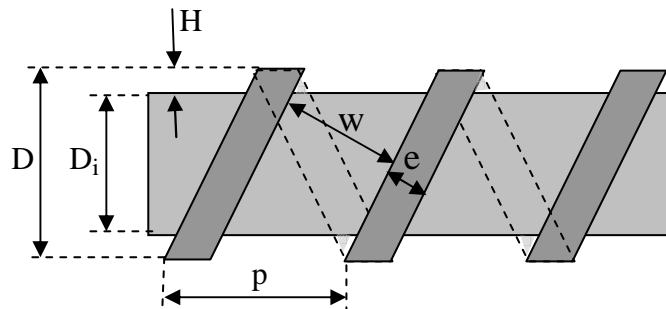


$$\frac{D}{2} + \frac{D_i}{2} = I \quad D_i = 2I - D$$

Per a aquest valor  $D_i$ , la fondària del canal,  $H$ , és mínima:

$$H = \frac{D - D_i}{2} = D - I$$

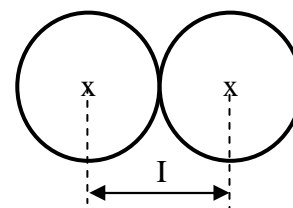
Un paràmetre que adquireix una gran importància és l'amplada del fil (en una extrusora monocargol només parlàvem de l'amplada del canal):



### Classificació

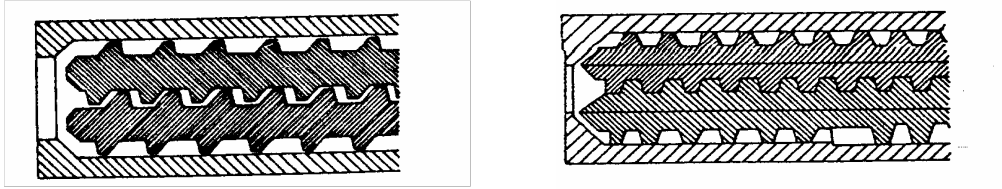
Depenent de com s'acoblen els dos cargols, es pot establir la classificació següent:

a) *Cargols no engranats*:  $I = 2(D/2) = D$   
Els canals no s'interpenetren. El funcionament és equivalent a un sol cargol.

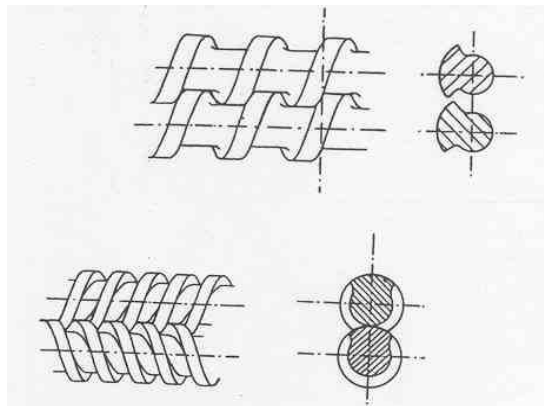


b) *Cargols engranats*:  $I < D$

En aquest cas, el fil d'un cargol entra dins del canal de l'altre com en un engranatge. Aquests són els únics que considerarem en aquest tema. Depenent de la forma del canal i del fil, es classifiquen en *no conjugats* si no engranen perfectament i *conjugats* (vegeu la figura).



Finalment, els cargols poden ser *corrotatoris* ( $e = w$ ) o *contrarrotatoris*.



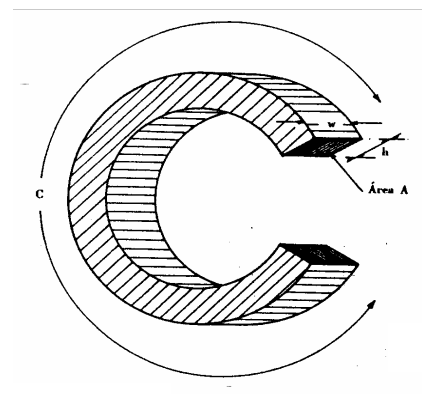
## Transport

La capacitat de transport, plastificació i barreja dependrà críticament de la geometria dels cargols. Considerarem només el transport en el cas de cargols conjugats.

### a) Cargols conjugats contrarrotatoris

El material queda atrapat dins el canal d'un dels cargols. El fil de l'altre cargol impedeix que el plàstic giri. Aquesta conclusió és independent de la viscositat del plàstic i la fricció amb el cargol i el cilindre. Per tant, la producció (el cabal a la sortida) és independent del dau. Calculem-la.

El volum transportat en una volta correspon al volum atrapat entre el fil de l'altre cargol i el cilindre.



$$\left. \begin{aligned} C &= \pi D - \sqrt{2DH} \\ W &= \frac{1}{2} \pi D \sin \theta \end{aligned} \right\} V_{\text{volta}} = C \cdot W \cdot H \cdot 2$$

on el factor 2 prové de la contribució dels dos cargols. Per tant, per a una velocitat de gir de N voltes per unitat de temps:

$$Q = \pi D \sin \theta [\pi D - \sqrt{2DH}] N \varepsilon$$

on  $\varepsilon$  és l'eficiència ( $\varepsilon \approx 65 - 70\%$ ).

*b) Extrusores amb dosificador*

Les extrusores de doble cargol solen alimentar-se amb un *dosificador*, de manera que el cabal que hem calculat correspon al cabal màxim possible. En les condicions normals de treball, la dosificació serà inferior i el volum escombrat pel cargol no estarà completament ple de material.

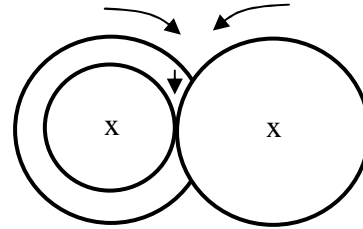
*c) Extrusores no conjugades*

L'espai que el fil deixarà lliure permetrà pèrdues per *flux de pressió* similars a les d'una extrusora d'un sol cargol. Per tant, la producció serà menor.

**Consideracions addicionals**

*a) Desgast i neteja dels cargols contrarotatoris*

El fos és impulsat cap a la zona de contacte fil-canal, la qual cosa provoca una força de separació entre els cargols que tendirà a desgastar-los en contacte amb el barril. Aquest efecte és inexistent en els cargols corrotatoris, en els quals el fil del cargol 2 neteja el canal del cargol 1.



*b) Barreja*

La capacitat de barreja de les extrusores de doble cargol sembla molt més limitada que en les d'un sol cargol. El cas extrem el representen els cargols contrarotatoris conjugats, en els quals el material avança en elements de volum completament independents.



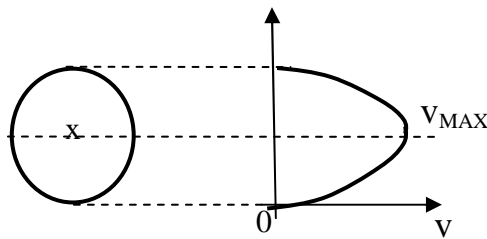
## 9. EL DAU D'EXTRUSIÓ

Si, d'una banda, l'extrusora amb el seu barril, bandes calefactores i conjunt de cargols determinen, en gran manera, quin serà el nivell de producció (quilograms de plàstic per hora), el dau és la peça que determina quin és el producte:

extrusora (cargol) ↔ producció (Q)  
 dau ↔ producte

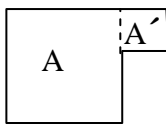
En principi, la geometria de l'orifici del dau determina la secció del perfil exterior. Tanmateix, per tal que el resultat sigui aquest, s'han de prendre precaucions tant pel que fa a l'alimentació correcta del material com per compensar l'*inflament* o evitar les inestabilitats del flux quan la producció és elevada.

### Alimentació del dau



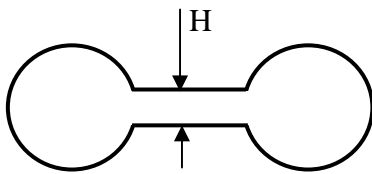
Tant si l'orifici té una geometria o una altra, el flux de material a través seu no és mai uniforme. A causa de la viscositat, el fos flueix més ràpidament al centre que prop de la paret (figura). Aquest fet no té cap efecte en perfils de geometria cilíndrica (barres o tubs). En qualsevol altre perfil pot tenir un efecte apreciable.

Exemple 1:



La fricció a A' és superior que a A. D'aquí que, si les longituds paral·leles de l'orifici són iguals, la velocitat del fos serà inferior a A'. En conseqüència, el perfil es corbarà cap a A'.

Exemple 2:

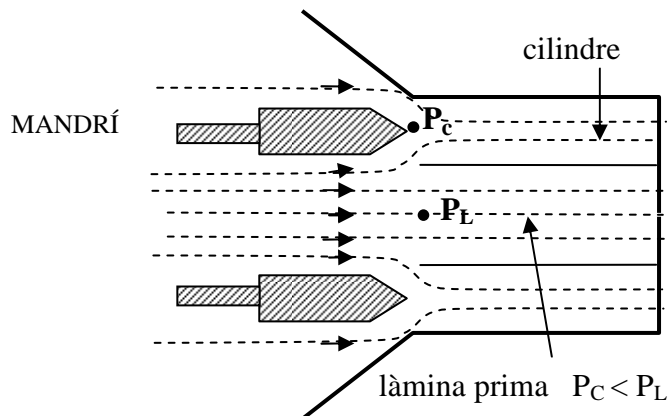


Si el gruix H és prou petit, la velocitat de la làmina central serà inferior que als cilindres. En conseqüència el material que surt per la làmina serà estirat cap endavant. La seva secció serà, doncs, inferior a H. En el pitjor dels casos, la làmina es pot trencar. Si, per contra, el gruix H és prou gran, la làmina sortirà més de pressa que els cilindres i, per tant, serà comprimida per aquests. El seu gruix serà superior a H i poden aparèixer ondulacions.

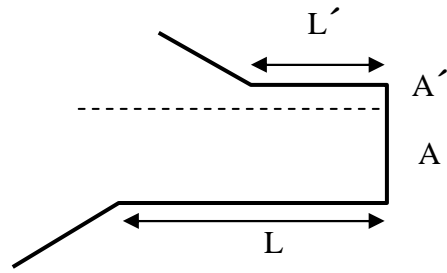
Solucions:

Poden ser de dos tipus:

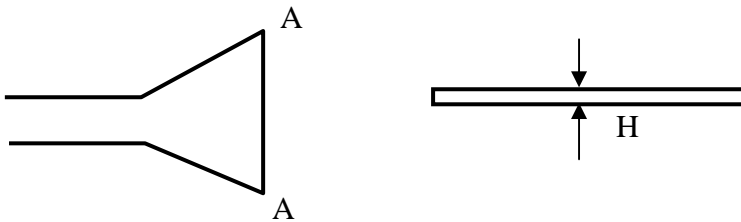
- Limitar l'alimentació del material a les seccions gruixudes (disminuir la pressió a l'entrada de l'orifici), tal com indica la figura.



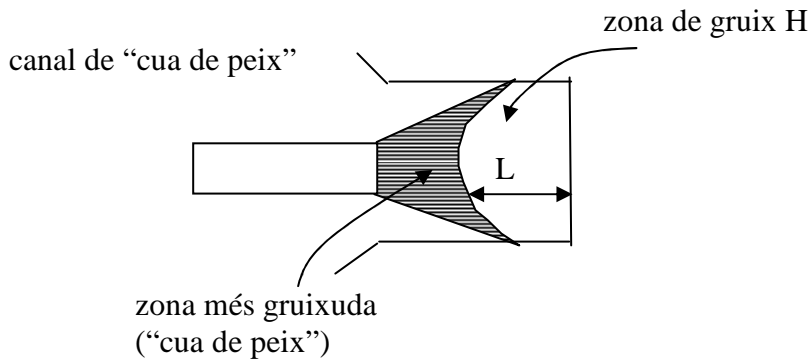
- b) Allargar la longitud paral·lela del dau a les seccions més gruixudes:  $\frac{\Delta P}{\Delta L}$  és menor en A (figura).



L'alimentació uniforme també és difícil en seccions molt amples de gruix constant. Com a exemple podem esmentar l'extrusió de làmines.



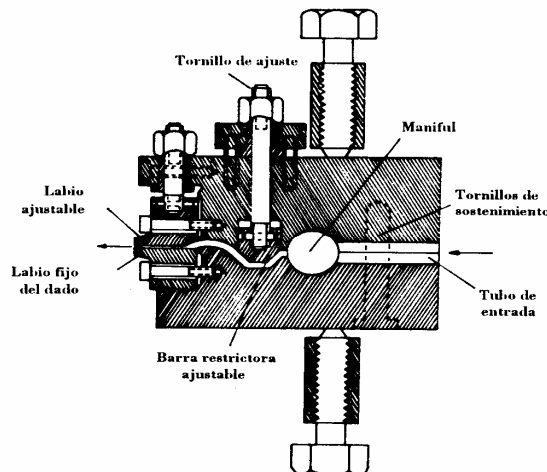
Si no es vigila, l'alimentació als extrems A de la làmina serà inferior que al centre. En la pràctica corrent es recorre a solucions com les que detallem tot seguit.



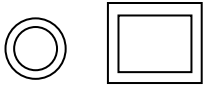
Amb aquesta geometria la longitud L varia progressivament i dificulta el flux al centre. Aquesta solució accentua un problema general de l'extrusió de làmines. Val a dir que les pressions elevades tendeixen a separar els llavis del dau, els quals es corben al centre:



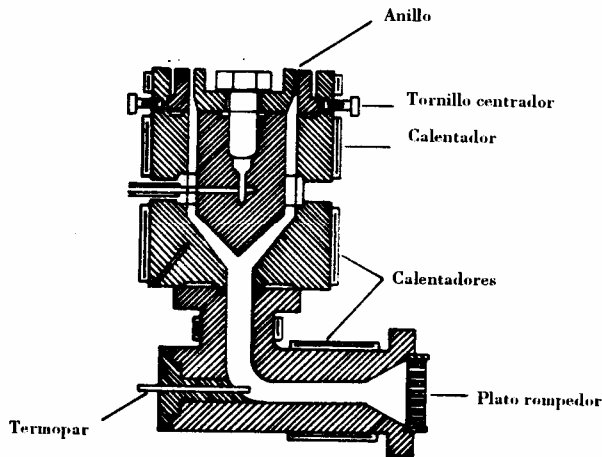
Una geometria que minimitza aquesta deformació és la següent:



Finalment, l'extrusió de perfils buits, com ara

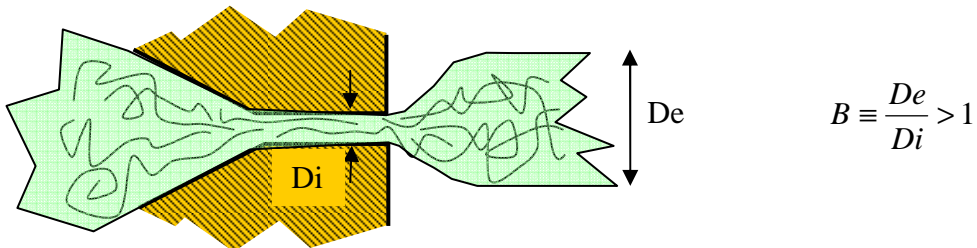


i, sobretot, l'extrusió de film bufat, fa imprescindible l'ús de sistemes de centratge:



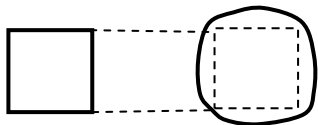
### Distorsió deguda a l'inflament

Recordem que l'orientació de les cadenes del polímer al canal d'extrusió i el seu cabdellament posterior expliquen el fenomen de l'inflament, el qual, per a perfils cilíndrics, es manifesta simplement com un increment del diàmetre:



En qualsevol altre perfil provocarà una distorsió.

*Exemple 1:*



Secció de l'orifici

Secció de l'extrudit

A les arestes, l'esforç tallant és menor que al centre de les cares. L'orientació serà superior (i l'inflament també) al centre de les cares.

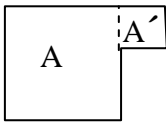
*Solucions:*

- Dissenyar la secció de l'orifici per tal que compensi l'inflament.

- Disminuint el cabal i incrementant la longitud paral·lela del dau es redueix l'inflament.

- Refredant el material a la sortida del dau s'evita que les cadenes es cabdellin.
- Amb l'estirament i el "calibratge" a la sortida del dau.

Exemple 2:



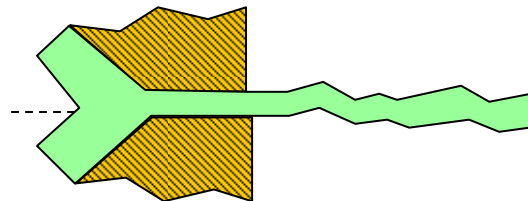
L'inflament superior de A' també contribuiria a corbar el perfil.

## Inestabilitats del flux

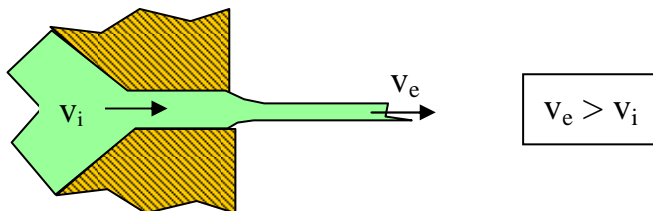
En general, per raons econòmiques es procura treballar en la producció (Q) més elevada possible. Tanmateix, quan la velocitat de tall és elevada el flux continu i laminar deixa de ser estable i la superfície de l'extrudit deixa de ser llisa. Aquests fenòmens no tenen res a veure amb nombres de Reynolds elevats (flux turbulent), sinó que solen estar relacionats amb la *resposta elàstica* del polímer.

a) *Trencament del fos (melt fracture)*

La superfície deixa de ser llisa fins al punt que la secció és variable.



b) *Ressonància d'estiratge (draw resonance)*



Recordem que la manera de compensar l'inflament consisteix a estirar l'extrudit. S'anomena *relació d'estirament* el quocient entre la velocitat d'estiratge i la velocitat de sortida. Com més elevat és el factor d'estirament,  $v_e/v_i$ , més orientades queden les cadenes i s'incrementa la rigidesa i resistència en aquesta direcció. Quan se supera un cert llindar, apareixen com ondulacions quasi periòdiques.

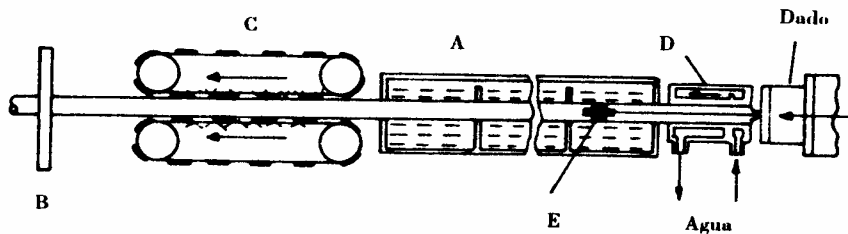
a) *"Pell de tauró" (shark skin)*

Apareixen esquerdes superficials perpendiculars a la direcció d'extrusió. La superfície adquireix un aspecte mat. Es pot evitar escalfant el dau.

## 10. PRODUCTES EXTRUDITS

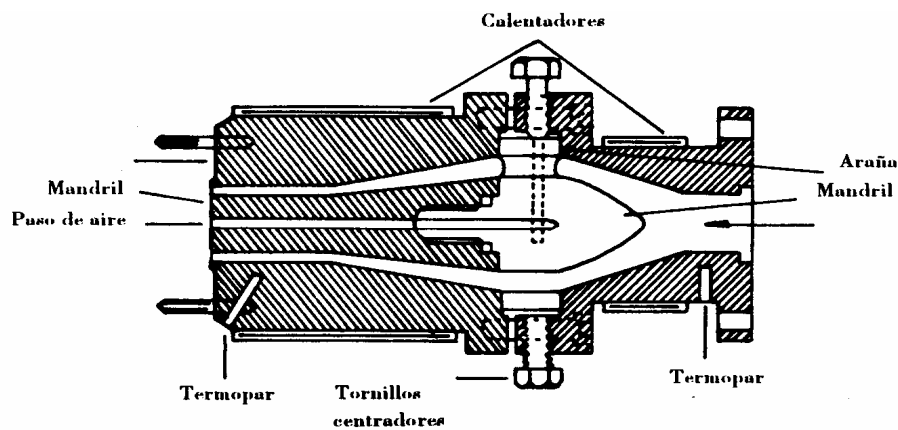
En aquest capítol ens dedicarem a descriure un conjunt significatiu de productes extrudits, que ens donarà una idea de la versatilitat de la tècnica.

### Canonades



A: tanc d'aigua de refredament; B: serra; C: eruga que estira el perfil; D: dau formador; E: tap flotant

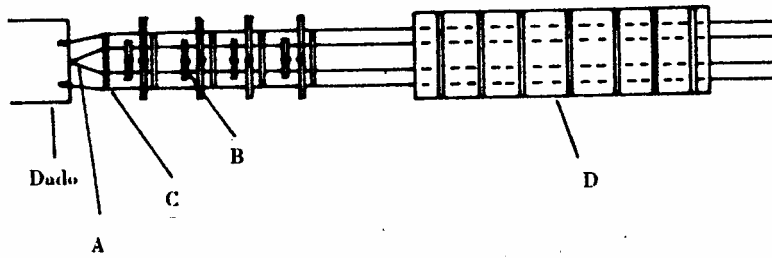
A la sortida del dau, el perfil es bufa i l'obliga a adquirir les dimensions externes fixades pel *dau formador*. El tap fa possible mantenir la sobrepressió interna i, a la vegada, fixa el diàmetre del perfil en una operació que s'anomena *calibratge*. L'aire es bufa des del dau d'extrusió, tal com indica la figura següent:



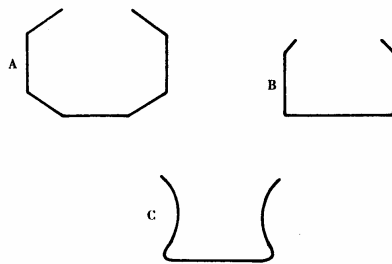
El mandrill divideix el pas del fos tot deixant el forat intern. Pel centre del mandrill és per on es bufa.

### Perfils sòlids oberts

És un producte semblant a la canonada (perfil tancat). Simplement l'orifici del dau haurà canviat a la forma desitjada. A vegades (PS, PMMA, PVC..., plàstics amorfs) s'extrudeix un perfil tancat, el qual es talla longitudinalment i se li acaba donant la forma desitjada quan el perfil encara és calent (*postconformació*).



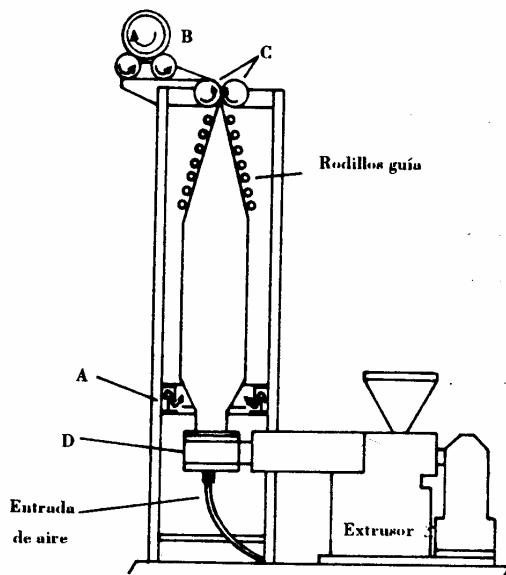
- A: ganivet que talla el perfil
- B: sortida de l'aire de refredament
- C: formes o patrons
- D: equip d'arrossegament



Exemples de perfils

### Films bufats

És una tècnica que s'utilitza principalment per a la fabricació de film de PE.



- D: dau
- A: anella de refredament per aire
- C: corrons d'estiratge
- B: bobines

A semblança del procés de calibratge de tubs, el film es bufa a través d'un orifici del dau i així es forma una "bombolla". Per tant, el material experimenta una deformació tangencial important deguda al bufatge. Es defineix la *relació de bufatge* com:

$$D_{\text{bombolla}} / D_{\text{dau}}$$

Alhora, el film s'estira cap amunt, ja que la velocitat dels corrons és superior a la velocitat d'extrusió. S'ha de tenir en compte, doncs, la *relació d'estirament* corresponent:

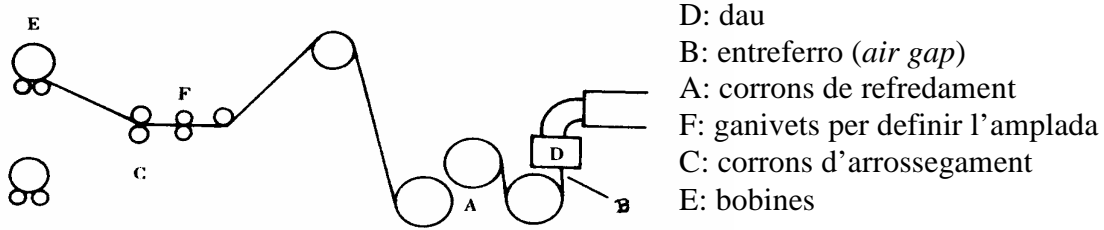
$$V_{\text{tracció}} / V_{\text{extrusió}}$$

Com a resultat d'aquests dos tipus de deformació, el film que en resulta presenta una *orientació biaxial*. El grau d'orientació en cadascuna de les direccions dependrà de les relacions de bufatge i estirament.

Amb aquesta tècnica es poden fabricar films molt amples de fins a 10 metres.

### Làmina o film pla

Per làmina s'entén un film gruixut.



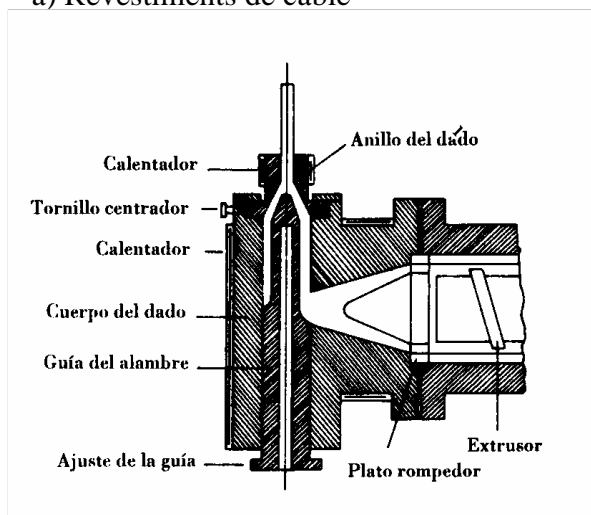
Amb aquest sistema s'obté més productivitat, ja que el refredament es fa en contacte amb corrons freds, mentre que el film bufat es refreda en aire. Uns altres avantatges que podem esmentar són els següents:

- a) Com que la temperatura del dau és elevada, l'acabat superficial és més regular i s'assoleix més transparència i brillantor.
- b) Com que la velocitat de refredament és elevada, la cristal·linitat és menor i els films són més transparents.

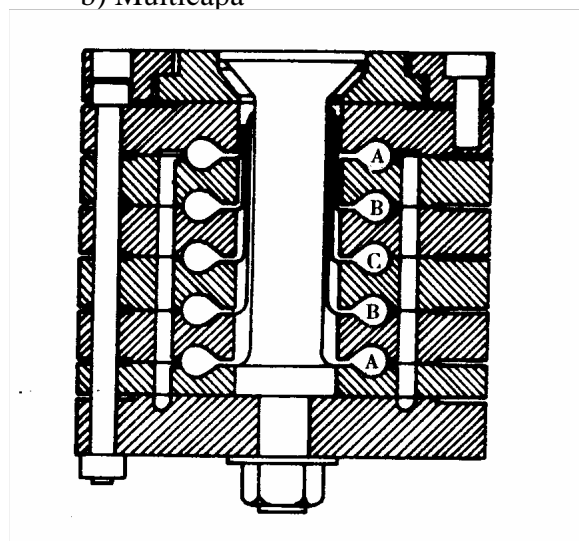
També hem d'esmentar algun inconvenient, com ara que l'amplada màxima és menor (< 3 m) i que l'orientació és només uniaxial (en el sentit d'extrusió), cosa que comporta una resistència baixa a la direcció perpendicular.

### Productes especials

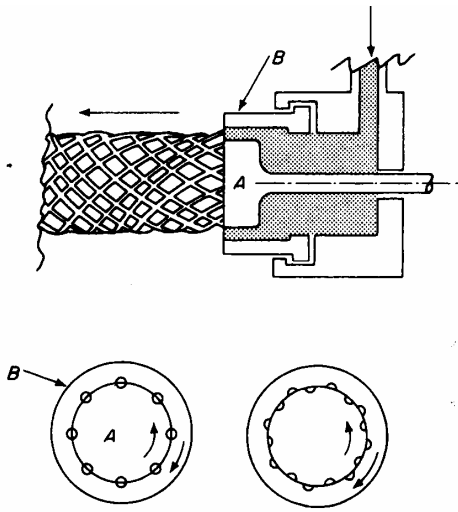
a) Revestiments de cable



b) Multicapa



b) Xarxes o malles:





## 11. EXTRUSIÓ. ESTRUCTURA I DEFECTES

Fins aquí ens hem dedicat a descriure quines són les propietats del plàstic que s'han de tenir en compte si es volen extrudir peces de qualitat. En particular, hem parlat de:

- la viscositat
- el temps de relaxació
- la velocitat crítica de trencament del fos
- l'inflament
- la capacitat calorífica, calor latent i conductivitat tèrmica
- la temperatura de distorsió

D'alguna manera hem vist com el comportament del material fa possible la fabricació de peces extrudides i les limitacions que aquest comportament imposa. En aquest tema estudiarem la relació inversa. Analitzarem com les condicions particulars del processament determinen l'estructura i, per tant, les propietats de la peça extrudida.



Dit d'una altra manera, dues peces extrudides, externament idèntiques, poden presentar una estructura internament marcadament diferent i, per tant, propietats diferents. Tot i que, estrictament, els *defectes* originats per unes condicions de processament inadequades formen part de l'estructura del material, els descriurem separatament. Tal com el seu nom indica, entenem per defectes els trets estructurals que s'han d'evitar si es volen peces de qualitat.

### Relació estructura-propietats

Per tal de poder valorar si un tret estructural determinat és desitjable o no, cal que primer coneguem quina és la seva incidència sobre les propietats. Com que aquestes relacions són independents de com s'ha arribat a una estructura determinada, aquest apartat serà vàlid, també, per a les altres tècniques de conformació de termoplàstics. Ens fixarem exclusivament en l'*empaquetament* de les cadenes, ja que és l'aspecte de l'estructura sobre el qual la conformació té més influència. Recordem que les cadenes es poden empaquetar desordenadament (*fase amorfa*) o bé ordenadament (*fase cristal·lina*).

#### a) *Fase amorfa*

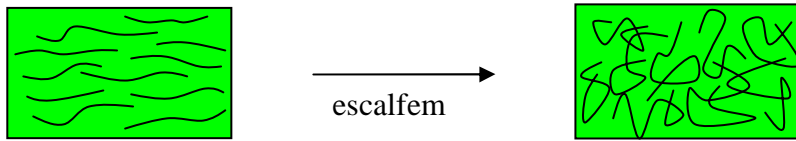
És un estat que confereix al plàstic més transparència que no pas la fase cristal·lina. La fase amorfa pot estar orientada o no (isòtropa).

a.1) *isòtropa*. Les cadenes estan cabdellades sense cap direcció preferent. Les propietats no dependran de la direcció en què es mesurin (comportament isòtrop).

a.2) *orientada*. Les propietats dependran de la direcció relativa a l'orientació de les cadenes (anisotropia de les propietats), tal com s'especifica en la taula següent:

	Direcció perpendicular	Direcció paral·lela
Rigidesa	inferior	superior
Tenacitat	superior	inferior
Allargament	superior	inferior
Resistència	inferior	superior

L'orientació comporta, també, una estabilitat tèrmica menor ja que, quan s'escalfa la peça, les molècules tendeixen a cabdellar-se de nou i modifiquen així la forma de l'objecte.



b) *Fase cristal·lina*

És més rígida que l'amorfa, més impermeable als gasos i menys transparent. La seva estabilitat dimensional és superior. De tota manera, el canvi en les propietats degut a la fase cristal·lina dependrà de la *mida* dels cristalls, així com de la seva *orientació*.

Si els cristalls són petits (menors que la longitud d'ona de la llum –unes 0,5 μm), el material recupera la transparència. També fan que la rigidesa sigui superior. Si els cristalls són orientats s'observarà una anisotropia en les propietats.

En general, un plàstic serà semicristal·lí, de manera que les propietats dependran de la fracció cristal·lina.

### Orientació en peces extrudides

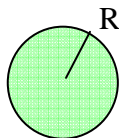
El grau d'orientació a la peça acabada dependrà de:

- a) la fluència pel dau
- b) la velocitat de refredament
- c) l'estirament a la sortida

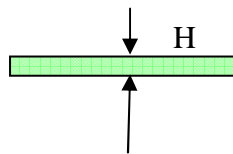
a) *Fluència pel dau*

Quan  $\dot{\gamma}$  s'incrementa, les cadenes s'orienten segons la direcció de fluència. Per tant, l'orientació en l'estat fos s'incrementarà quan  $\dot{\gamma}$  s'incrementi. Prenguem els resultats generals de la fluència per conductes:  $\dot{\gamma} \propto Q$  (1).

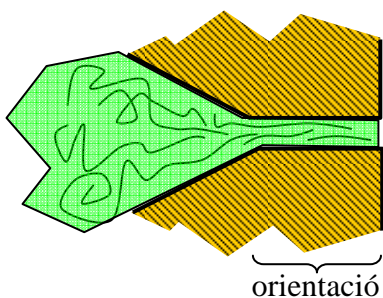
$$\dot{\gamma} \propto \frac{1}{R^3} \quad (2)$$



$$\dot{\gamma} \propto \frac{1}{H^2} \quad (3)$$



D'aquestes tres relacions deduïm que l'orientació es generarà principalment a l'orifici del dau d'extrusió i s'incrementarà per a perfils prims (2 i 3) i per a produccions elevades (1).



Tanmateix, aquesta orientació es mantindrà o no depenent de les condicions a la sortida del dau.

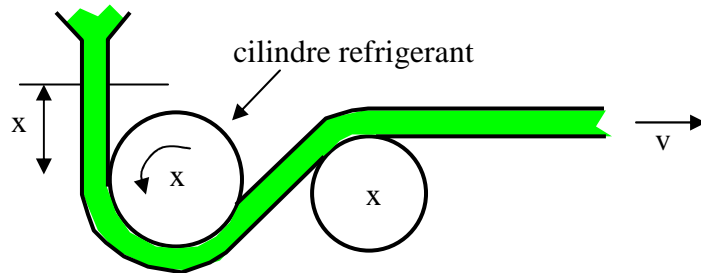
b) *Velocitat de refredament*

Si refredem de pressa, podem congelar l'estat orientat. La velocitat de refredament dependrà tant del medi refrigerant com del gruix de la peça. Les peces de secció prima tendiran a estar molt orientades per dues raons. Primera, la velocitat de tall,  $\dot{\gamma}$ , és elevada i, segona, la velocitat de refredament és més ràpida. Un altre aspecte important és el temps que triga l'extrudit a posar-se en contacte amb el refrigerant. Analitzem el cas concret de l'extrusió de làmines (figura).

Si el temps que triga a tocar el cilindre refrigerant és inferior al temps de relaxació de tensions,

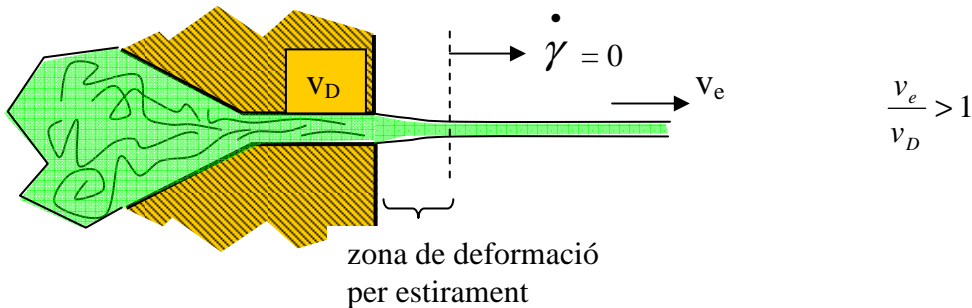
$$t = \frac{x}{v} < \tau_{\text{relax}}$$

llavors, mantindrà l'orientació. En cas contrari, la làmina perdreà orientació.



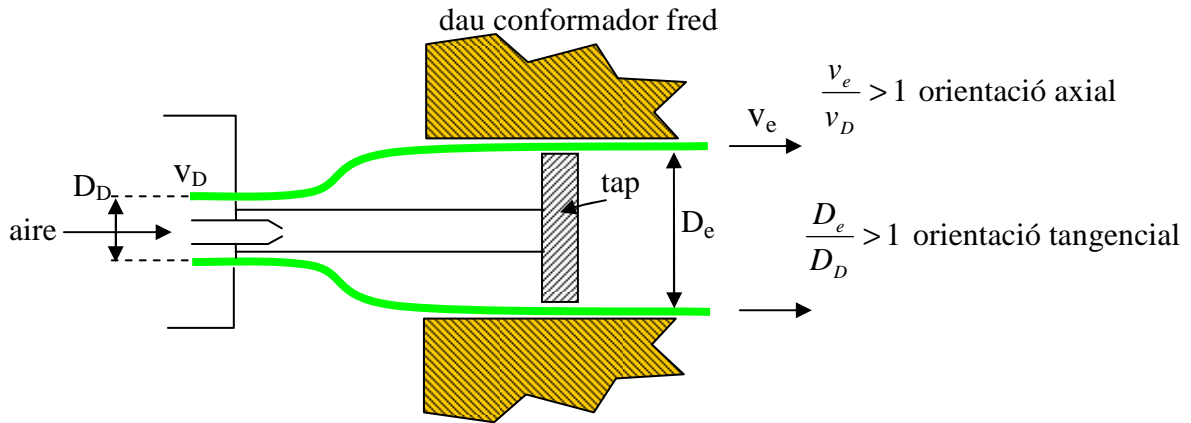
c) *Relació d'estirament*

Ja en vam parlar en el context de les distorsions degudes a l'inflament. Si estirem l'extrudit a la sortida, accentuem l'orientació de les cadenes en l'estat fos. Tanmateix, sense el refredament prou ràpid, l'estirament no pot mantenir l'orientació més enllà d'un temps màxim proper al temps de relaxació, ja que, un cop estirat el material, les molècules tendeixen a cabdellar-se de nou.



**Orientació biaxial**

En les condicions normals d'extrusió, l'orientació és essencialment axial (en la direcció d'extrusió). També és possible provocar una *orientació tangencial*. Normalment s'aconsegueix amb el bufatge. Un exemple popular és el tub termoretràctil de PVC (figura).



Quan el tub es torni a escalfar a  $T > T_g$  el diàmetre disminuirà i estrenyerà l'objecte que hi hagi al seu interior. Aquest tub té aplicacions variades: precintes d'ampolles, protector de contactes elèctrics, etc. En aquestes aplicacions, es busca maximitzar la retracció tangencial per sobre de la longitudinal. Per tant, es treballa a relacions de bufatge elevades.

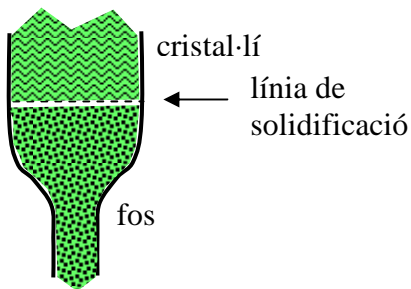
### Cristal·lització en peces extrudides i bufades

Tal com ja vam explicar en el tema dedicat a l'estructura dels polímers, el grau de cristal·linitat es controla principalment a partir de la velocitat de refredament. Quan aquesta és elevada, la cristal·linitat disminueix:

$$v_{\text{refredament}} \uparrow \rightarrow X_c \downarrow$$

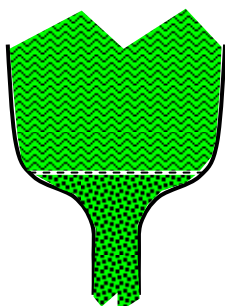
En el cas particular de l'extrusió-bufatge, s'ha de tenir en compte, a més, que el plàstic es refreda a mesura que es va deformant i es pot produir una influència de la deformació sobre la cristal·lització. Ara analitzarem la formació de la *línia de solidificació* a la bombolla del film bufat. Per a això hem de distingir si el polímer cristal·litza lentament o ràpida.

#### a) Cristal·lització lenta (PP, PET)

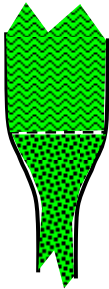


El plàstic se solidifica quan ja s'ha deformat. Els cristallets són equiaxials (no orientats) i grans, la qual cosa comporta una transparència menor. Normalment s'intenta evitar aquesta situació, ja que el film és poc resistent i poc transparent. La línia de solidificació baixarà (s'acostarà cap al dau) si la velocitat d'extrusió és més lenta i si la velocitat de refredament és més elevada.

#### b) Cristal·lització "normal" (PE)



Aquesta és la situació ideal, ja que el plàstic cristal·litza a mesura que es va deformant. Apareixen cristallets orientats i petits.

c) *Cristal·lització “ràpida” (PA)*

Com que el plàstic cristal·litza “de cop”, és pràcticament impossible inflar la bombolla. En aquest cas la fabricació de film bufat és molt problemàtica.

## Defectes en els productes extrudits

Quan vam analitzar el dau d'extrusió ja vam comentar els defectes relacionats amb l'*inflament* i les *inestabilitats del flux* a produccions elevades. Uns altres defectes que poden aparèixer són la *porositat* i la *inhomogeneïtat* del material.

a) *Porositat*

L'origen principal és el despreniment de gasos dins del barril. Aquests gasos poden provenir de:

a.1. L'aigua absorbida per la gransa. Si la quantitat d'aigua és prou petita, es pot eliminar a la zona de descompressió del barril. Tanmateix, en alguns plàstics és imprescindible una operació d'assecatge previ a la conformació (vegeu la taula).

	absorció d'aigua (%)	temps d'assecatge (h)	temperatura (°C)
PA	1,5	12	105
PMMA	0,3	4	90
ABS	0,2 – 0,35	2	75
LDPE	0,2	1,5	85
PC	0,16	2	120
PS	0,08	2	70
PET	0,03	2	135
HDPE	0,01	1,5	85

Destaquem el cas de les PA, les quals absorbeixen un 1,5% en pes d'aigua. Tot i ser molt menor, l'LDPE també absorbeix una quantitat d'aigua considerable (0,2%).

a.2. Substàncies volàtils del material que poden provenir de monòmers que no han polimeritzat o additius.

a.3. Gasos despresos per la degradació tèrmica del polímer. S'ha de procurar que el polímer s'allunyi de la temperatura de degradació tèrmica. Recordem que la temperatura màxima del polímer es controla tant per la temperatura del barril com pel treball mecànic (velocitat de gir). Un cas especialment problemàtic és el PVC, ja que es conforma a temperatures properes a la seva degradació. A més, un dels productes de degradació és l'àcid clorhídric, que corroeix cargol i barril. La degradació es pot prevenir amb additius adequats. A part de la porositat, la degradació sol donar color al plàstic.

a.4. L'aire atrapat entre els grànuls de la gransa. Tot reduint la velocitat de gir es permet que l'aire pugui escapar enrere cap a la zona d'alimentació. Quan les bombolles de gas dins del fos són comprimides al dau d'extrusió, poden donar lloc a porus aplanats que tenen un aspecte característic de *fulles de mica*.

*b) Inhomogeneïtats*

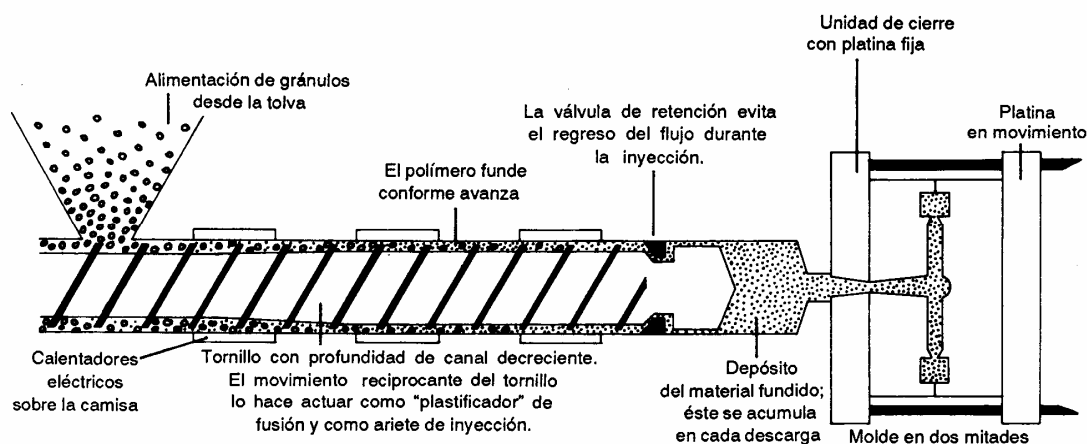
Si es detecten irregularitats o grumolls al material, normalment serà a causa d'una fusió i homogeneïtzació incompletes a la zona de dosificació. Una possible solució és incrementar la pressió a la punta del cargol. Això es pot aconseguir amb:

- una temperatura de dau menor
- una major longitud paral·lela del dau
- una malla més fina al plat trencador

## 12. INJECCIÓ

Després de l'extrusió, la injecció és el segon mètode més emprat en la fabricació de productes de plàstic. De fet, el nom més correcte seria *emmotllament per injecció*: el plàstic líquid s'injecta a pressió dins d'un motlle, on se solidifica.

### Esquema d'una injectora



En tota injectora hi distingim: la unitat d'injecció, la unitat de tancament i la unitat de control.

El paper de la *unitat d'injecció* és fondre el plàstic i injectar-lo a la pressió adequada dins del motlle. Els models més corrents s'assemblen molt a una extrusora, amb la qual comparteixen la tremuja, el cargol amb 3 zones (alimentació, compressió, dosificació) i les bandes calefactores. La diferència principal consisteix en la capacitat del cargol de moure's axialment endavant i endarrere a part de girar.

La *unitat de tancament*: obre i tanca el motlle. Ha de poder suportar la pressió del plàstic fos. Els motlles més senzills s'obren en dues meitats. Tots contenen el sistema d'expulsió de la peça i els circuits de refrigeració.

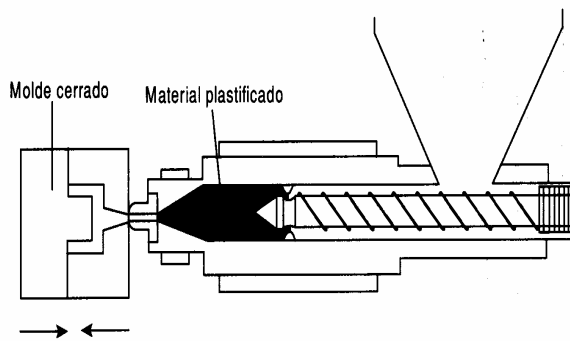
### Etapas del procés d'injecció

De manera molt esquemàtica, són detallades en les figures.

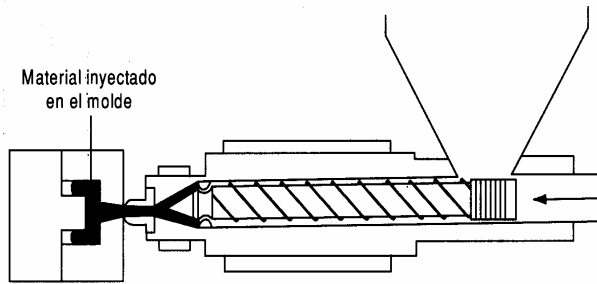
- Tancament del motlle i inici de la injecció.
- Injecció del material a dins del motlle.
- Aplicació de la *segona pressió o de manteniment*.
- Refredament de la peça dins del motlle i plastificació del material per a la propera injecció.
- Obertura i expulsió de la peça.

Durant la *plastificació*, el cargol retrocedeix mentre gira, de manera que el plàstic fos es va acumulant al davant.

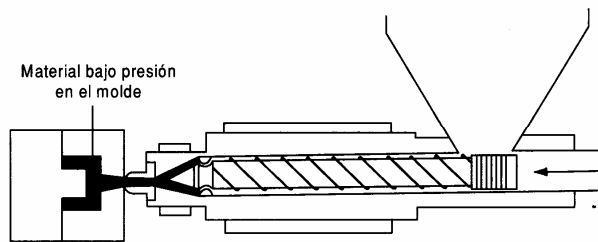
A)



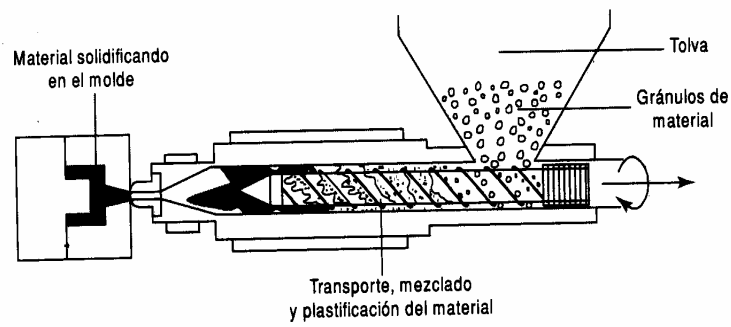
B)



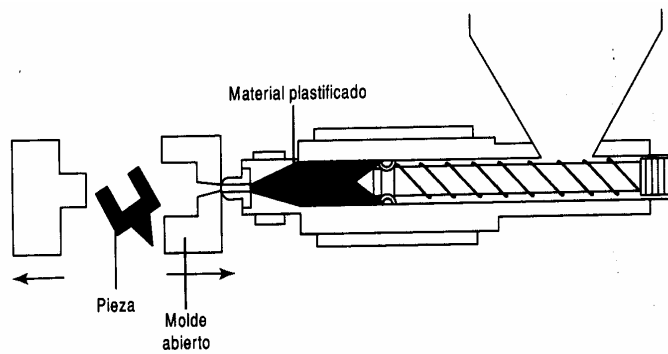
C)



D)

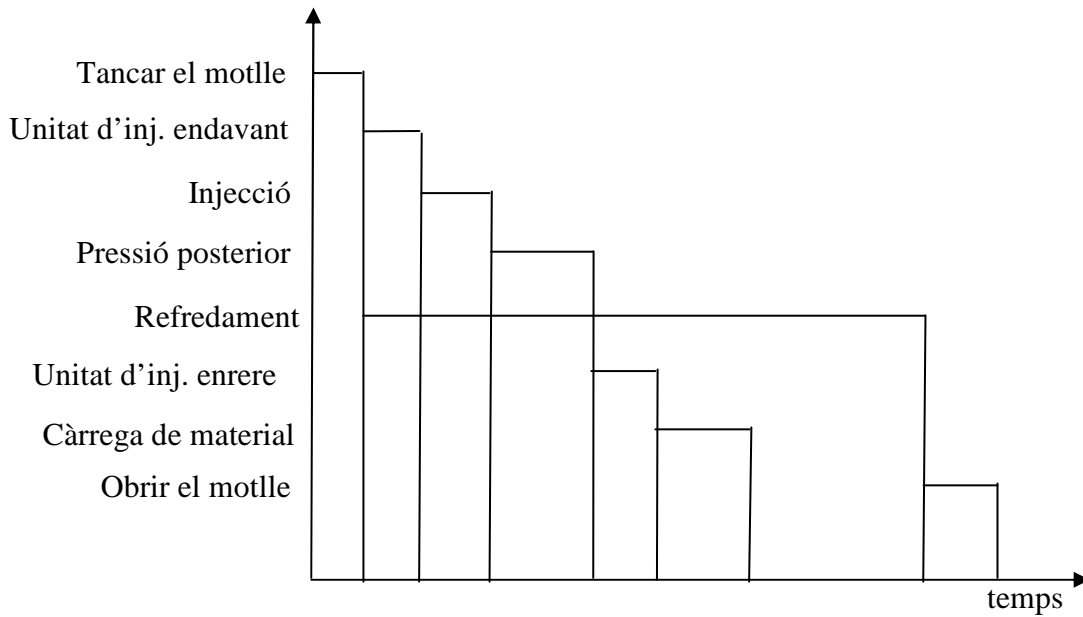


E)





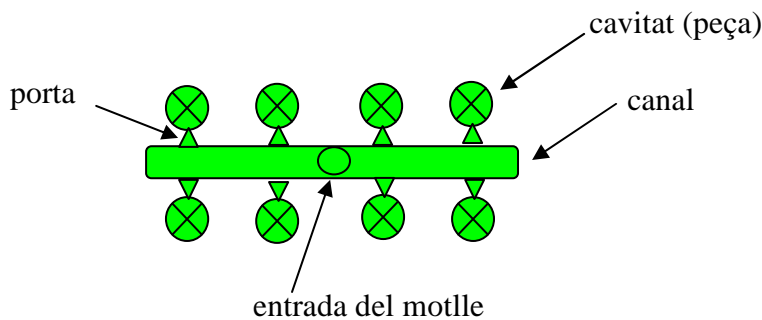
En l'etapa d'*injecció*, el cargol avança sense girar tot impulsant el plàstic fos dins del motlle. El cargol funciona com un èmbol. Mentre el plàstic es refreda al motlle el cargol torna a carregar i plastificar. Després de l'expulsió torna a començar el cicle. Trobem esquematitzada la seqüència temporal de tots els processos en la figura següent. Del dibuix queda clar que el procés crític que determina la cadència de producció és el refredament de la peça. Aquesta s'ha de refredar des de la temperatura del plàstic fos fins a  $T_d$  (temperatura de distorsió tèrmica). Tal com hem vist en el capítol corresponent, el temps de refredament és proporcional al gruix al quadrat. Per tant, el gruix de peces injectades s'ha de limitar. Gruixos superiors a 8 mm són rars.



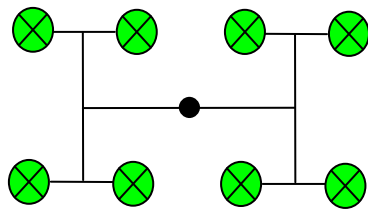
### Emplenament del motlle

El recorregut del plàstic fos dins del motlle és el següent:

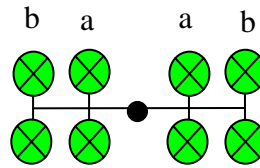
canals → porta → cavitat (de la peça)



Sempre que es pugui, es dissenyen els canals de manera que totes les cavitats s'emplenin en les mateixes condicions (vegeu la figura).



Canal compensat

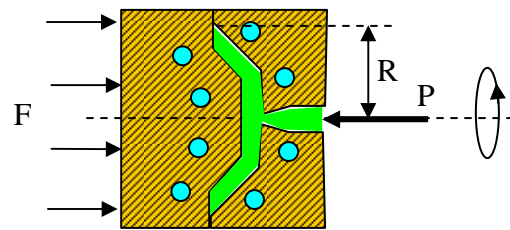


Canal descompensat  
(les cavitats b s'emplenen més tard)

Els motlles poden ser de *canal fred* (el plàstic se solidifica al canal) o de *canal calent* (el plàstic es manté líquid al canal). Aquest segon tipus és molt més car.

La *porta* determina la manera com s'emplena la cavitat. La seva posició s'ha d'escollir bé per aquesta raó i per consideracions estètiques de la peça acabada. A causa del seu petit diàmetre, la cavitat queda segellada abans que el plàstic del seu interior s'hagi solidificat completament.

Un paràmetre de màquina important és la força necessària per mantenir tancat el motlle. La *força de tancament*,  $F$ , ha de compensar la pressió d'injecció. El càlcul més simple suposa que la pressió d'injecció es transmet uniformement a tots els punts del motlle. En aquestes condicions podem escriure (per a l'exemple de la figura):



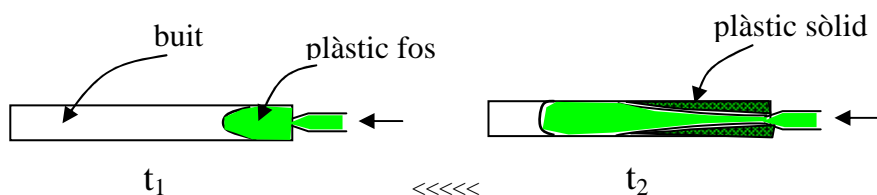
$$F = P \cdot \text{àrea projectada} = P \cdot \pi R^2$$

### Solidificació del plàstic. Contracció

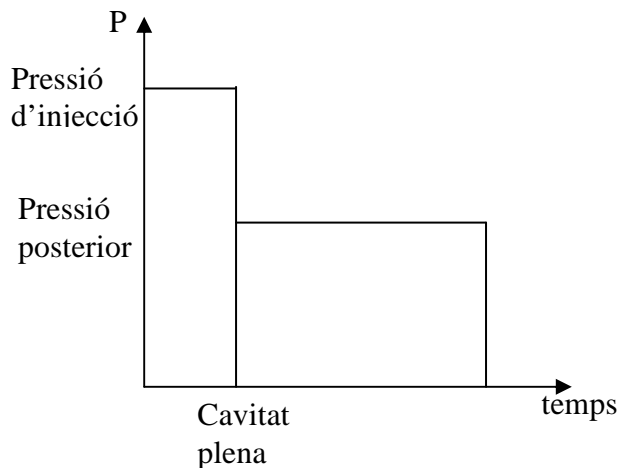
Podríem pensar que les etapes se succeeixen segons l'esquema molt simple:

emplenament del motlle → solidificació

de manera que la solidificació no comença fins que la cavitat s'ha emplenat completament. En realitat, el que passa és més complicat, ja que, abans que la cavitat estigui completament plena, el plàstic ja s'ha solidificat en alguns punts (tal com indica la figura).



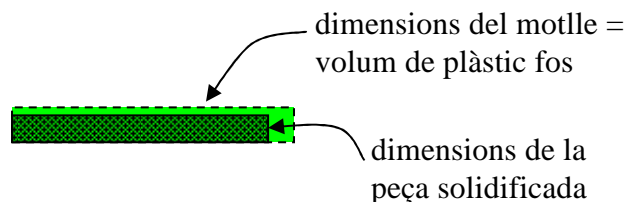
Això és així perquè el plàstic fos es troba amb les parets del motlle, que estan a una temperatura molt inferior a la temperatura de fusió. D'aquesta manera s'optimitza el temps del procés. Per tant, la descripció del procés d'emplenament és realment complexa. No es tracta d'un problema simple de fluids. En molts casos, fins i tot és difícil assegurar que la cavitat podrà emplenar-se completament abans que el pas del líquid no quedi obstruït.



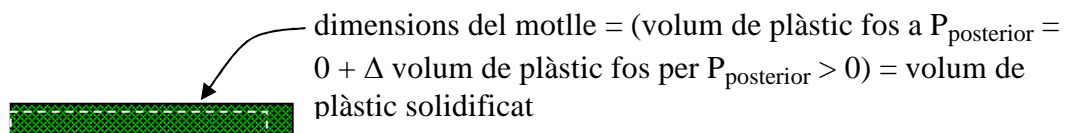
Analitzem ara l'evolució de la pressió subministrada per la unitat d'injecció. La primera etapa de pressió elevada correspon a l'emplenament. El valor de  $P$  determina la velocitat a la qual s'emplena. Un cop emplenat el motlle, no es passa a  $P = 0$ , sinó que es manté una pressió elevada durant un cert temps. L'objectiu d'aquesta *pressió posterior* és contrarestar la contracció deguda a la

solidificació. Analitzem-ho amb més detall.

- a) Suposem que  $P_{\text{posterior}} = 0$ . La figura deixa clar que les dimensions de la peça seran inferiors a les de la cavitat.



- b) Suposem, ara, que  $P_{\text{posterior}} > 0$ . Aconsegim introduir al motlle més plàstic del que hi cabria a pressió atmosfèrica (a  $P_{\text{posterior}} = 0$ ).



## Control de la contracció

Des del punt de vista microscòpic, la contracció prové de la disminució del *volum lliure* entre les molècules del polímer quan aquest se solidifica. Hem de tenir en compte que el volum lliure és menor a temperatures baixes, quan la pressió és més elevada i en l'estat cristal·lí. Per tant, la contracció serà menor quan injectem el fos a temperatura més baixa, a pressió elevada i quan el plàstic sigui amorf. D'altra banda, s'ha de tenir en compte que la contracció és més important en la direcció del flux que no pas en la direcció perpendicular.

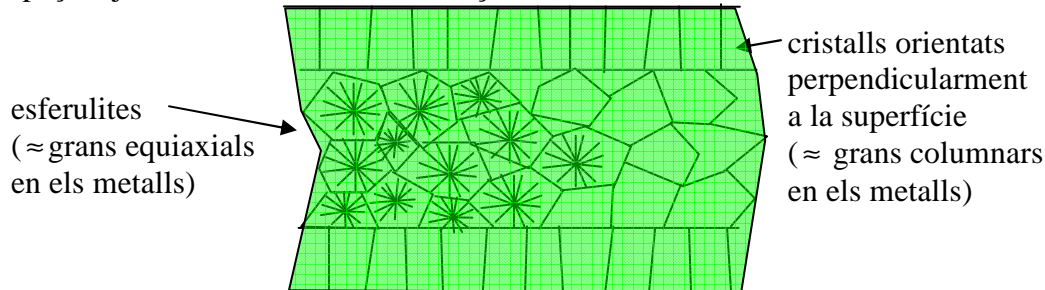
## Efectes de la contracció

Normalment la contracció no és uniforme, de manera que dóna lloc a *distorsions* en la peça final.

## 13. ESTRUCTURA I DEFECTES EN PECES INJECTADES

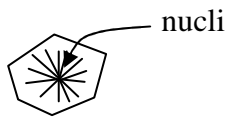
### Cristal·lització en peces injectades

Considerarem el cas d'un polímer 100% cristal·lí (p. e. PA). L'estructura cristal·lina de la peça injectada té una certa semblança amb l'estructura d'un metall colat.



El refredament ràpid des de la superfície implica un front de solidificació paral·lel a aquesta i *cristalls orientats* perpendicularment. Aquesta zona presentarà una *resistència* i *tenacitat* baixes sota esforços de tracció.

Al centre de la peça poden nuclear cristalls que creixeran isòtropicament en totes direccions. Són les esferulites. L'orientació cristal·lina a les esferulites és radial. A diferència dels grans equiaxials dels metalls colats, les esferulites no són monocristalls.



La importància relativa de les dues zones depèn de les condicions d'injecció. Per exemple, la regió orientada és més important en peces primes i en motlles més freds (gradient de T a la superfície elevat).

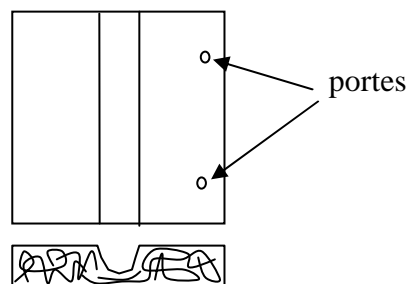
### Orientació en el procés d'emplenament d'un motlle per injecció

Ens limitarem a analitzar només el cas d'un plàstic 100% amorf. Durant l'emplenament, les cadenes del polímer s'orienten segons les línies de flux. L'orientació serà més accentuada 1) a temperatura baixa i 2) a esforços tallants elevats. Aquesta orientació només es manté a la peça acabada si hi ha una solidificació ràpida, la qual produeix els efectes següents: a) un increment ràpid de la viscositat i, en conseqüència, b) un increment ràpid del temps de relaxació ( $\tau_{relax} = \frac{\eta}{E}$ ). En aquestes condicions, les cadenes queden congelades en la posició orientada abans de poder-se cabdellar. Tenint en compte els dos factors esmentats (l'orientació al polímer fos i la velocitat de refredament), podem dir que l'orientació a la peça acabada serà més important:

- quan el motlle sigui més fred ( $v_{refredament} \uparrow$ ),
- quan la temperatura del fos sigui baixa ( $v_{refredament} \uparrow$ ),
- prop de la superfície de la peça (esforços tallants  $\uparrow$ ,  $v_{refredament} \uparrow$ ),
- en punts de secció reduïda, per exemple, prop de la porta (esforços tallants  $\uparrow$ ,  $v_{refredament} \uparrow$ ) i
- a velocitats d'injecció elevades (esforços tallants  $\uparrow$ ),
- per pesos moleculars elevats (relaxació més lenta) i

- g) amb una pressió posterior elevada o aplicada durant més temps (relaxació més lenta, ja que amb la pressió disminueix el volum lliure i, en conseqüència, s'incrementa la viscositat).

Tot i que en la majoria de peces l'orientació és accidental, hi ha molts casos en què el motlle es dissenya per afavorir-la. Per exemple, les xarneres (figura).



Zona d'orientació important. En aquest punt la peça és més resistent als esforços normals de treball.

## Defectes en peces injectades

Podem destacar els següents:

- |   |   |   |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- línies de flux</li> <li>- deslaminació</li> <li>- línies de soldadura</li> <li>- peces incompletes</li> <li>- rebaves</li> </ul> | } | Durant el procés<br>d'emplenament             |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- distorsió per enguerriment</li> <li>- cavitats internes i <i>xuclets</i></li> <li>- marques dels ejectors</li> </ul>             | } | Durant la solidificació<br>i durant l'ejecció |

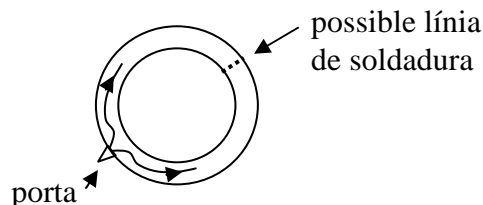
## Línies de flux, deslaminació i línies de soldadura

Les *línies de flux* són marques que destaquen o bé per una ondulació a la superfície o bé per canvis lleugers de color, i indiquen les direccions per on ha fluït el fos. Normalment apareixen quan hi ha obstacles al flux dins de la cavitat. Al voltant d'aquests obstacles les velocitats de tall creixen considerablement. El defecte s'accentua quan la temperatura (del fos o del motlle) és massa baixa.

Associades a les línies del flux, de vegades apareixen *deslaminacions*. Si el polímer cristal·litza ràpidament en regions de  $\dot{\gamma}$  elevades, les zones cristal·litzades es poden deformar i perdran adherència. És corrent trobar deslaminacions al voltant de la porta d'injecció.

Finalment, quan el fos avança per dues zones del motlle i els fronts respectius es troben, pot ser que a la zona d'unió no s'aconsegueixi una bona barreja o una bona adherència. Apareix una *línia de soldadura*. Les propietats a la línia de soldadura empitjoren sobretot si hi queda aire atrapat.

S'ha de procurar que a la zona el fos sigui fluid (T elevada). Una pressió elevada també millora l'adherència i, amb un disseny del motlle es pot afavorir que s'escapi l'aire.



## Peces incompletes i rebaves

D'alguna manera, podem dir que rebaves i emplenament incomplet són dos defectes contraris. Una *peça* pot quedar *incompleta* per diverses raons: no surt prou material de la unitat d'injecció o el material té dificultats per entrar a la cavitat. Si la temperatura d'injecció o la velocitat d'injecció són massa baixes, el fos es pot solidificar i obstruir el pas a la cavitat. Això pot passar també si els canals són massa estrets. Una situació diferent en què la cavitat tampoc no s'emplenaria seria quan l'aire de la cavitat no es pogués expulsar (respiració insuficient).

Al contrari, les *rebaves* apareixen quan el fos emplena la cavitat en excés. Això pot ser degut a una dosificació excessiva, a una pressió o temperatura massa elevades o a un defecte d'ajust de les dues parts del motlle.

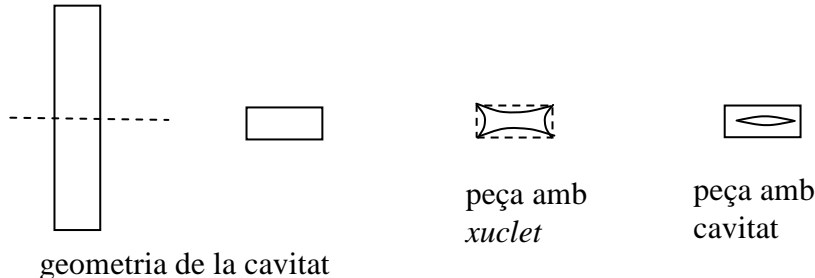
## Distorsió per enguerriment

En general, quan es produeix una distorsió, l'origen es troba en una contracció inhomogènia de la peça. Per tant, tots els factors que influeixen sobre la contracció poden provocar distorsió. Per exemple:

- una fracció cristal·lina menor a les zones primes
- l'orientació provocarà una contracció més gran en la direcció del flux que en la direcció perpendicular

## Cavitats internes o *xuclets*

Són el resultat de la contracció de peces gruixudes (vegeu la figura).



Després de la contracció, el material no emplena completament el motlle. Com que el material de l'interior és el darrer a solidificar-se, quan ho fa està en un estat de tensió que pot deformar cap endins les parets de la peça (*xuclet*) o bé trencar-se (*cavitat interna*). Tot allò que disminueixi la contracció reduirà aquests defectes:

- temperatura d'injecció baixa
- fracció cristal·lina baixa
- pressió posterior elevada

## Marques dels ejectors

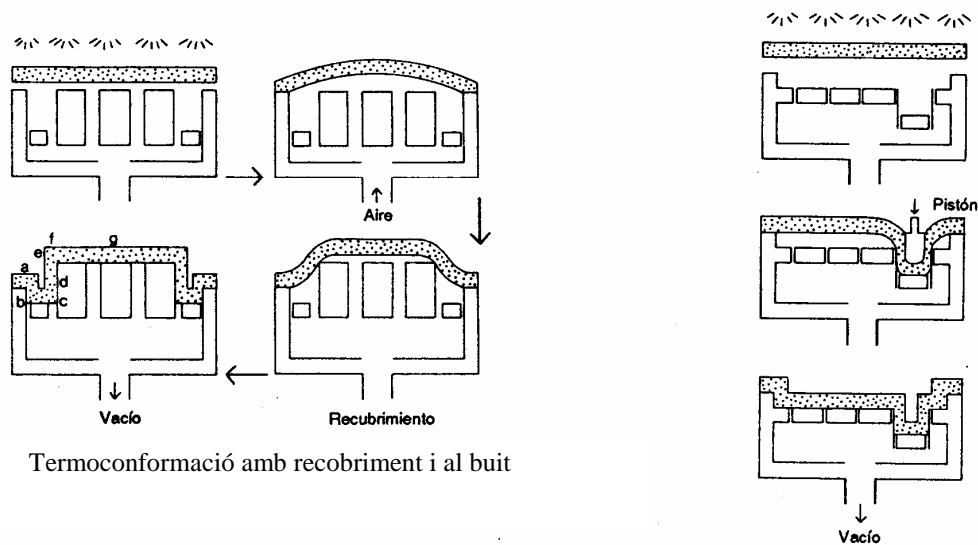
Un cop la peça s'ha solidificat, se sol extreure del motlle per l'acció dels ejectors. Si la peça no és prou rígida (temperatura massa elevada) o l'impacte dels ejectors és massa ràpid, poden quedar marques a la superfície de la peça. En un cas extrem, la peça es pot doblegar.

## 14. TERMOCONFORMACIÓ

### Descripció de la tècnica

En la termoconformació s'obliga una làmina calenta de polímer a adoptar la forma d'un motlle obert. El procediment més corrent consisteix a fer el buit entre la làmina i el motlle. En les figures adjuntes podem fer-nos una idea de les variants de la tècnica. El procediment recorda la tècnica del bufatge i, de fet, una gran part de l'anàlisi que segueix es pot aplicar perfectament a ambdues tècniques.

Un cop conformat, s'ha de refredar mentre mantenim la depressió, ja que, si no, la làmina tornaria a la forma inicial. A la temperatura de la conformació la deformació és elàstica.



Termoconformació amb recobriments i al buit

Termoconformació al buit amb ajut de pistó

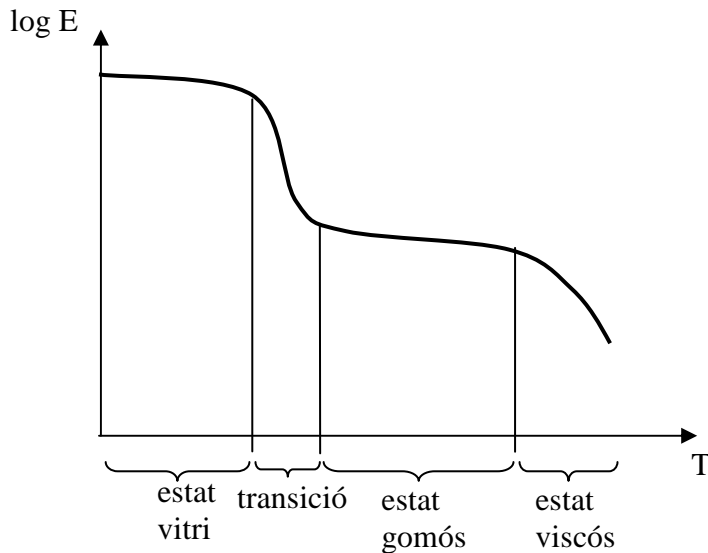
### Comportament gomós

Les dues tècniques principals de conformació, la *injecció* i l'*extrusió*, deformen el polímer en l'*estat viscos*. Aquest estat permet la fluència del polímer per cavitats de formes molt complicades. Tanmateix, subsisteix una petita resposta elàstica que es manifesta, per exemple, en l'inflament a la sortida del dau d'extrusió.

El *bufatge* i la *termoconformació* es fan en l'*estat gomós*, en què predomina la resposta elàstica. Això és així perquè la durada del procés de deformació,  $\Delta t$ , és molt menor que el temps de relaxació:

$$\Delta t \ll \tau_{relax}$$

Ho podem analitzar des d'un altre punt de vista, a partir del diagrama E(T) d'un plàstic amorf:



Tornem a analitzar el comportament mecànic del polímer en termes de cabdellament i descabdellament de les cadenes. Ho farem considerant temperatures progressivament inferiors.

$T_{alta}$  – estat viscós:

Sota els esforços aplicats, les cadenes es desplacen relativament les unes sobre les altres. A conseqüència de la fluència tendeixen a orientar-se. Quan desapareix l'esforç, es cabdellen, però sense recuperar la posició inicial. La deformació és permanent.

$T_{intermèdia} > T_g$  – estat gomós:

És el comportament típic de les gomes. Són possibles deformacions importants amb retorn ràpid quan es deixa d'aplicar l'esforç. La deformació és elàstica. Les cadenes només es cabdellen i descabdellen sense desplaçar-se. El retorn a l'estat cabdellat és ràpid perquè la viscositat és baixa.

$T > T_g$  – regió de transició (*leathery behaviour*):

És el comportament típic del PE o PP a temperatura ambient. Les deformacions són recuperables. Tanmateix, quan es deixa d'aplicar l'esforç, el retorn és molt lent. Això s'explica pel fet que la viscositat és elevada, cosa que dificulta el cabdellament de les cadenes.

$T < T_g$  – estat vítri:

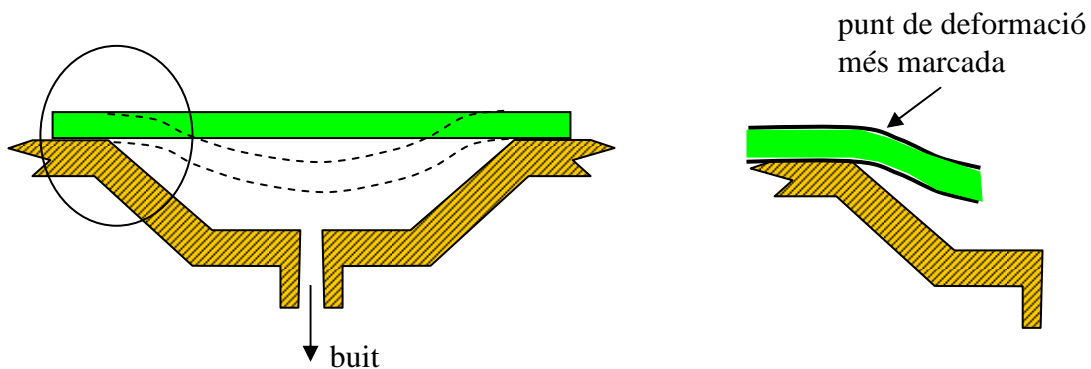
És el comportament típic del PS a temperatura ambient. Només són possibles petites deformacions elàstiques. La fractura és fràgil. La viscositat és tan elevada que impedeix el descabdellament de les cadenes. Les deformacions impliquen només petits moviments dels àtoms al voltant de la seva posició d'equilibri.



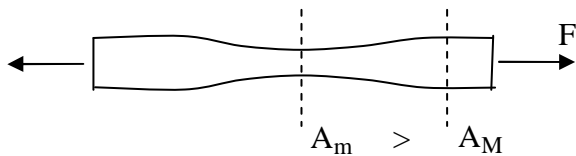
El que hem dit fins aquí és només aproximat. Per exemple, en el comportament gomós es dona una petita deformació irrecuperable. És a dir que, a part de descabdellar-se, les cadenes poden lliscar entre elles (deformació viscosa). Com que la deformació viscosa depèn del temps, com més durí l'esforç aplicat més gran serà la deformació irrecuperable. Dit d'una altra manera, com més lenta sigui la deformació, més important serà la component viscosa. Això no és res més que un altre exemple de la *relació temperatura-temps* en els polímers.

### Control de la deformació

La termoconformació dona millors resultats quan la velocitat de deformació és elevada, ja que així es minimitza la deformació viscosa. Veurem ara com, en l'estat viscos, la transformació seria impracticable.



Al punt indicat, la secció disminueix. Si la deformació és 100% viscosa, la làmina s'anirà aprimant en aquest punt amb perill de trencar-se. Vegem-ho:

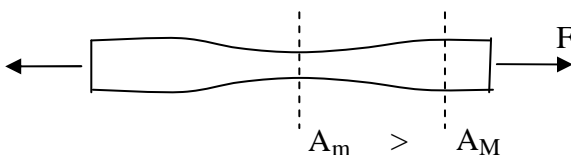


L'esforç és proporcional a la velocitat de deformació,  $\sigma = \eta \dot{\epsilon}$ , o bé  $\frac{F}{A} = \eta \dot{\epsilon}$ . Com que la càrrega aplicada, F, es transmet inalterada sobre qualsevol secció, resulta que podem relacionar la velocitat de deformació amb el valor de l'àrea de la secció:

$$\dot{\epsilon}_i = \frac{F}{A_i \eta} \quad (i = M \text{ o } m)$$

En el punt on A és menor,  $\dot{\epsilon}$  és més gran i, per tant, s'anirà aprimant fins a la fractura.

La situació és radicalment diferent si la deformació és elàstica.



$$\epsilon = \frac{\Delta L}{\Delta L_0}$$

Si abans de deformar el perfil era uniforme, una disminució de la secció indica una deformació més gran. Relacionem  $\Delta A$  amb  $\varepsilon$ . Com que el volum és  $A \cdot L$  i aquest es conserva, resulta que  $\Delta(A \cdot L) = \Delta A \cdot L + A \cdot \Delta L$ , que ens porta a:

$$L \Delta A = -A \Delta L \quad \text{o bé} \quad \frac{L}{L_0} \Delta A = -A \frac{\Delta L}{L_0}$$

que és aproximadament equivalent a:

$$-\frac{\Delta A}{A} \approx \frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon$$

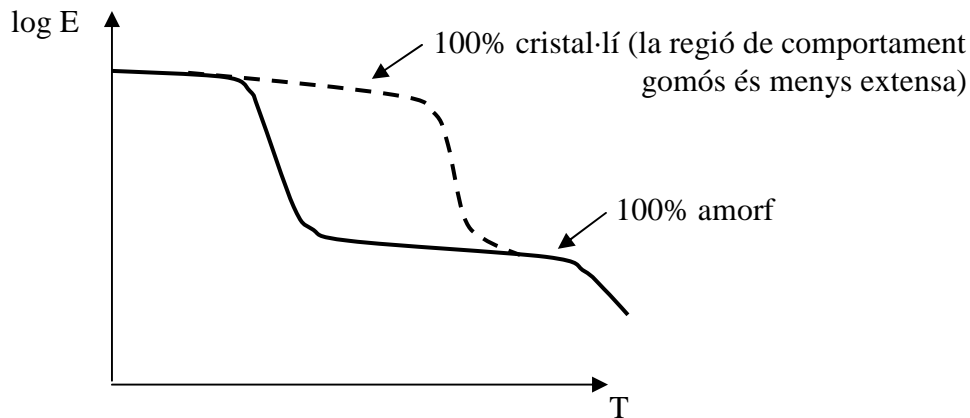
Com que  $\Delta A_m > \Delta A_M$ , resulta que  $\varepsilon_m > \varepsilon_M$  i, atès que la deformació és elàstica, arribem a una relació entre els esforços locals:

$$\sigma_m (= E \varepsilon_m) > \sigma_M$$

Aquesta relació ens diu que al punt de secció menor la tensió més gran obliga el material del costat a deformar-se, i s'igualen així les deformacions i els gruixos.

### Materials per a la termoconformació

Els materials ideals per a la termoconformació són els amorfs, la qual cosa es pot veure en el diagrama  $E(T)$ :



És una tècnica ideal, per tant, per al PVC, el PS, el PMMA, l'ABS, etc. Tanmateix, també s'aplica amb èxit a plàstics semicristal·lins com el PP.

### Orientació i condicions del processament

Les peces presenten una orientació de les cadenes en la direcció de deformació. *Durant la deformació*, aquesta orientació serà més marcada quan:

- a) la velocitat de deformació sigui més elevada
  - b) la temperatura sigui més baixa
- } component elàstica  
} més elevada

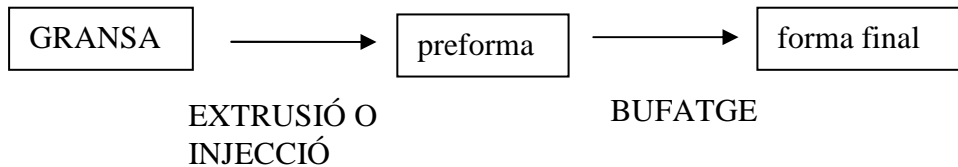
Aquesta orientació es mantindrà a la peça acabada si refredem ràpidament.

## 15. BUFATGE

Bàsicament hi ha dos mètodes per fabricar ampolles:

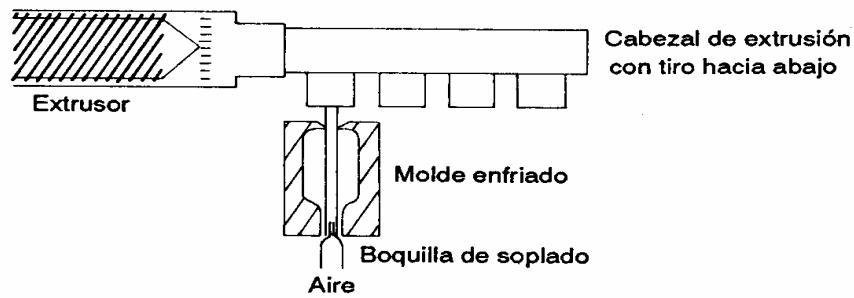
- l'extrusió-bufatge
- la injecció-bufatge

En ambdós casos es parteix d'una preforma que es bufa dins d'un motlle per donar-li la forma final:

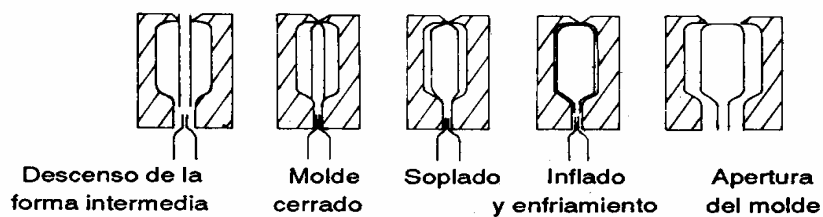


### Extrusió-bufatge

La figura adjunta detalla el procés d'*extrusió-bufatge* d'ampolles.



Esquema del procés d'extrusió-bufatge



Etapas del bufatge d'una ampolla

L'etapa del bufatge és ràpida:

$$t < \tau_{\text{relaxació}}$$

on  $t$  és el temps que dura el bufatge. Aquesta relació implica que la deformació serà elàstica. És a dir que si disminuïm la pressió mentre està calent, les tensions retornaran la peça a l'estat de preforma. Per tal de mantenir la forma final, el motlle és fred i refreda el plàstic en el seu estat orientat per sota de la seva temperatura de distorsió tèrmica,  $T_d$ . Una vegada  $T < T_d$  es pot extreure la peça, la qual es refredarà a l'aire fins a la temperatura ambient.



$$\text{d'inflament } B = \frac{D_p}{D_d}$$

Gruix de la preforma:

Es pot demostrar que: 
$$\frac{h_p}{h_d} = \left( \frac{D_p}{D_d} \right)^2 \equiv B^2$$

A partir d'aquí el càlcul és elemental:

$$\frac{h}{h_d} = \frac{h}{h_p} \frac{h_p}{h_d} = \frac{D_p}{D} B^2 = \frac{D_d}{D} \frac{D_p}{D_d} B^2 = \frac{D_d}{D} B^3$$

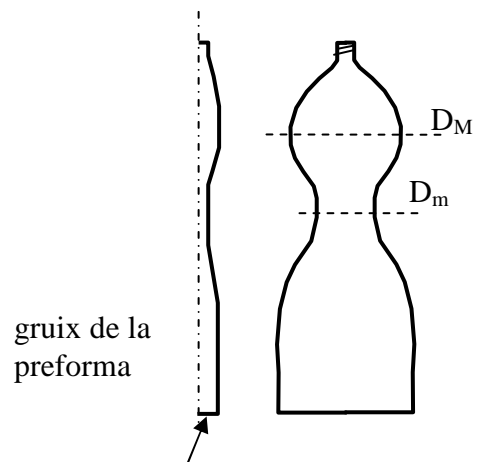
on hem imposat que el volum del material es conserva i que mantenim la longitud de la peça igual a la de la preforma ( $\frac{h}{h_p} = \frac{D_p}{D}$ ). Si aïllem  $h$ , obtenim:

$$h = h_d B^3 \frac{D_d}{D}$$

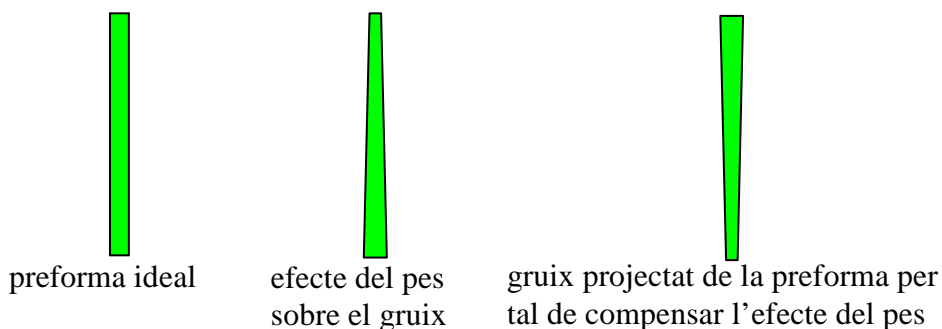
*b) Gruix de la preforma variable*

Hi ha situacions en les quals no és aconsellable tenir una preforma de gruix homogeni, com és el cas d'ampolla no cilíndrica:

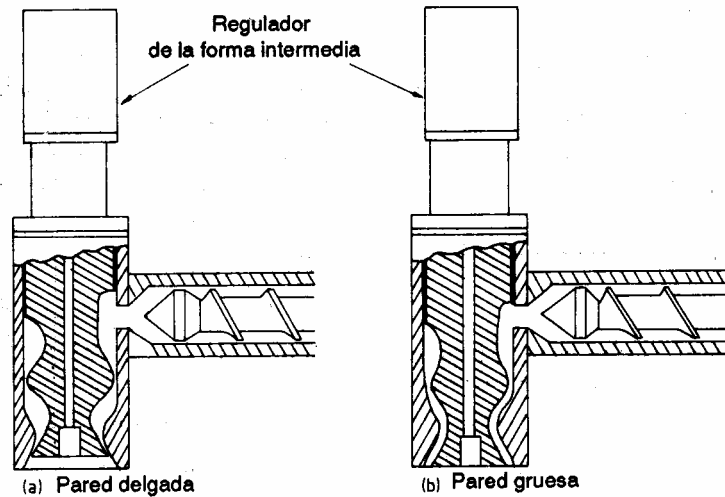
Com que  $h \propto D^{-1}$ , resultarà que, respecte de la preforma, el gruix disminuirà més als punts de diàmetre superior. En aquest cas seria desitjable un gruix variable de la paret de la preforma, tal com s'indica en el dibuix.



Una altra situació correspondria a la deformació de la preforma ocasionada pel propi pes:

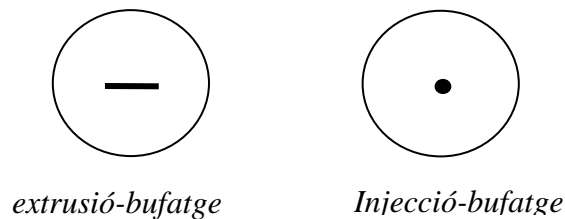


Hi ha tècniques que permeten variar el gruix del canal al dau de sortida. La figura n'és un exemple:



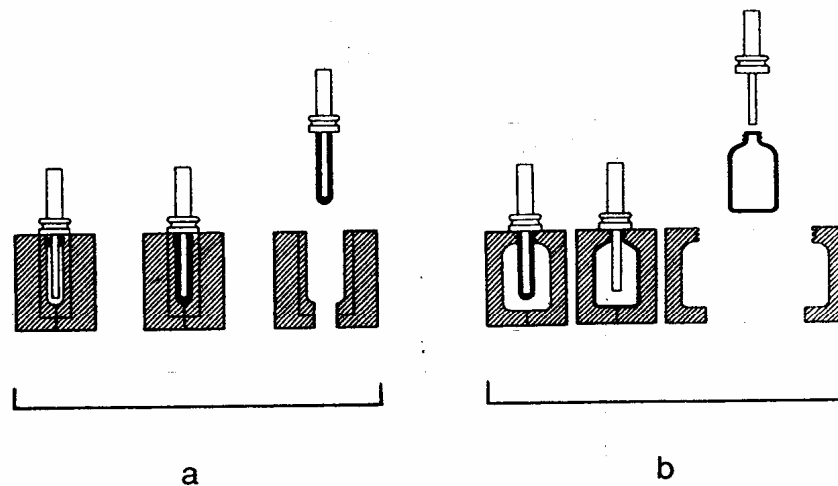
## Injecció-bufatge

Si observem les ampolles de begudes gasoses i algunes (la majoria) ampolles d'oli, ens adonarem que a la base el recipient està tancat en un punt i no en una línia.



La *injecció-bufatge* és una tècnica alternativa per fabricar ampolles que s'aplica principalment al PET (també al PC). Vegem la seqüència

d'operacions:



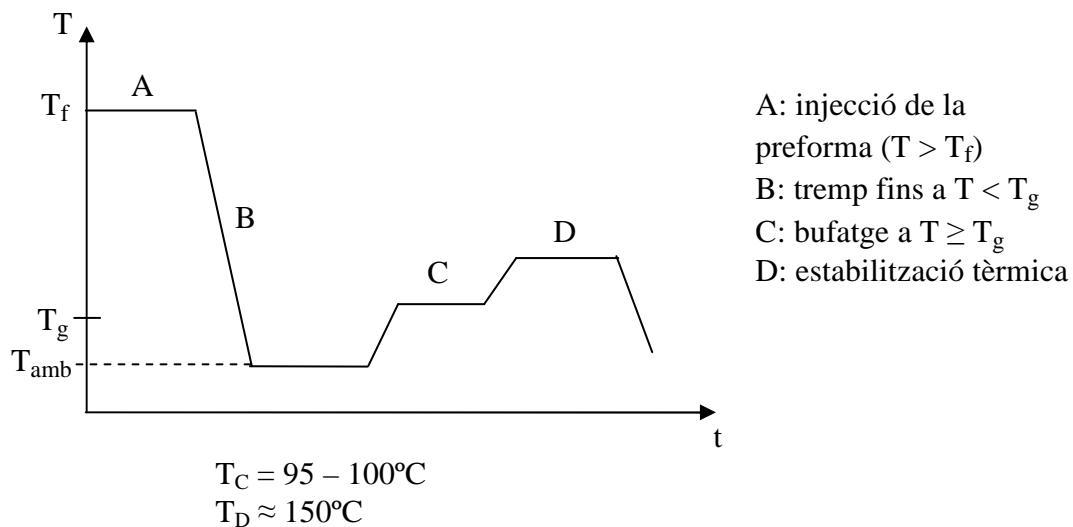
- Esquema d'injecció-bufatge en dues etapes: a) injecció de la preforma,  
b) bufatge

Els dos conjunts d'operacions poden estar molt allunyats en el temps. Fins i tot la preforma pot ser subministrada per una indústria especialitzada en injecció. La seqüència indicada explica l'origen del punt de tancament de les ampolles de PET.

### Injecció-bufatge de PET

Les ampolles de PET per a begudes gasoses es fabriquen amb injecció-bufatge perquè l'estructura de l'extrusió-bufatge del PET no és adequada. Explicarem ara el perquè. Recordem que el PET cristal·litza lentament. L'extrusió-bufatge es faria completament en l'estat amorf. Per tant, la cristal·lització posterior acabaria generant grans esferulites. El material seria translúcid i poc tenaç.

En canvi, amb la injecció-bufatge s'obté una estructura més adient. En l'esquema següent veiem la seqüència tèrmica de tot el procés:



Detallem, ara, l'evolució de l'estructura i de les propietats després de cada etapa:

---

<b>Després de l'etapa...</b>	<b>estructura</b>	<b>propietats</b>
<b>B</b>	polímer 100% amorf	$\sigma_y = 55$ MPa, transparent
<b>C</b>	polímer 25% cristal·lí, cristalls petits i orientats segons la deformació	$\sigma_y = 170$ MPa, transparent
<b>D</b>	polímer 40% cristal·lí	$\sigma_y = 350$ MPa, transparent

Hem de tenir en compte, a més a més, que la permeabilitat als gasos disminueix amb la cristal·linitat.

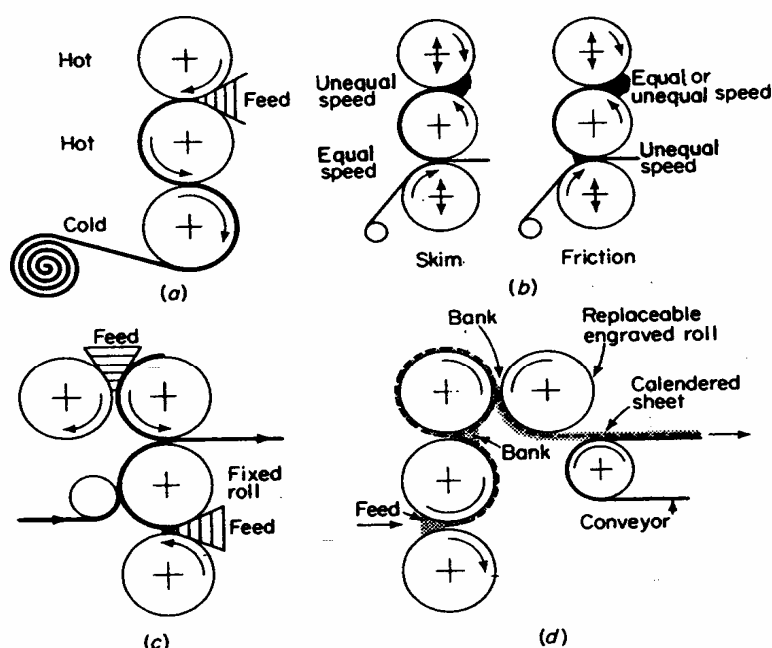


## 16. MISCEL·LÀNIA DE CONFORMACIÓ DE TERMOPLÀSTICS

Sense intenció de ser exhaustius, sí que hauríem de complementar la descripció de les tècniques més corrents per a la conformació de termoplàstics dels temes anteriors amb d'altres de menor importància. Per això esmentarem aquí algunes tècniques que tenen un ús més limitat, o bé perquè s'apliquen a uns productes determinats o bé a un nombre reduït de plàstics.

### Calandratge

És una tècnica alternativa a l'extrusió per a la producció de films o làmines. El plàstic preescalfat es fon sota l'acció de dos corròns metàl·lics calents. La làmina se solidifica i adquireix les dimensions finals en contacte amb un corró fred (vegeu la figura).



Calandratge de goma i plàstic: a) làmina simple, b) goma sobre tela, c) doble làmina, d) làmina gravada

Els materials utilitzats són, principalment, PVC i elastòmers. En el cas dels elastòmers és possible provocar l'encreuament de les cadenes durant la conformació. Amb aquesta tècnica es fabriquen productes especials com ara els indicats en la figura anterior:

Fig. b: Goma sobre una tela tèxtil (la fricció produeix l'acumulació del material a l'entrada dels dos corròns superiors).

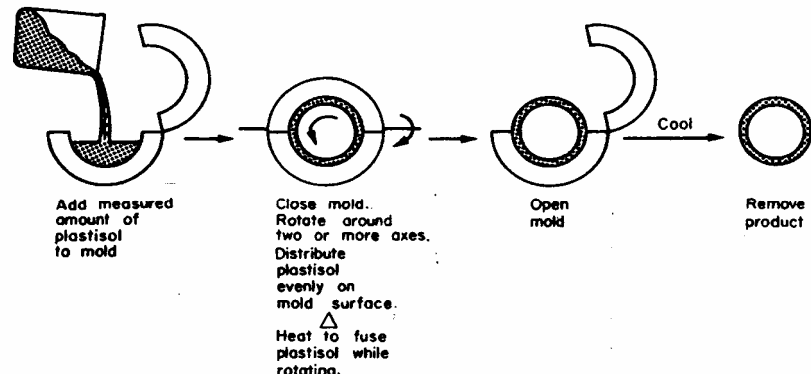
Fig. c: Làmina gruixuda de goma per la formació de dues capes a un costat i l'altre d'una làmina prèvia.

Fig. d: Làmina gravada. Aquesta és una variant que s'utilitza per als "terres" de PVC i de goma.

### Emmotllament per rotació

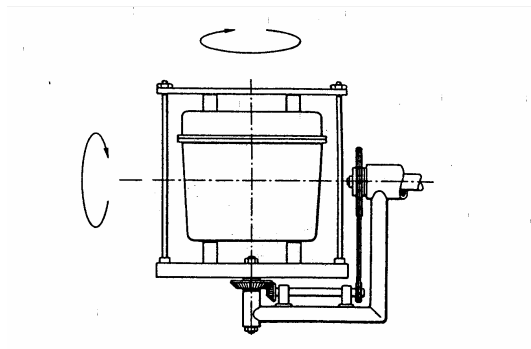
És una tècnica complementària al bufatge que s'utilitza per fabricar objectes buits. Permet fabricar recipients de grans dimensions. El material s'introdueix sòlid dins d'un

motlle que gira al voltant de diversos eixos a mesura que s'escalfa. En contacte amb les parets del



Emmotllament per rotació

motlle, es forma una capa de material. El conjunt (material i motlle) es refreda abans que la peça es pugui extreure.

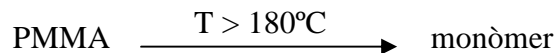


Emmotllament per rotació biaxial

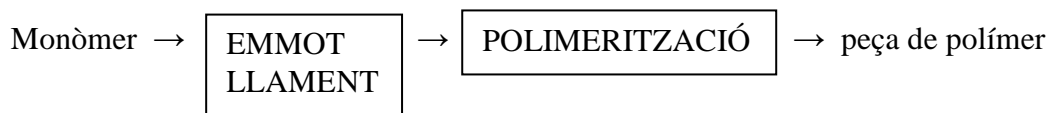
Quan el polímer és PVC, s'introdueix líquid (en estat de *plastisol*). Els altres termoplàstics s'introdueixen com a pólvores de partícules molt fines. Un aspecte remarcable de l'estructura final és l'absència de tensions (orientació).

### Emmotllament del monòmer

La majoria de termoplàstics es conformen després d'escalfar el polímer a una temperatura prou elevada en què el material es fon i es consolida o bé es deforma com una goma. En el cas del metacrilat (en general, tots els plàstics *acrílics*), aquest procediment no és factible, ja que a temperatures moderades el material despolimeritza:



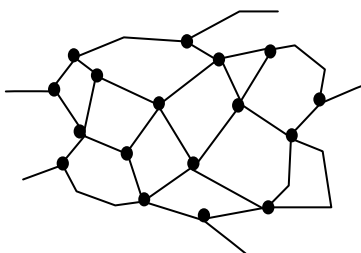
Com que a temperatura ambient el monòmer és líquid, s'emmotlla abans de polimeritzar i es provoca la polimerització dins del motlle:



En aquesta tècnica les peces queden, també, lliures de tensions.

## 17. CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES. FONAMENTS

### Característiques generals



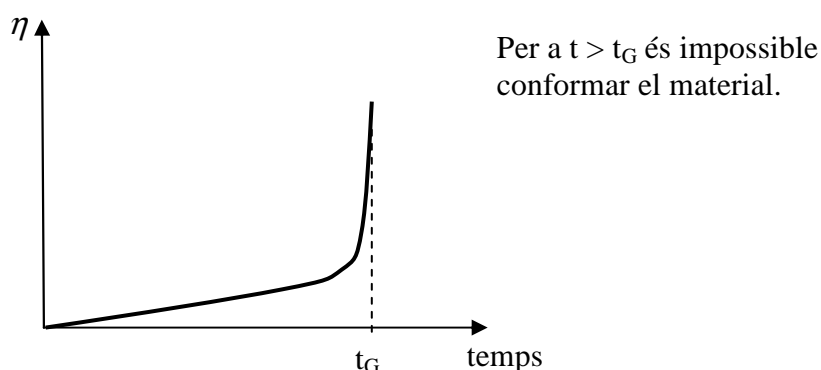
Recordem que els termoestables són caracteritzats per una estructura dels enllaços covalents que forma una xarxa tridimensional. Es tracta d'una estructura desordenada i, per tant, són materials amorfs. Tot el material es pot considerar com una gran molècula.

El comportament característic és la impossibilitat de fondre'ls, amb la qual cosa el reciclatge és més difícil.

D'aquest comportament se'n deriva el fet que el material s'obté en el mateix procés en què es fabrica la peça. L'esquema de la conformació amb termoestables és el següent:



Una vegada s'activa la reticulació, la viscositat es va incrementant progressivament. Mentre és prou baixa, el líquid es pot conformar fins que arriba un punt en el qual la fluència ja no és possible. Això passa en el temps que s'anomena *temps de gelificació*,  $t_G$  (vegeu la figura).

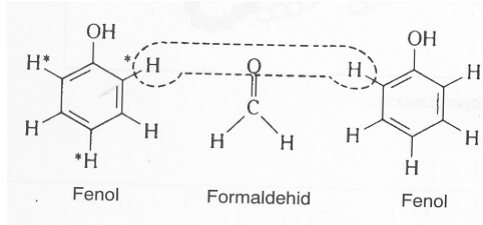


Un aspecte molt corrent en els termoestables són les càrregues (mica, carbonat càlcic, farina de fusta, pols de vidre, etc.). De fet, els termoestables són els plàstics per excel·lència per a materials compostos reforçats amb fibres. Aquestes càrregues serveixen per millorar alguna propietat o, simplement, per abaratir el material. Un efecte que s'ha de tenir en compte a l'hora de la conformació és que les càrregues incrementen la viscositat.

Els aspectes apuntats anteriorment (no fonen, reticulació durant la conformació i càrregues i reforços) determinen les tècniques de conformació possibles dels termoestables, que, en general, són molt diferents de les dels termoplàstics. Per exemple, és gairebé impensable la injecció de termoplàstics aplicada als termoestables. El pas pel cargol d'extrusió hauria de ser més curt que  $t_G$  i així i tot seria impossible d'evitar l'acumulació de restes reticulades.

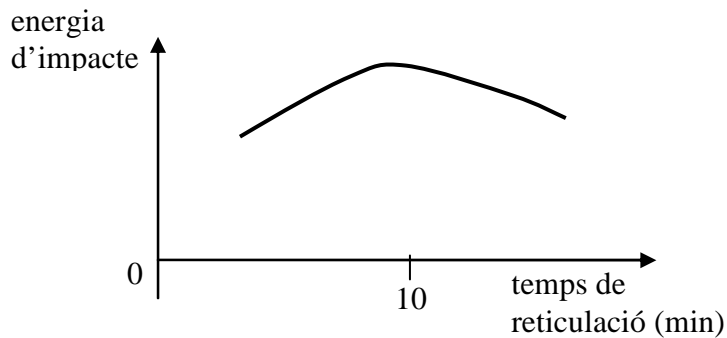
## Reticulació (*curing*)

Durant el procés de la *reticulació*, els monòmers reaccionen fins a establir la xarxa tridimensional d'enllaços que constitueix el polímer. En la figura mostrem l'exemple més conegut: el fenol-formaldeid (baquelita).



Recordem que la xarxa tridimensional d'enllaços només es podrà formar si cada monòmer pot reaccionar amb un nombre de monòmers igual o superior a 3 (funcionalitat,  $f \geq 3$ ). Funcionalitats iguals a 2 donen lloc als termoplàstics.

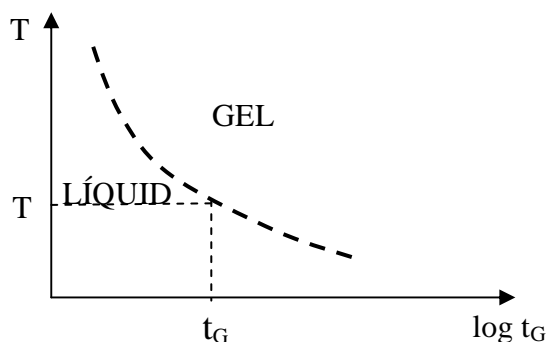
La pregunta que ens fem és si durant la reticulació s'arriben a establir tots els enllaços possibles ( $f$  enllaços per monòmer). Per això es defineix el *grau de reticulació* ( $\alpha$ ) com la fracció d'enllaços formats respecte del màxim. Encara que hom podria pensar que l'estat ideal és aquell amb  $\alpha = 1$ , això no és necessàriament així, tal com es pot deduir de la figura.



La *reticulació* és una *reacció exotèrmica* que, en molts casos, implica un gran despreniment de calor. Aquesta característica s'ha de tenir en compte a l'hora de fabricar peces gruixudes. Finalment, com totes les reaccions químiques, la reticulació està activat tèrmicament, de manera que és més ràpid a temperatures elevades.

## Gelificació

És el punt en el qual s'ha establert una xarxa tridimensional d'enllaços que abasta tot el material. Amb la gelificació passem de l'estat líquid a l'estat *gel*, en el qual la fluència ja no és possible.



La conformació només és possible per a  $t < t_G$ .

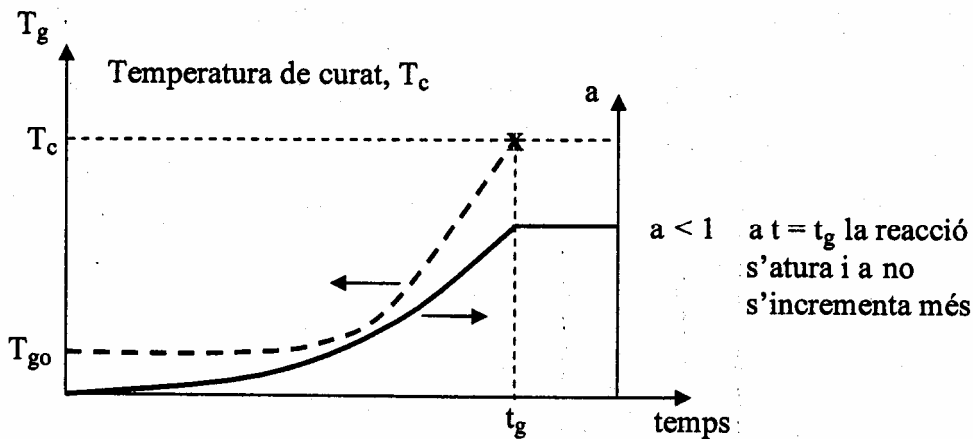
A temperatura elevada  $t_G$  és menor, ja que la reticulació es fa més ràpid.

### Control del grau de reticulació, $\alpha$

Podríem suposar, en principi, que si mantenim el termoestable a la temperatura de reticulació durant un temps suficientment llarg s'arriba sempre a  $\alpha = 1$ . Això no és normalment així, sinó que normalment  $\alpha < 1$  per molt temps que esperem.

L'explicació és la següent: La reticulació no progressa si el termoestable es troba en l'estat vítri. D'altra banda, la temperatura de transició vítria és més elevada si el material està més reticulat. Això és així perquè la reticulació ja immobilitza parcialment les molècules. Tal com indica la gràfica adjunta,  $T_g$  s'incrementa al llarg de la reticulació a la temperatura de la reticulació (*curing*)  $T_c$ . Ara bé, pot arribar un moment en què  $T_g$  iguala  $T_c$ . En aquest punt el material es troba en l'estat vítri i la reacció ja no progressa. Per més temps que mantinguem el material a  $T_c$ , el grau de reticulació ja no augmenta.

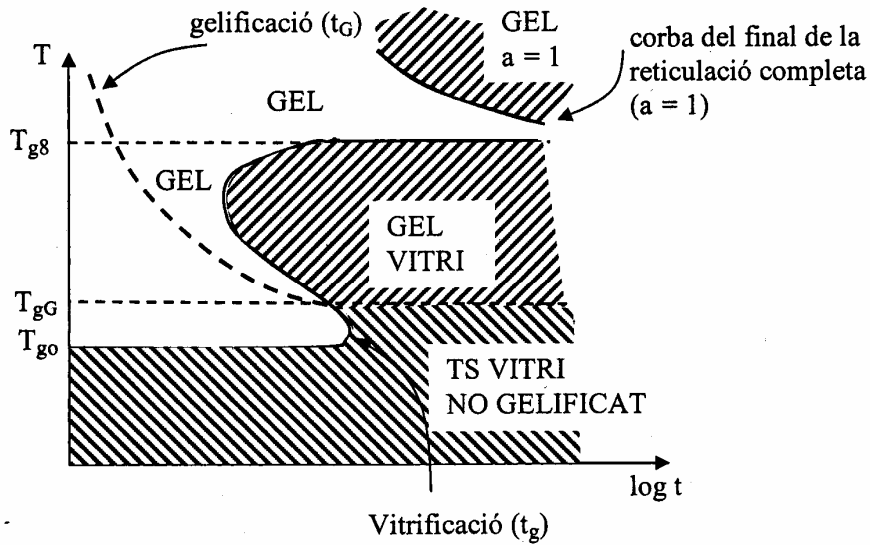
( $T_{g0}$  és  $T_g$  dels monòmers abans de començar a reticular.)



Per tant, com a regla general, quan la reticulació es fa a temperatura més alta, el grau de reticulació que s'obté és superior. Es pot assolir  $\alpha = 1$  si  $T_c > T_{g\infty}$ , on  $T_{g\infty}$  és la temperatura de transició vítria per a  $\alpha = 1$ .

### Estats d'un termoestable. Diagrama TTT

Amb el que hem explicat en la secció anterior, queda clar que l'estat final del termoestable depèn de la temperatura de la reticulació. Les diferents possibilitats queden sintetitzades en els diagrames TTT com el de la figura.



Si es manté la temperatura durant un temps suficientment llarg, l'estat d'arribada el determina la temperatura de reticulació:

- Si  $T > T_{g\infty}$ , s'arriba a  $\alpha = 1$ .
- Si  $T < T_{g\infty}$ , no s'arriba a  $\alpha = 1$ , sinó que:
  1. Si  $T > T_{gG}$ , s'arriba a l'estat gel.
  2. Si  $T < T_{gG}$ , no s'arriba a l'estat gel.
  3. Si  $T < T_{g0}$ , la reacció no comença.

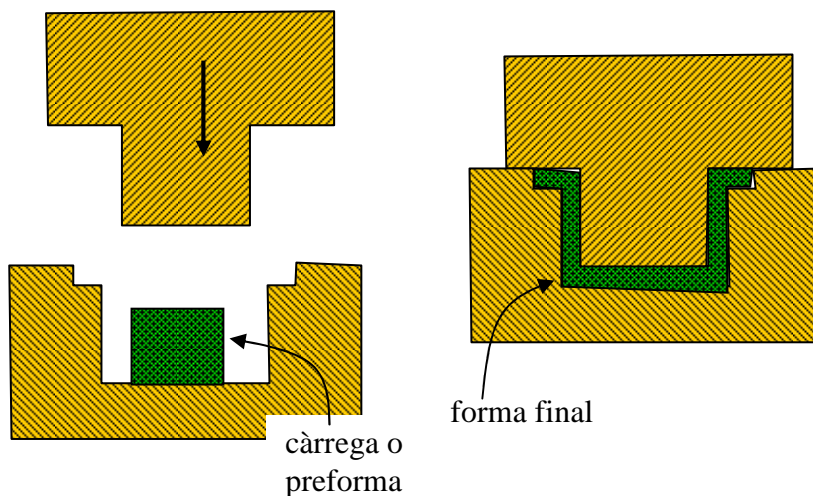
La temperatura  $T_{gG}$  es defineix com la temperatura de transició vítria en el moment de la gelificació. Un cop arribats a l'estat vitri, la reticulació ja no progressa i  $\alpha$  no s'incrementa. Del diagrama també queda clar que si  $T > T_{g\infty}$  el termoestable es trobaria en un estat gomós, mentre que per a  $T < T_{g\infty}$  l'estat serà vitri.

## 18. TÈCNiques DE CONFORMACIÓ DE TERMOESTABLES

En aquest tema explicarem de manera principalment gràfica les tècniques de conformació de termoestables més utilitzades. Ens adonarem que, ateses les característiques dels termoestables, les tècniques emprades són, en general, molt diferents de les dels termoplàstics.

### Emmotllament per compressió

El podem entendre a partir de la figura, en la qual es veu com el material flueix dins la cavitat del motlle per efecte de la pressió de la meitat superior.

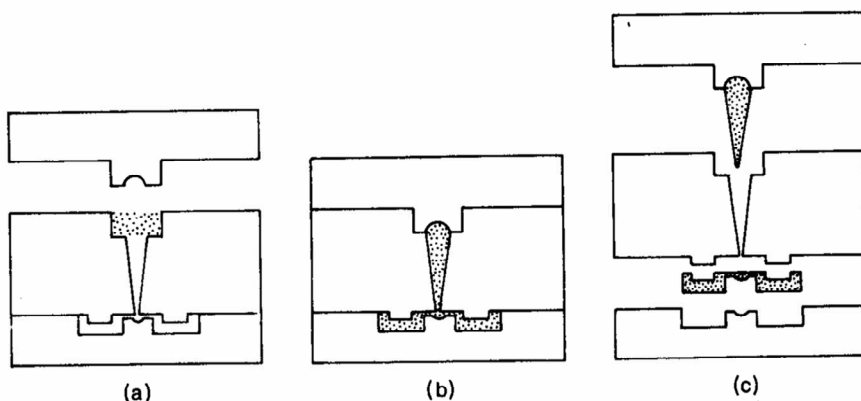


Per tal d'activar la reticulació, el procés es fa a pressió i temperatura elevades. Tot i que la reticulació ja comença durant la deformació, al final d'aquesta el grau de reticulació és encara baix. La reticulació es completa un cop el material ja ha fluït i es manté dins la cavitat. Malgrat que la reacció genera calor, es pot considerar que el procés és pràcticament isotèrmic (a temperatura constant), ja que el motlle metàl·lic dissipa ràpidament la calor.

De l'esquema queda clar que és una tècnica destinada a fabricar peces de geometria simple amb termoestables de viscositat molt elevada, com són els d'urea, de melamina i fenol-formaldeid molt carregats.

### Emmotllament per transferència

El material fluid s'impulsa cap a les cavitats a través de canals d'alimentació, tal com passa en la injecció de termoplàstics. En el cas dels termoestables, la càrrega s'introdueix en un dipòsit i s'impulsa amb un pistó hidràulic (vegeu la figura).



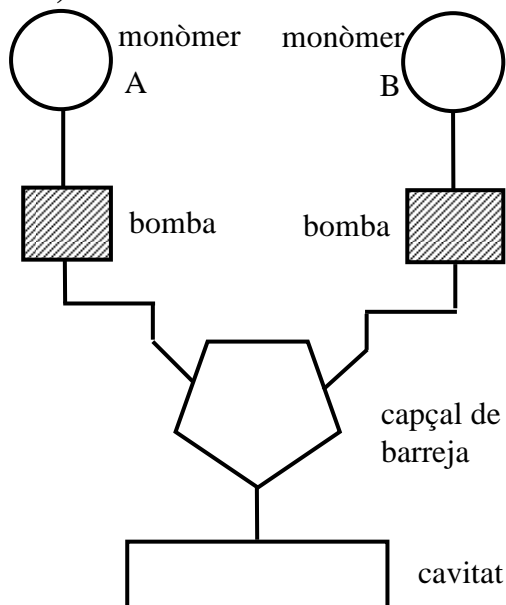
Emmotllament per transferència: a) s'insereix un tros de compost, b) es tanca la premsa i el compost flueix a les cavitats del motlle a través d'abeuradors, c) s'obre el conjunt de tres plaques, la peça es treu des de la part inferior, l'espiga es treu per la part superior.

Tal com passa amb l'emmotllament per compressió, la durada del cicle depèn sobretot del temps de reticulació. Aquest temps disminueix si la pols s'ha escalfat prèviament. Un cop reticulat, el motlle es pot obrir sense necessitat de refredar. D'altra banda, podem esmentar algunes diferències significatives respecte de l'emmotllament per compressió:

- Es pot fabricar més d'una peça alhora.
- Les peces són més fines.
- Es perd material als canals d'alimentació (no reciclable).
- Els motlles són molt més cars.

### Emmotllament per injecció reactiu (RIM)

Podem entendre aquesta tècnica a partir de la figura, en la qual queda clar que els dos monòmers que reaccionaran es bomben per canals diferents fins al capçal de barreja. S'utilitza per a aquells termoestables en els quals els monòmers reaccionen en barrejar-los (per exemple, PUR i epoxis com l'Araldit<sup>TM</sup>). Els monòmers (líquids) s'injecten a pressió a velocitats elevades al capçal de barreja. El règim és turbulent per tal d'afavorir la barreja. Un cop al capçal, la mescla reacciona i s'escalfa. Amb la calor despresada, disminueix la viscositat. En aquest moment s'ha d'injectar a la cavitat abans no s'arribi a la *gelificació*.



Atesa la semblança amb la injecció de termoplàstics, comentarem alguns aspectes que ens poden ajudar a entendre millor aquesta tècnica:

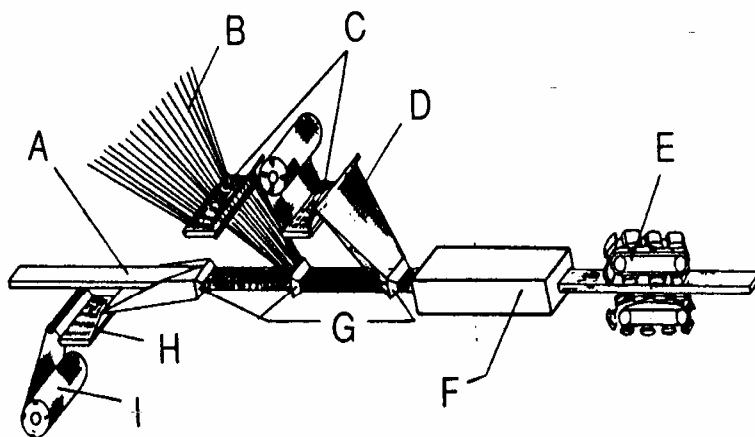
- a) És una tècnica quasi contínua molt automatitzada.



- b) L'emplenament de la cavitat es pot fer a pressions més baixes que en la injecció de termoplàstics, ja que la viscositat sol ser molt més baixa.
- c) La contracció resultant de la reticulació genera porus. Difícilment s'obtenen peces compactes. Aquesta contracció no es pot compensar amb una pressió posterior com es feia amb els termoplàstics, ja que els termoestables són incompressibles.
- d) Com que el procés de barreja és ràpid, la reacció es dona en condicions quasiadiabàtiques, cosa que comporta un gran increment de la temperatura.

## Pultrusió

És una tècnica que permet obtenir perfils allargats de plàstic reforçat amb fibres llargues (de carboni, de vidre...). Les fibres s'impregnen amb la resina termoestable abans d'entrar al dau (dau F de la figura), que conferirà la forma al perfil. El dau es manté a la temperatura adequada per la reticulació.



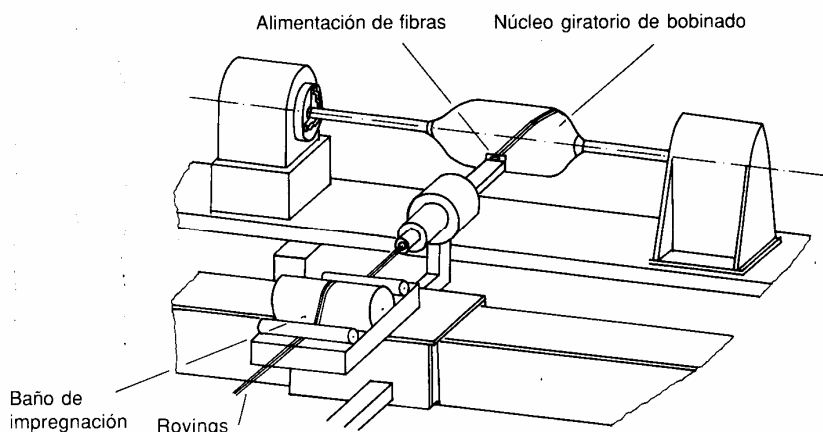
Esquema del procés de pultrusió de perfils buits reforçats amb fibres: A) nucli d'acer, B) fibres, C) resina, D) mat de fibres, E) tractor, F) forn, G) dau formador, H) mat de fibra, I) rull de mat

És essencial assegurar una bona qualitat de la interfície matriu-fibra, per això s'utilitzen agents d'acoblament sobre la superfície de les fibres, per tal de millorar l'adherència. El procés d'impregnació amb l'agent d'acoblament s'anomena *ensimatge*. També s'han de minimitzar les bombolles, ja que disminueixen la resistència.

Com a materials s'utilitzen els típics dels composts de matriu polimèrica (epoxis i UPE – polièsters insaturats). L'ús de termoplàstics és més problemàtic, ja que la viscositat és molt més elevada, la qual cosa dificulta l'eliminació de l'aire atrapat. Tot i això, es fabriquen per pultrusió alguns productes amb aquests materials.

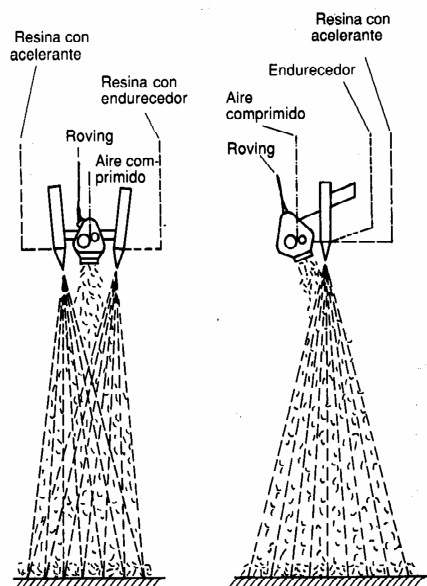
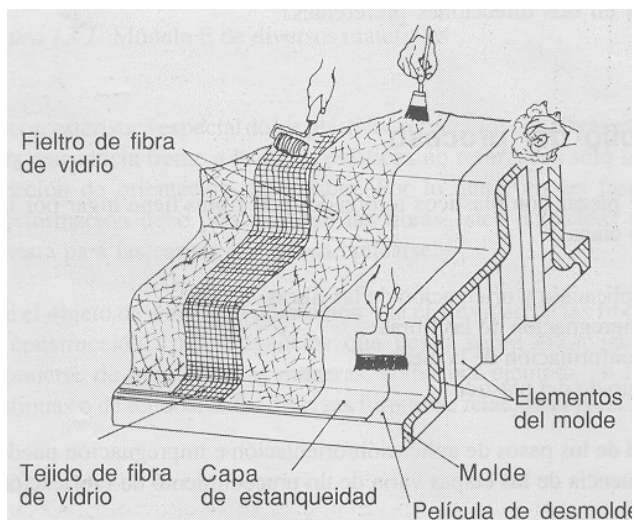
## Enrotllament (*filament winding*)

És semblant a la pultrusió en el fet que s'impregnen fibres llargues amb resina termoestable. En aquest cas els filaments s'enrotllen al voltant d'un nucli per tal d'obtenir recipients buits (vegeu la figura). Les fibres s'orienten en les direccions adequades per tal de respondre correctament a les càrregues esperades. Es tracta d'una tècnica molt automatitzada en la qual sovint s'utilitzen braços robot per controlar amb precisió la disposició de les fibres.



### Emmotllament manual i projecció simultània en motlle obert

La fabricació de grans estructures, com ara bucs d'embarcacions, se sol fer pel dipòsit de capes de termoestable reforçat amb diversos tipus de fibres (teixides, curtes, mat...). És un procés laboriós molt manual (vegeu la figura). El dipòsit de capes amb fibres curtes es pot facilitar amb l'ús d'una màquina que projecta simultàniament sobre la superfície fibres curtes i la resina.



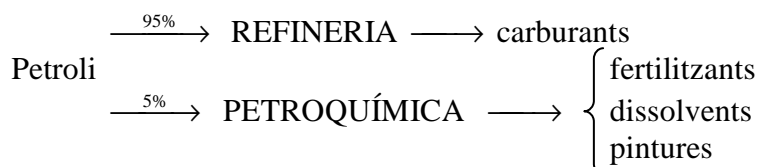
## 19. GENERALITATS SOBRE EL RECICLATGE DE PLÀSTICS

### Introducció: cal reciclar els plàstics?

Aquesta introducció pretén suscitar preguntes més que no pas donar respostes. És més aviat una secció per fomentar el debat.

#### a) Estalvi de matèries primeres

Tot i que els polímers es poden sintetitzar tant del petroli com del gas natural ens fixarem en el primer.



En la taula trobem un detall dels productes petroquímics.

Aplicació	Percentatge	Aplicació	Percentatge
1. Automobilisme	17	5. Plàstics injectats	10
2. Agricultura	16	6. Fibres sintètiques	7
3. Cautxú	14	7. Explosius	3
4. Matèries per a pintures	12	8. Diversos	21

- (1) Anticongelants, additius per a lubricants i combustibles, antiincrustants, etc.
- (2) Fertilitzants nitrogenats (amb  $\text{NH}_3$ ), pesticides.
- (3) Elastòmers que supleixen la inestabilitat de la producció del cautxú natural, estabilitzada en uns 2 milions de tones/any.
- (4) Resines tipus alquílic, acrílic i vinílic. Copolímers butadiè-estirè. Dissolvents i plastificants.
- (5) Plàstics conformats per emmotllament.
- (6) Derivades de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , nitril acrílic, més CNH, NH, i p-xilè que són coproductes per a la seva síntesi.
- (8) Inclou tensioactius aquílics-arílics, etc.

Resulta que  $< 4\%$  del petroli es destina a la síntesi de polímers.

Encara que es reciclés el 100% dels plàstics, la incidència sobre la conservació dels recursos petrolers seria mínima.

#### b) Estalvi d'energia

Prenem l'HDPE com a exemple. L'energia calorífica de la "nafta" necessària per fabricar 1 kg de polímer és: 71,4 MJ/kg<sub>HDPE</sub>.

Durant la polimerització, la formació d'enllaços nous representa una pèrdua d'energia calorífica de 17,9 MJ/kg<sub>HDPE</sub>. Per tant, l'energia calorífica que recuperariem tot cremant HDPE seria: 53,5 MJ/kg<sub>HDPE</sub>.

Si suposem (s'hauria de verificar) que l'energia que s'ha d'aportar externament per a la fabricació d'HDPE és poca comparativament amb els 17,9 MJ, llavors resultaria que amb el reciclatge d'1 kg estalviariem els 71,4 MJ de la matèria primera. Aquesta és una quantitat superior a la que s'estalvia per kg d'acer.

De tota manera, atès que el mateix material es pot utilitzar per recuperar energia, l'alternativa reciclatge-incineració no té una opció clarament avantatjosa.

c) Prevenició de l'efecte hivernacle

Tot i que tant el reciclatge com la incineració comporten un estalvi energètic important, des d'un punt de vista mediambiental és preferible el reciclatge, ja que la incineració produirà un volum important de CO<sub>2</sub>.

d) Reducció del volum dels abocadors

Aquí sí que el reciclatge o la incineració representen una millora important:

Són el 7-8% en pes

El 20% en volum dels SRU a Europa (any 1999 p. 5 AZAPAGIG)

e) Economia

Per a la majoria de plàstics, el reciclatge no és econòmicament rendible. En general, quan resulta rendible és per l'estalvi del preu de l'abocador.

f) Qualitat del material

Si hem de fer cas de l'índex de reciclabilitat:

	R
LDPE	0,64
HDPE	0,84
PVC	-----
PS	0,09
PET	0,68
Cautxú	0,37

Alguns dels polímers mantenen una qualitat acceptable i d'altres, no.

## Classificació dels residus plàstics

Segons com s'han generat:

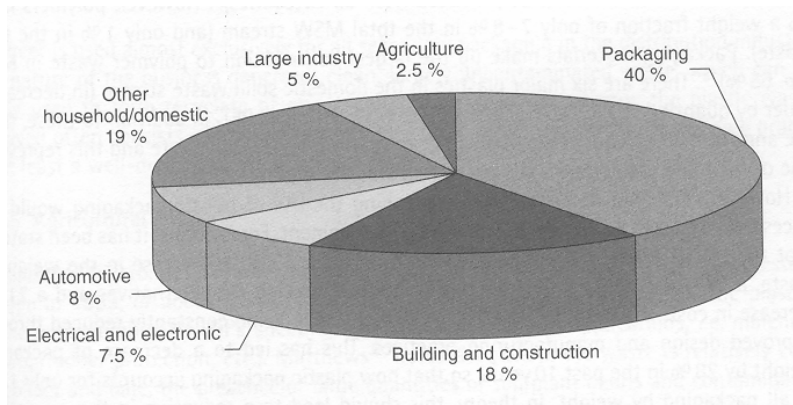
a) Residus. Són els que es generen al final del cicle de vida.

b) "Ferralla" (*plastic scrap*). Són els que es generen durant les operacions de transformació dels plàstics, retalls, peces defectuoses...

Aquests residus ja tenen una tecnologia ben establerta i uns canals ben definits per al seu reciclatge.

Aquí cal remarcar que una empresa podria vendre un producte de plàstic amb el 100% de "plàstic reciclat" que no hagués estat mai pròpiament "residu".

Per sectors. En el gràfic es detalla la situació a l'Europa occidental pel que fa al consum. El volum de material que es convertirà en residu variarà molt depenent de la vida del producte.

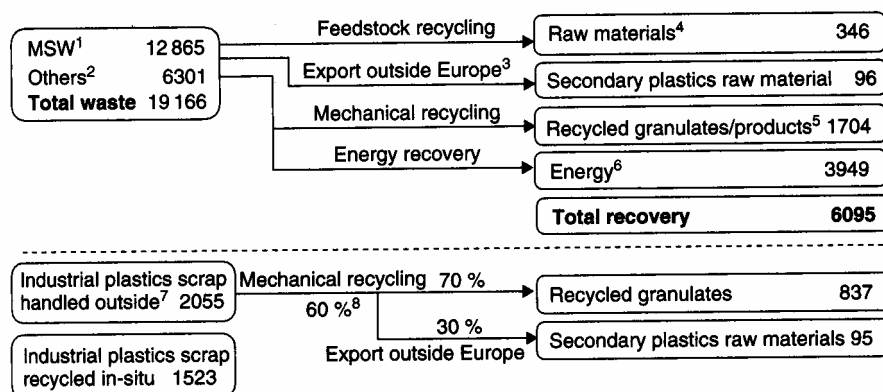


Consum de plàstics per sector a l'Europa occidental el 1999

### Classificació dels tipus de reciclatge

- Reciclatge primari. Converteix la “ferralla” en productes de qualitat equivalent a la dels plàstics verges.
- Reciclatge secundari. Converteix “ferralla” o residus en productes de menor qualitat.
- Reciclatge terciari. És el *reciclatge químic* amb el qual s’obtenen productes químics o combustibles.
- Reciclatge quaternari. Incineració amb recuperació d’energia.

Els dos primers tipus de reciclatge se solen anomenar *reciclatge mecànic*, ja que solen comportar simplement la trituració del residu, fusió i nova conformació. En la taula següent s’indica el destí dels residus plàstics. Veiem que la taxa de recuperació al final del cicle de vida és molt petita: ~ 30% (incloent-hi la incineració), ~ 10% (sense incineració). Fins i tot en la “ferralla” de plàstic, que es recicla totalment, un 40% surt de la cadena de producció.



Reciclatge de residus plàstics a l'Europa occidental el 1999

### Eficiència de la recuperació

Amb l'excepció notable d'Alemanya, la taxa de recuperació dels plàstics d'embalatge és molt baixa.

Quadre de residus d'embalatge i grau de reciclatge a l'Europa occidental

	1997		1998	
	Waste (10 <sup>3</sup> tonnes)	Recycled (10 <sup>3</sup> tonnes)	Waste (10 <sup>3</sup> tonnes)	Recycled (10 <sup>3</sup> tonnes)
Austria	180	36 (20 %)	190	41 (22 %)
Belgium	208	53 (25 %)	N/a	N/a
Denmark	183	11 (6 %)	172	N/a
Finland	90	9 (10 %)	90	9 (10 %)
France	1 571	102 (6 %)	1 628	131 (8 %)
Germany	1 502	675 (45 %)	N/a	600
Italy	1 777	164 (9)	1 800	192 (11 %)
Luxembourg	7	N/a	9	N/a
The Netherlands	611	76 (12 %)	491	49 (10 %)
Spain	1 215	65 (5 %)	N/a	N/a
Sweden	1 501	21 (14 %)	140	N/a
United Kingdom	13 561	100 (7 %)	13 161	115 (9 %)

Pel que fa als tipus de plàstic, el cas d'Austràlia indica clarament que el PET és el plàstic que més es recupera.

Quadre de reciclatge de plàstics a Austràlia el 1992

Polymer	Amount consumed (tonnes/year)	Amount recovered (tonnes/year)	Recovered (%)
PET	28 000	5435	20
HDPE	140 000	4612	3.3
PS	46 000	652	1.4
PVC	170 000	400	0.2
LDPE	121 000	713	0.6
PP	160 000	385	0.2

## Les barreres per al reciclatge de plàstics

En aquesta secció indicarem alguns dels factors que dificulten la viabilitat del reciclatge dels plàstics i que, per tant, constitueixen una barrera que s'hauria de superar si es vol incrementar la taxa de reciclatge.

- a) Identificació i separació de polímers
- b) Qualitat dels plàstics reciclats
- c) Rendibilitat econòmica

### Identificació i separació de polímers

La identificació d'un polímer és possible amb tècniques de la química analítica (principalment IR). Tanmateix, no es pot utilitzar en un procés de separació automàtica. La identificació a través de l'aspecte visual per personal expert està subjecta a una gran incertesa, per diverses raons:

- La utilització d'additius, sobretot colorants, modifica substancialment l'aspecte del plàstic pur. El mateix objecte fabricat amb plàstic diferent pot semblar idèntic.
- Els plàstics purs podrien distingir-se per la transparència, fragilitat, duresa. Tanmateix, aquestes qualitats (sobretot la transparència) es poden veure molt afectades per les condicions de conformació o la rugositat de les superfícies.

Aquesta barrera es pot superar parcialment amb l'ús de codis identificatius. El codi més conegut és l'utilitzat inicialment per als envasos:

p. e.



1: PET, 2: HDPE, 3: V (PVC), 4: LDPE, 5: PP, 6: PS, 7: altres  
Aquest codi té en compte, només, els 5 plàstics principals.

Aquest sistema s'ha estès a una varietat més àmplia de plàstics i el trobem identificant productes molt diversos: des de petits electrodomèstics a peces d'automòbil. En aquesta codificació ampliada el símbol se simplifica:



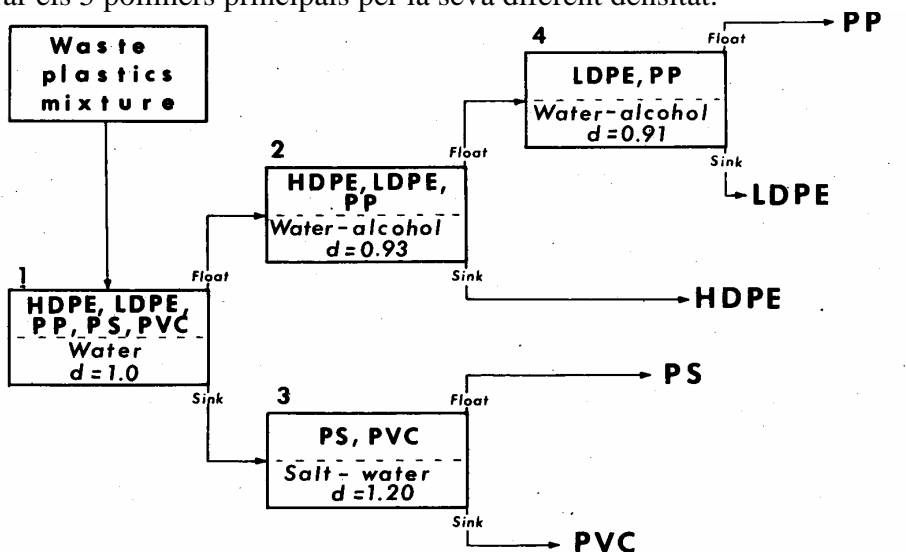
I permet identificar mescles de polímers:

Limitacions: 1. L'acrònim PVC és el polímer "genèric". Sota aquest nom s'agrupen: polímers de pes molecular diferent i polímers purs i amb additius.

2. Hi ha molts productes per a l'embalatge que són "multimaterial": brics (cartó, alumini, plàstic), films coextrudits (en què capes de diversos polímers estan adherides).

3. Encara hi ha molts fabricants que no identifiquen els plàstics per descuit o bé per evitar la "còpia" del producte (normalment aquesta prevenció no té sentit, ja que la identificació és només "genèrica").

Complementàriament a la identificació del polímer dels objectes sencers, es pot separar els diversos polímers després d'una operació de trituració. Teòricament es podrien separar els 5 polímers principals per la seva diferent densitat.



Aquesta és una visió molt optimista. A la pràctica és una tècnica que serveix per separar petites quantitats de plàstic contaminant d'un plàstic majoritari (p. e. l'LDPE de les anelles dels taps de les ampolles de PET). En la taula s'indiquen possibles sistemes de separació de plàstics prèviament triturats.

Method	Mode of operation	Advantages	Disadvantages
Flotation tanks (Reprise Technologies)	Separation in liquid by means of differences in polymer densities.	Can effect coarse separation. Improvements are being examined with supercritical fluids and other non-organic solvents to replace water.	Needs at least two stages for good separation. Problems encountered if polymers have very similar densities.
Hydrocyclone (Byker reclamation plant, Newcastle; UK)	Pressurised separating fluid (usually water) containing polymer particles forms vortex (250 times the force of gravity). Separation effected by centrifugal force.	Allows better separation than static flotation tanks. May separate PE from heavier PVC, PET or PS. Higher throughput than static float and sink tanks.	Problems encountered if polymers have very similar densities or if grain size and shape differ greatly.
Compressed air separation	Rotating drum with an air flow to fluidise light component (plastic film/paper labels/cloth) and allow separation by density.	Allows better separation than flotation tanks. May separate PE from heavier PVC, PET or PS.	Problems encountered if polymers have very similar densities.
Micronising (Reprise Technologies, UK and Ecoplas, Belgium)	Pulverising and sieving polymer fractions to 600 µm, utilising the possibility that different polymers have different grinding characteristics.	PET contamination in PVC can be reduced from 2 % to 0.2 %. Cryogenic grinding improves efficiency. By freezing the samples (below $T_g$ ), the integrity of the solid samples is maintained and separation facilitated.	Economic and environmental costs of cryogenic grinding are high due to high energy requirements.
Electrostatic separation Devtech Labs. (USA) Kali und Salz Co. (Germany)	Charged polymer flakes fall between charged plates and separated based on their capacity to retain charge, which is related to bulk and surface resistivity.	Good removal of residual contamination from PVC or PET.	Critically dependent on pretreatment of flake surface to achieve a reproducible charge.
Melt filtration Herbold Co. (Germany) Gneuss (Germany)	Polymer components heated on band conveyor and a rotating drum picks up softened material. Contaminants can be removed from molten polymer by allowing the molten polymer to flow through screen apertures.	Problems may be encountered with ensuring that the filter area is continuously renewed without interrupting the process.	May be difficult to move beyond coarse scale separation.
Separation of coloured particles (Reprise Technologies, Radex Systems, Ltd., Sortex, Envirotechnics, UK)	Low technology optical detection and air jet removal; or laser detection and air jet removal.	Optical discrimination (Reprise) effective to remove greater than 90 % of coloured contaminants.	Very low levels required difficult to achieve for PET using optical methods.

## Sistema avançat d'identificació

Una proposta molt innovadora i prometedora és la següent:

### UTILITZACIÓ DE MARCADORS INTERNS

Cada polímer contindria un additiu que podria ser detectat automàticament (p. e. per fluorescència). En una previsió optimista, fins i tot es podrien marcar diferents "grans" del mateix polímer.

Es tracta d'un sistema en estat de desenvolupament. Per assegurar-ne l'èxit, la seva utilització hauria de ser universal.

Complementàriament a la identificació, s'hauria de tendir a:

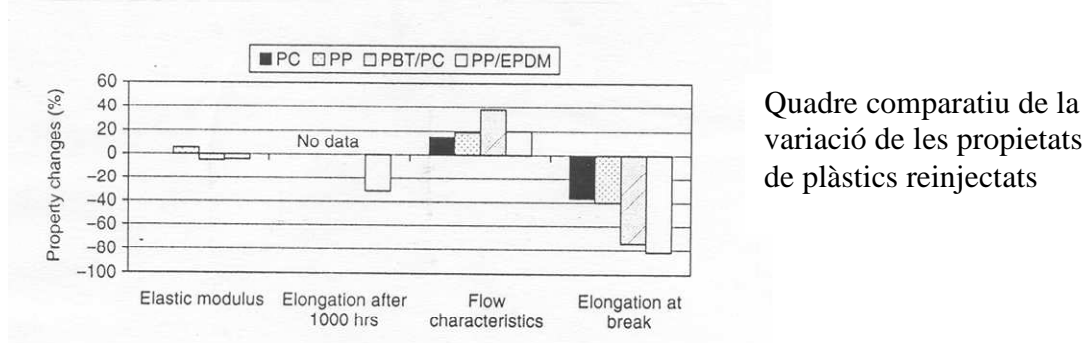
- disminuir el nombre de polímers utilitzats per a determinats productes.

Aquesta és una tendència molt remarcable en el món de l'automòbil, probablement promoguda per la directiva europea que responsabilitza el productor. Tanmateix, el cas més destacat és el de les ampolles de begudes gasoses: totes són de PET. Aquest fet, juntament amb el preu del PET, fa que sigui el plàstic que més es recicla.



## Qualitat dels plàstics reciclats

El reciclatge mecànic dels plàstics no sol recuperar la qualitat del material. Encara que s'aconsegueixi un subministrament de plàstic recuperat lliure d'additius i contaminants, les propietats del plàstic reciclat solen ser pitjors.



En la figura veiem que les propietats que varien més són la viscositat (disminueix) i l'allargament a la fractura (disminueix). Aquesta variació és deguda al fet que les cadenes són més curtes. El reciclatge mecànic trenca les molècules per efecte del treball mecànic (esforços tallants) i la degradació tèrmica. Afegit a aquesta dificultat intrínseca del reciclatge mecànic és l'efecte perniciosos dels contaminants: fibra de paper (de les etiquetes), plàstics diferents, additius diversos...

La pèrdua de qualitat en el reciclatge mecànic ha portat a un descrèdit excessiu del plàstic reciclat. Alguns fabricants tenen com a norma la utilització de material verge 100%, així asseguren els seus estàndards.

Aquestes barreres es podrien superar totalment amb els processos de reciclatge químic, ja que s'obtenen productes de baix pes molecular més fàcils de separar. Essent optimistes, podríem pensar que aquestes tècniques evitarien la necessitat de la classificació per tipus de plàstic. Les limitacions actuals són, principalment, de rendibilitat econòmica.

## Aplicacions alternatives dels plàstics reciclats

La disminució de qualitat que resulta del reciclatge mecànic comporta que s'hagin de buscar aplicacions pròpies del plàstic reciclat. Vegem-ne dos exemples.

### a) PET d'ampolles:

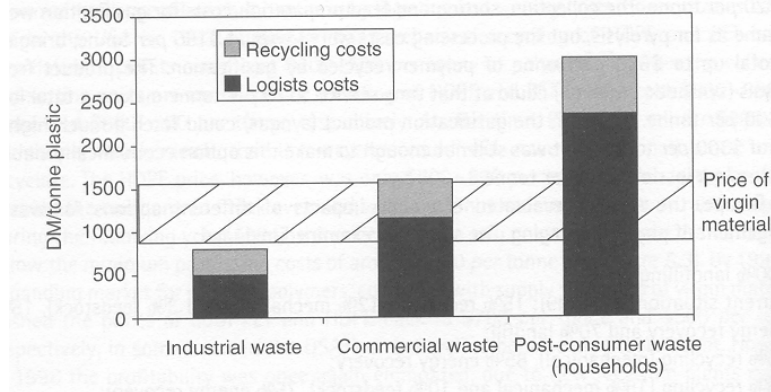
A diferència del vidre o l'alumini, no es reutilitza en la fabricació d'ampolles, sinó que aproximadament el 60% s'utilitza en la fabricació de fibres tèxtils (el PET és un polièster). Una de les aplicacions principals és el farciment de fibra d'anoracs. És una aplicació en què el material verge es pot substituir pel 100% de material reciclat sense que això comporti una pèrdua de qualitat del producte.

### b) Extrusió de plàstics barrejats:

És un cas extrem de *downcycling* en el qual una barreja de plàstic s'extrudeix a pressions elevades per obtenir perfils gruixuts (les propietats mecàniques no són determinants) destinats a aplicacions "noves": tanques de jardí, mobiliari urbà, etc. Es tracta d'un producte realment "nou" que no ha de competir amb el plàstic verge. És un exemple del "mercat verd" que només serà "ambientalment correcte" si es demostra que l'impacte ambiental és menor que les alternatives.

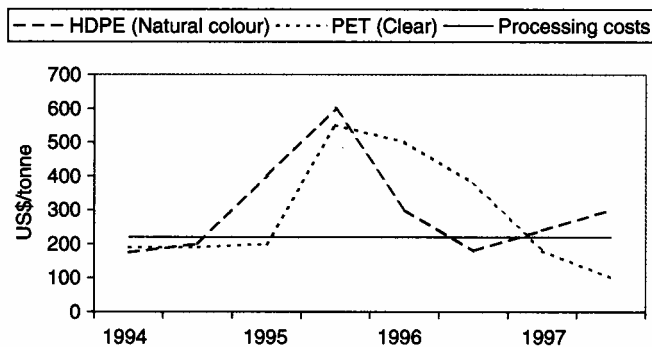
## Rendibilitat econòmica

Els processos de recuperació i reciclatge de polímers tenen uns costos associats que, en pocs casos, resulten inferiors als del material verge. Per a la majoria de polímers, el reciclatge és antieconòmic o bé genera només beneficis marginals. En el gràfic següent es detalla el cost dependent de l'origen del residu:



Veiem que els costos principals van associats a la recollida i transport, mentre que el reciclatge (reciclatge mecànic) presenta un cost molt menor. Evidentment, la rendibilitat dependrà críticament del preu del plàstic verge. Per tant, del preu del petroli.

Un fet que frena les inversions per a l'activitat del reciclatge és la inestabilitat del preu del plàstic reciclat. Això es veu en el gràfic següent:



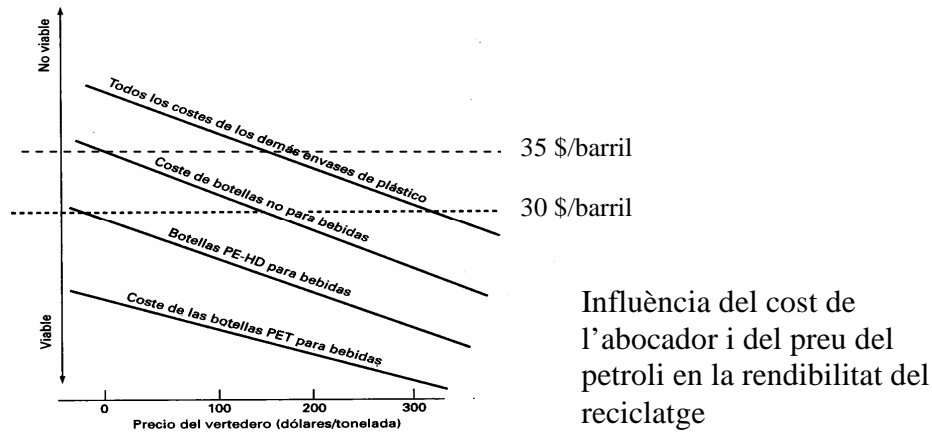
Preus de mercat de diversos polímers reciclats i el seu cost de producció

Curiosament la davallada del preu el 1996 va ser deguda a l'èxit del reciclatge. L'entrada en funcionament de més fàbriques de reciclatge de PET va fer caure el preu tant del polímer reciclat com del verge.

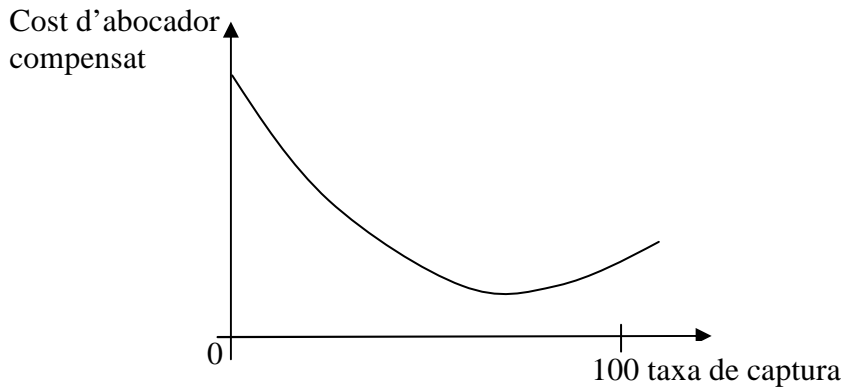
Pel que hem vist, una de les causes de la manca de rendibilitat és l'elevat preu de la recollida, principalment en el cas dels RSU. Aquest aspecte millora quan el sistema de recollida té en compte tot el conjunt de reciclables (vidre, metalls, paper i plàstic).

Per tant, sembla que la rendibilitat consisteix en una estructura de reciclatge que integri moltes activitats: la recollida, la classificació i el reciclatge de materials diferents. Aquest és un dels objectius que persegueix la directiva europea de l'embalatge.

Una de les eines “legals” que s'utilitza per fomentar el reciclatge és el cost de l'abocador. El seu increment progressiu pot fer viables activitats de reciclatge.



La línia puntejada depèn del preu del petroli. Veiem que, dels plàstics dels RSU, actualment resulten viables les ampolles de PET i HDPE. Els altres productes de plàstic (films, envasos de iogurt...) resulten molt cars de reciclar. Per tant, probablement s'ha d'admetre que la taxa de recuperació té un límit. No és previsible que s'acosti progressivament al 100%. Hi ha una taxa de recuperació per sobre de la qual l'activitat no serà mai rendible. Vegem-ho en el gràfic següent, en el qual el “cost d'abocador compensat” significa quin hauria de ser el cost de l'abocador per tal que l'activitat de recollida fos econòmicament viable.



Si la taxa de captura és baixa, no s'arriba a pagar la inversió ni la mà d'obra. Veiem que el punt òptim no es troba per a una taxa del 100%. Aquesta conclusió és comparable a la d'un estudi basat en Europa en el qual es van examinar diverses alternatives.

- A: 100% abocador
- B: 15% reciclatge (12% mecànic); 15% recuperació d'energia; 70% abocador ≈ situació actual
- C: 15% reciclatge (mecànic); 85% recuperació d'energia
- D: 25% reciclatge (15% mecànic); 75% energia

L'alternativa més viable econòmicament és la B. Curiosament, resulta també l'alternativa menys agressiva ambientalment.

En aquest punt, val la pena recordar el que ja havíem apuntat al començament del temari: el reciclatge és una de les opcions per al tractament dels residus que es complementa amb la incineració i l'abocador.

### Recomanacions per al reciclatge i legislació

Moltes de les consideracions i propostes de la indústria han anat sortint en el context de l'assignatura. Potser caldria destacar la posició de la indústria en contra de la legislació restrictiva que pugui comprometre la mateixa dinàmica innovadora del sector.

### **Política per al reciclatge i legislació**

Queda clar que el mercat tot sol no pot generar, a curt termini, les condicions que facin el reciclatge econòmicament viable. Per tant, es necessiten incentius externs que provoquin aquesta activitat. Per exemple:

- a) obligació d'un contingut mínim de material reciclat
- b) política de compres que prioritzi el material reciclat
- c) responsabilitat sobre el productor
- d) política integrada (coordinació de les polítiques de la UE)
- e) incentius econòmics per al reciclatge (crèdits, fiscalitat)
- f) impostos sobre el material verge
- g) programes de "productes retornables"
- h) cost d'abocador

## 20. TECNOLOGIES DE RECICLATGE MECÀNIC

Les principals tecnologies per al reciclatge de plàstics s'agrupen en:

- reciclatge mecànic
- reciclatge químic
- recuperació d'energia

### Reciclatge mecànic

En aquest tipus de reciclatge no s'altera voluntàriament l'estructura química del material. El procés és molt diferent en tp i en ts:

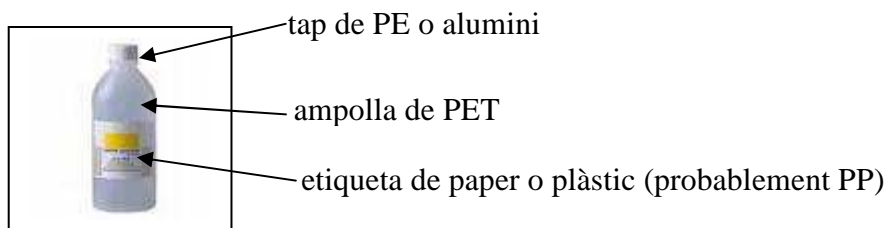
- ts. El material es tritura i es reutilitza com a càrrega inerta. En el millor dels casos pot millorar alguna propietat mecànica del nou material.
- tp. Es tritura i es torna a fondre. Normalment es ven com a gransa. Tanmateix, poden fabricar-se productes sense passar per aquest estat intermedi.

Només tractarem el reciclatge mecànic dels tp. Ho il·lustrarem amb dos exemples.

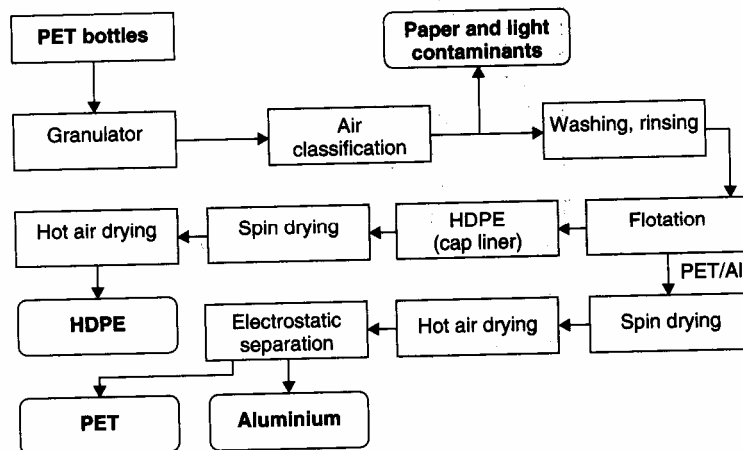
### Reciclatge d'ampolles de PET

Probablement és el cas més reeixit. Considerem que l'alimentació consisteix en un subministrament d'ampolles de PET perfectament seleccionades.

Descripció d'una ampolla de PET:



L'esquema següent il·lustra un procés industrial patentat.



Esquema d'un procés de reciclatge d'ampolles de PET

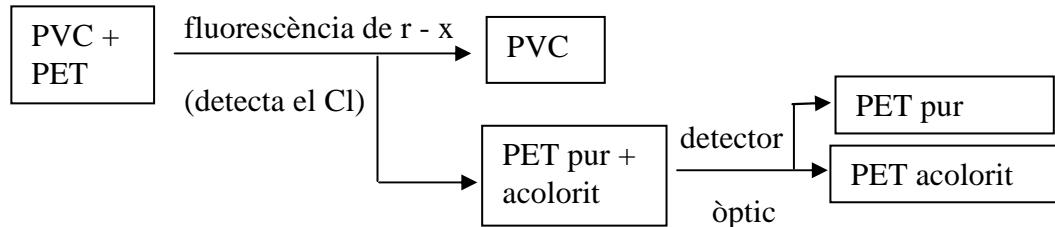
Expliquem alguns aspectes:

- Etiquetatge. Normalment és preferible el plàstic, ja que en alguns processos el paper es pot disgregar en fibres que acaben dispersades al plàstic fos. Ambdues etiquetes necessiten adhesiu. És un contaminant problemàtic.
- Flotació per diferències de densitat. En aquest cas és una tècnica que funcionarà bé ja que són pocs els materials que s'han de separar.

## Separació del PET i el PVC

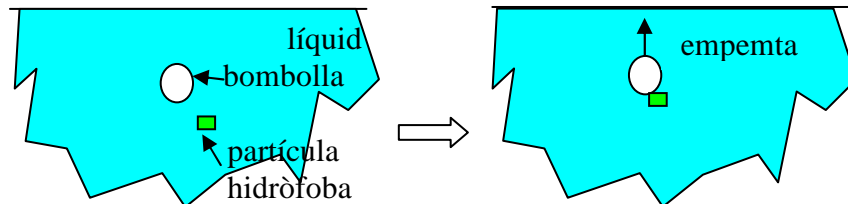
El reciclatge mecànic que hem descrit produirà PET de qualitat sempre que el plàstic sigui net de contaminants i no s'hi barregin altres plàstics. El PVC té un aspecte molt semblant al PET. Per tant, un examen visual pot resultar insuficient per separar-los.

a) separació d'ampolles senceres



b) separació després de la trituració per flotació

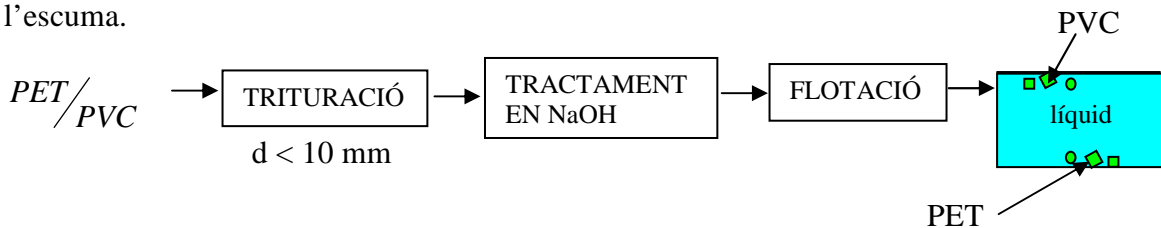
La densitat d'ambdós plàstics és semblant. Resulta inviable, doncs, la separació per densitat. S'ha desenvolupat un mètode de flotació selectiva. Explicarem ara amb una mica de detall el fonament del mètode.



En contacte amb la bombolla una partícula hidròfoba es trobarà en un estat de menor energia. D'aquí que les bombolles tendeixen a adherir-s'hi. En el cas d'una partícula hidròfila les bombolles no s'hi adhereixen.

El PET i el PVC són, tots dos, hidròfobs. Tots dos surarien en les bombolles.

Per evitar-ho se sotmet la barreja de plàstics a un tractament en una dissolució 1-3% de NaOH a 80°C. El resultat és una disminució de la hidrofobicitat del PET. Aquest serà el plàstic que quedarà al fons del tanc de flotació, mentre que el PVC surarà amb l'escuma.



S'arriba a obtenir PET ~ 100% amb una barreja inicial amb el 70% de PVC.

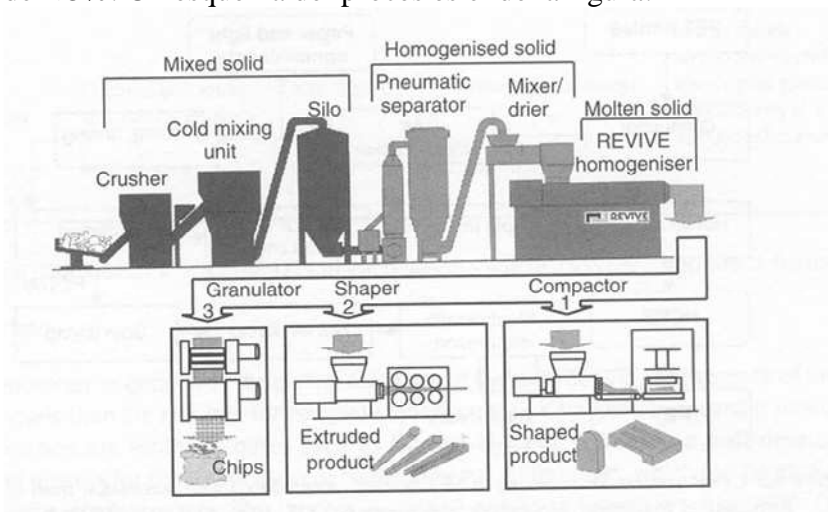
## Reciclatge de plàstics barrejats

Del conjunt de plàstics reciclables que se separen amb la recollida selectiva, les garrafes i ampolles d'HDPE i les ampolles de PET es recuperen fàcilment i es reciclen. La fracció que queda constitueix encara un volum important que resulta difícil de separar per la velocitat tant de productes com de plàstics. Hi ha tècniques per processar aquests plàstics barrejats i obtenir-ne productes de plàstic de secció molt gruixuda.



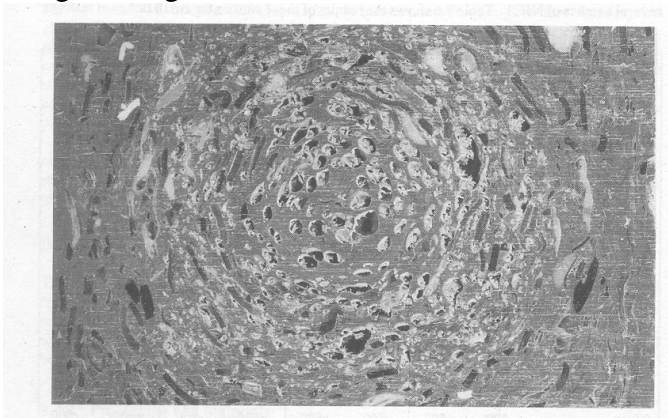
Banc amb perfils de plàstic reciclat que imita la fusta

El procés patentat REVIVE admet una barreja de plàstics lliure de ferro, material orgànic, vidre i pedres. Tanmateix, tolera una concentració d'impureses (alumini, paper) de < 5%. Un esquema del procés és el de la figura:



Procés per al reciclatge de residus plàstics barrejats

Probablement, una part del paper i paper d'alumini s'extreu amb el separador pneumàtic, però essencialment el conjunt del material triturat i barrejat entra a la unitat de fusió, on la fracció plàstica fon. Com que els diversos plàstics no es dissolen, són perfectament identificables en l'estructura del producte final, tal com es veu en la fotografia següent d'una secció del material.



Secció d'un perfil obtingut per extrusió de plàstics barrejats. Noteu la gran densitat de porus a la part més interna.

El material té un aspecte de “conglomerat” (*lumper*) en el qual destaca el nucli més porós. Aquests porus es generen durant la solidificació. No és tant una característica de la barreja de plàstics com de la gran secció de la peça (també apareixerien en objectes de plàstic verge si la secció fos prou gran).

## Separació mecànica de plàstics barrejats

La fabricació de “conglomerats” de plàstic pot servir per reutilitzar la fracció menys valuosa dels reciclables plàstics. Tanmateix, la qualitat del material és molt inferior. Hi ha processos de separació “mecànica” automatitzats en fase de desenvolupament. El de la figura n’és un exemple.

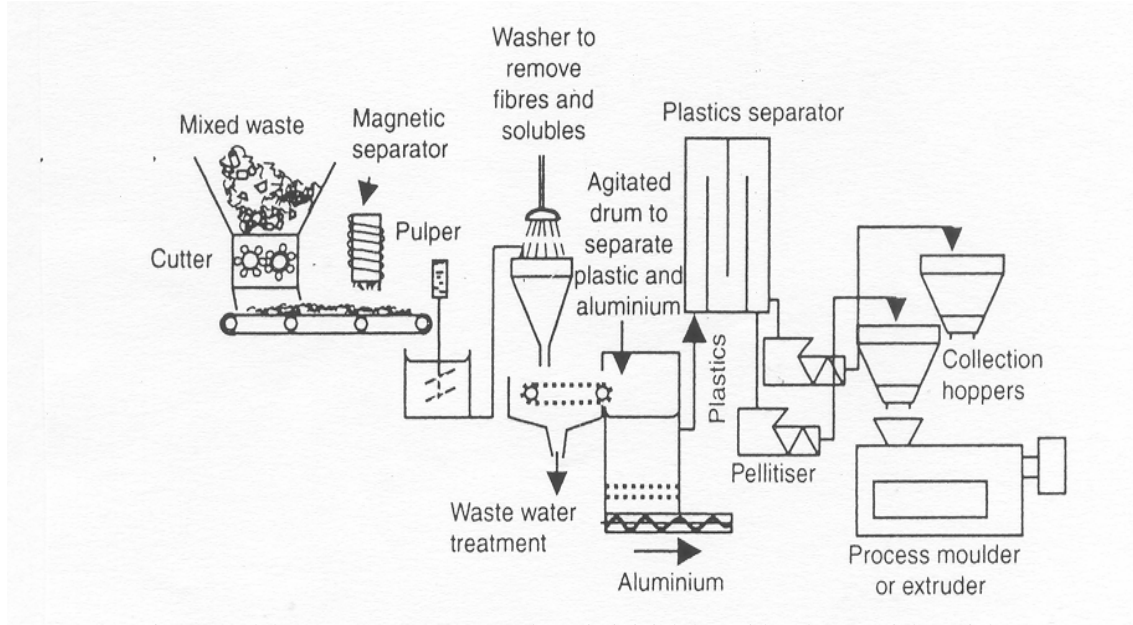


Diagrama del procés per separar una barreja inicial de residus de materials reciclats

Com se separen els diversos components:

- Ferro: separació magnètica
- Paper: per desintegració (*pulping*)
- Alumini: per densitat
- Plàstics:
  - PVC – per electrostàtica
  - PS – per densitat
  - PP, PE, PET?

Inconvenient principal: és un sistema complex que necessita una inversió inicial elevada. Per poder-la recuperar s’ha d’assegurar un subministrament regular de reciclables. És una dificultat compartida amb els sistemes de reciclatge químic.

## Separació “química” de plàstics barrejats

Consisteix a dissoldre selectivament els diversos plàstics. Des del punt de vista de la qualitat del material, és la tècnica idònia per les raons següents:

- recuperació dels polímers purs
- no es degraden les cadenes
- recuperació dels additius

Una barreja de PVC, PS, PP, LDPE, HDPE i PET es pot separar amb una eficiència del 99% en xilè a mesura que la temperatura es va incrementant.



Taula de temperatures per a la dissolució selectiva en xilè de diversos polímers

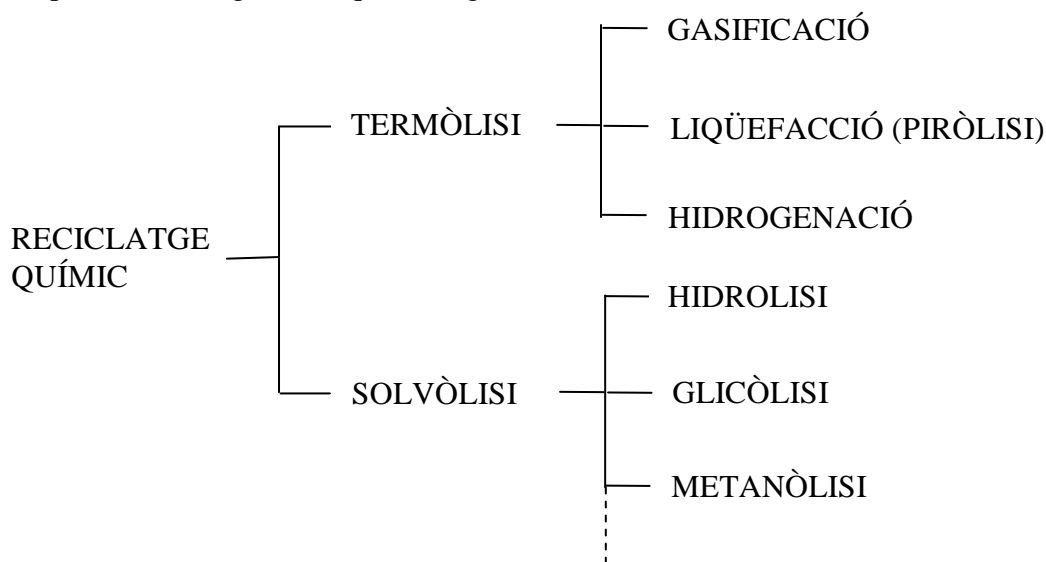
Polímer	Temperatura °C
PS	ambient
LDPE	75
HDPE	105
PP	120
PVC	138
PET i insolubles	---

Recentment, la indústria del PVC ha desenvolupat un procés de dissolució selectiva que s'ha aplicat amb èxit als residus de cablejat elèctric. Es recupera el 70% de tot el material: polímer, coure, càrregues, i segons l'empresa el cost és equiparable al de l'abocador.

## 21. RECICLATGE QUÍMIC I RECUPERACIÓ D'ENERGIA

### Reciclatge químic (reciclatge terciari)

Amb el reciclatge químic (reciclatge terciari) el plàstic es converteix en productes químics que, normalment, són el resultat del trencament de les macromolècules. Es pot aplicar tant a termoplàstics com a termoestables. El conjunt de tècniques és molt variat i es pot ordenar segons l'esquema següent:



### Termòlisi

La *termòlisi* consisteix en la descomposició del polímer per efecte de la temperatura. Són tècniques que admeten plàstics barrejats i, per tant, útils en el tractament de residus. En la taula I veiem alguns dels plàstics que es poden reciclar amb aquesta tècnica.

Importància comercial dels polímers que es poden reciclar per piròlisi (vegeu taula)

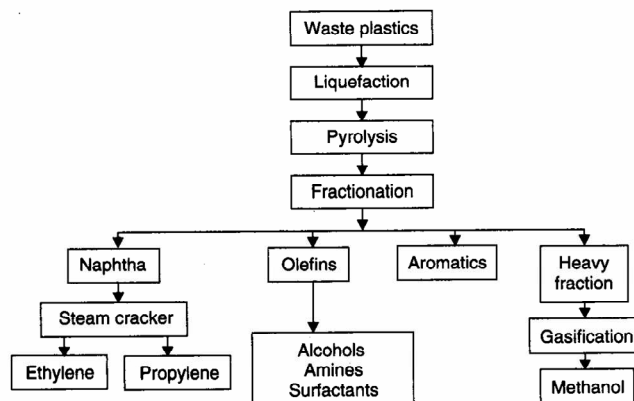
Resina	% de vendes als EUA
LDPE	20,0
HDPE	15,1
PVC	15,0
PP	13,4
PS	10,0
ABS	1,8
Acrílics	1,1
	<hr/>
	76,4

### Piròlisi i gasificació

La *piròlisi* es fa en absència d'aire. Per tant, el plàstic es descompon sense reaccionar. El producte és una mena de petroli sintètic que es pot refinar. La fracció gasosa que es produeix s'utilitza per a la mateixa instal·lació.

La *gasificació* es fa a temperatura més elevada en presència d'oxigen. El producte és un gas sintètic que conté, principalment, CO i H<sub>2</sub>. Un cop separats, aquests dos gasos són valuosos.

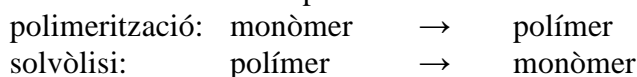
En la figura presentem un esquema en el qual estan integrades diverses operacions. Veiem que els productes químics poden ser reutilitzats per obtenir de nou polímers (i així es tanca el cicle).



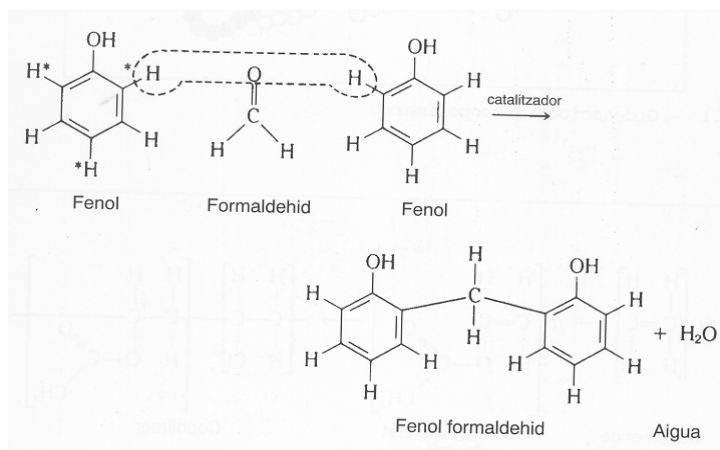
Esquema de funcionament d'una planta de piròlisi per a plàstics barrejats

## Solvòlisi

El polímer es descompon per reacció química. El resultat de la reacció són monòmers o oligòmers (polímers amb un grau de polimerització molt baix). D'alguna manera, la *solvòlisi* consisteix a invertir la reacció de polimerització.



En podem veure un exemple concret: fenol-formaldeid (baquelita).



La solvòlisi serà, en aquest cas, una reacció amb aigua (hidròlisi).

La solvòlisi és més eficient per a plàstics prèviament separats. També presenta una baixa tolerància als contaminants. Per això és una tècnica més adequada per al tractament de "ferralla" que no pas de residus. El tractament de residus comporta una etapa prèvia i costosa de separació i neteja. En la taula II indiquem alguns dels polímers als quals s'aplica.

Importància comercial dels plàstics que es poden reciclar per solvòlisi (vegeu taula)

Resina	% de vendes als EUA
PUR	5,0
PET	4,0
Fenòliques	4,0
U/F M/F	2,5
Epoxídiques	< 1,0
	<u>15,5</u>

Destaquem el fet que es pot aplicar al tractament de termoestables, el reciclatge mecànic dels quals no sembla gaire prometedora.

### **Comentaris generals**

Des del punt de vista del material, el reciclatge químic sembla l'opció ideal, ja que no es perden propietats. Tanmateix, aquest no és l'únic criteri (ni el més important). Les dificultats principals del reciclatge químic provenen de les elevades inversions inicials.

### **Recuperació energètica (reciclatge quaternari)**

En aquesta opció el material desapareix. Potser no se l'hauria de considerar com una tecnologia de "reciclatge". El benefici de l'energia produïda és contrarestat parcialment per l'emissió de gasos nocius: CO<sub>2</sub>, CO, HCl (del PVC), NO, HF, dioxines. Algunes d'aquestes emissions es poden minimitzar optimitzant les condicions de combustió. D'altres, amb el tractament posterior dels gasos.

Pel que hem dit fins ara, queda clar que una fracció (important) dels plàstics no té un altre destí que la incineració o el dipòsit a l'abocador:

- plàstics barrejats
- productes de separació difícil
- termoestables

S'ha demostrat que la introducció addicional de plàstics en una incineradora de residus sòlids urbans afavoreix les condicions de combustió i millora les emissions gasoses.

### **Recuperació quimicoenergètica**

En la producció de ferro a partir del mineral s'utilitza un agent reductor. Tradicionalment, carbó. Dins del forn el carbó s'oxida parcialment a CO, en aquest procés s'allibera la calor necessària per escalfar el material i el CO reacciona amb els òxids de Fe. Aquestes dues funcions (aportació d'energia i potencial reductor), les pot fer el plàstic.

## QÜESTIONS DE TECNOLOGIA DE MATERIALS POLÍMERS. Generalitats

1. Demuestra que la fracció cristal·lina en volum,  $X_v$ , està relacionada amb la densitat,  $\rho$ , del polímer segons la fórmula  $X_v = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$ , on  $\rho_c$  i  $\rho_a$  són les densitats de la fase cristal·lina i amorfa, respectivament. Dedueix que la fracció cristal·lina en massa és donada per  $X_m = X_v (\rho_c / \rho)$ . Aplica aquests resultats per calcular la fracció cristal·lina d'un PE de  $0,973 \text{ g/cm}^3$ . Dades:  $\rho_c = 0,983 \text{ g/cm}^3$  i  $\rho_a = 0,869 \text{ g/cm}^3$ . Sol.:  $X_v = 0,91$ ;  $X_m = 0,92$ .

2. Calcula les fraccions cristal·lines típiques de l'HDPE i LDPE si les densitats són, respectivament,  $0,952\text{-}0,965$  i  $0,917\text{-}0,932 \text{ g/cm}^3$ . Sol.:  $X_c = 0,73\text{-}0,84$  (HDPE);  $0,42\text{-}0,55$  (LDPE).

3. Calcula la fracció cristal·lina d'un PP de densitat  $0,9\text{-}0,91 \text{ g/cm}^3$ . Dades:  $\rho_c = 0,946 \text{ g/cm}^3$  i  $\rho_a = 0,853 \text{ g/cm}^3$ . Sol.:  $0,50\text{-}0,61$ .

4. La figura 2.31 ens indica el canvi del volum específic del PE que es produeix durant la cristal·lització a diferents temperatures. a) Extreu de la gràfica el temps en què comença a cristal·litzar a cada temperatura ( $\tau_c$ ). b) Demuestra que es pot calcular la fracció cristal·lina a partir del volum específic amb la fórmula  $X_c = (V_a - V) / (V_a - V_c)$ .

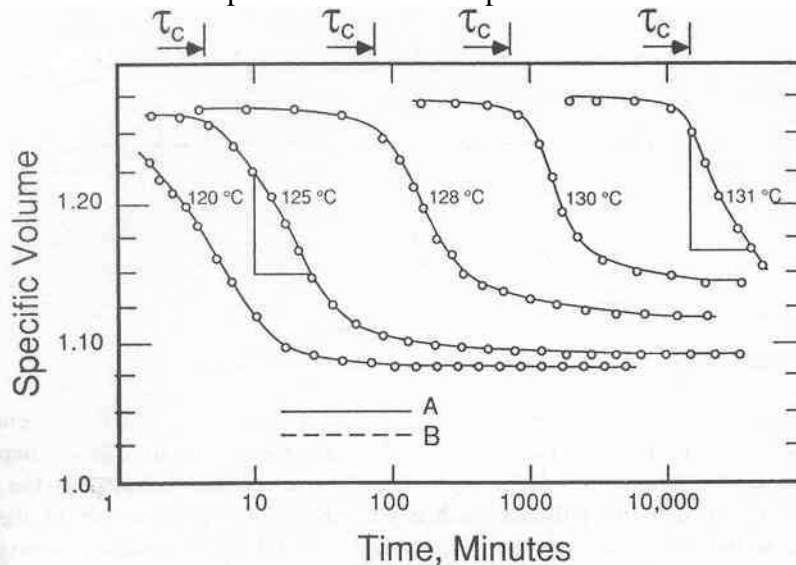


Figure 2.31. Effect of Isothermal Crystallization on Specific Volume of Polyethylene. Crystallization Begins at Time,  $\tau_c$ . A and Solid Horizontal Line: Unit Crystal Density at  $131^\circ\text{C}$ . B and Dashed Horizontal Line: Unit Crystal Density at  $120^\circ\text{C}$  (50).

c) Extreu de la gràfica el valor de  $V_a$  a cada temperatura. d) Determina el valor de  $V_c$  en funció de la temperatura entre  $120$  i  $131^\circ\text{C}$  (considera una relació lineal). e) Determina la  $X_c$  que s'aconsegueix a cada temperatura. És possible que, un cop acabat el procés a la temperatura del tractament, la cristal·lització continuï durant el refredament? Sol.:  $\tau_c(128^\circ\text{C}) = 77 \text{ s}$ ;  $V_c(T) = 0,838 + 1,640 \cdot 10^{-3} T \text{ (cm}^3/\text{g)}$ ;  $X_c(128^\circ\text{C}) = 0,68$ .

5. A partir de la taula 2.10 ( $T_m$ : temperatura de fusió;  $T_g$ : transició vítria;  $T_{max}$ : temperatura del màxim de la velocitat de cristal·lització;  $t_{1/2}$ : temps necessari a  $T_{max}$  per cristal·litzar el 50%), fes les anàlisis següents:

Table 2.10. Temperatures for maximum crystallization rate and values for  $D$ , half-width of the rate curve for several polymers (65).

Polymer	Temperature (°C)			$t_{1/2}$ , min (s)	$K_{max}$ , (s <sup>-1</sup> )	$D$ (°C)	$G$ (°C/s)
	$T_m$	$T_g$	$T_{max}$				
Natural rubber	30	-75	-24	5000	$1.4 \times 10^{-4}$	23	0.0034
Polypropylene (isotactic)	180	-20	65	1.25	0.55	60	35.0
Polyethylene terephthalate	267	67	190	42.0	0.0162	64	1.1
Nylon 6	228	45	146	5.0	0.14	46	6.8
Nylon 66	264	45	150	0.42	1.64	80	139
Polystyrene (isotactic)	240	100	170	185	$3.7 \times 10^{-3}$	40	0.16
Polyethylene succinate, $M = 820$	83		40	360	$1.9 \times 10^{-3}$	60	0.12
$M = 4415$	106.5		30	2490	$2.8 \times 10^{-4}$	35	0.01

a) Comprova que  $T_{max}$  és proper al punt mitjà entre  $T_g$  i  $T_m$ . b) Determina les velocitats aproximades de refredament necessàries per obtenir un plàstic 100% amorf. c) Ordena els polímers de major a menor velocitat de cristallització i compara el resultat amb la taula 2.11.

Table 2.11. The isothermal rates of crystallization for several polymers at temperatures 30°C below their reported melt temperatures (66).

Polymer	Crystallization rate (µm/min)
Polyethylene	5000
Polyhexamethylene adipamide (PA 66)	1200
Polyoxymethylene (POM)	400
Polycaprolactam (PA 6)	150
Polytrifluorochloroethylene (PTFE)	30
Isotactic polypropylene (PP)	20
Polyethylene terephthalate (PET)	10
Isotactic polystyrene (PS)	0.25
Polyvinyl chloride (PVC)	0.01

- Per què resulta més difícil d'obtenir un plàstic 100% amorf en peces de secció gruixuda?
- Per què el PS presenta una  $T_g$  molt superior (100°C) a la dels PE (-120°C). Ídem per al PVC ( $T_g = 87^\circ\text{C}$ ).
- Cert o fals: "Els polímers que cristal·litzen més ràpidament acaben tenint una fracció cristal·lina més elevada." Raona la resposta.
- Els termoestables, com a materials amorfs, també experimenten una transició vítria quan es refreden. Explica per què  $T_g$  s'incrementa amb el grau de reticulació.
- Cert o fals: "La temperatura de fusió del PP varia amb el grau de cristal·linitat." Raona la resposta.
- Escriu la fórmula química dels cinc polímers de major consum: HDPE, LDPE, PP, PVC i PS. Indica com és la seva estructura a temperatura ambient i alguns objectes o productes que s'hi fabriquen.
- Cert o fals: "Tots els polímers, quan s'escalfen, presenten una zona de comportament gomós."

**Fusió i solidificació**

1. Calcula la calor necessària per escalfar 3 g d'HDPE des de 30°C fins a 200°C. Dades:  $c = 2,3 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ ,  $L_f = 293 \text{ J/g}$ , cristal·linitat = 80%. Sol.: 1.876 J.

2. Si refredem un HDPE es mesura un despreniment de calor a 130°C equivalent a 215 J/g. Calcula el grau de cristal·linitat. Sol.: 0,73.

3. Fabriquem una peça amb els plàstics de la taula. Ordena'ls segons la seva facilitat per refredar-se. En quin sentit la calor de solidificació ( $L_f$ ) pot modificar l'ordenació obtinguda?

	$\kappa \text{ (J/s}\cdot\text{K}\cdot\text{m)}$	$c \text{ (J/g}\cdot\text{K)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$L_f \text{ (J/g)}$ ( $X_c = 1$ )	$T_f \text{ (}^\circ\text{C)}$
LDPE	0,35	1,9	0,92	293	141
PP	0,24	1,9	0,90	190	187
PTFE	0,27	1,0	2,2	--	--
PMMA	0,19	1,4	1,2	--	--
PET	0,14	1,0	1,3	138	267

4. Dibuixa, per a l'LDPE, una gràfica amb la calor per unitat de massa necessària per escalfar-lo fins a 230°C. Calcula la contribució relativa de la calor latent de fusió a la calor total. Dades: considera  $X_c = 40\%$ ; utilitza les dades de la taula anterior. Sol.:  $L_f/Q_{\text{total}} = 0,24 \text{ (PE)}$ .

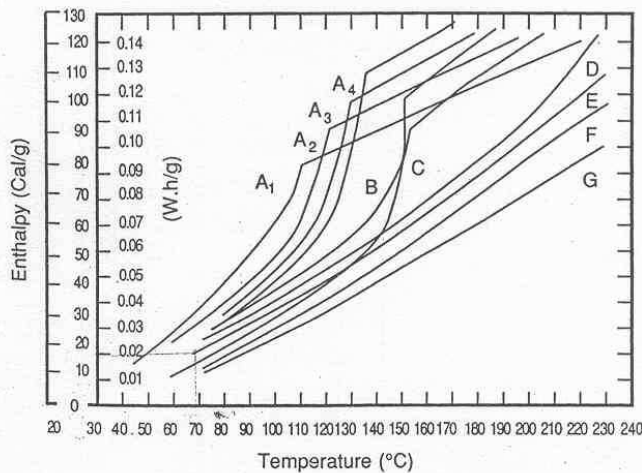


Figure 4.30. Temperature-Dependent Enthalpies of Several Commercial Polymers at Atmospheric Pressure (48). Curves A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub>: PE, Increasing Density. B: PP. C: Polyacetal (POM). D: Nylon (PA). E: PS. F: PC. G: Rigid PVC (RPVC).

5. Analitza la figura 4.30, on s'indica l'energia necessària per escalfar el PE des de 30°C, per a fraccions cristal·lines diferents (corbes A<sub>i</sub>). Determina la fracció cristal·lina en cada cas. Per a la corba A<sub>1</sub> calcula la calor específica a 40°C, 90°C i a l'estat líquid. Sol.:  $X_c = 0,08 \text{ (A}_1\text{)}$ , 0,44 (A<sub>2</sub>), 0,52 (A<sub>3</sub>), 0,58 (A<sub>4</sub>);  $c_p = 2,8 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  (40°C), 4,17 (90°C), 1,6 (líquid).

6. A partir de la figura 4.30, calcula els valors de la calor específica per al PC a temperatura ambient i a 220°C. Sol.: 2,0 J/(g·K) (T<sub>amb</sub>), 2,6 (200°C).

7. En quin dels materials següents es fa més necessari conèixer la calor latent de fusió per unitat de massa de la fase cristal·lina i en quins és suficient conèixer la calor latent mitjana?: a) PP, b) HDPE, c) PMMA, d) PS, e) LDPE, f) PET, g) PA-6, h) PA-66.

8. Calcula a quina temperatura ha d'estar el bany refrigerant si volem refredar una barra quadrada de PMMA per sota de la temperatura de distorsió tèrmica en menys de 6 s. Dades:  $\alpha = 11,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $T_{\text{fos}} = 190^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 90^\circ\text{C}$ , gruix = 3mm. Sol.:  $T < 34^\circ\text{C}$ .

9. Per refredar una barra quadrada de 2 mm de costat són necessaris 10 s. a) Calcula el temps de refredament per a una barra de 3 mm de costat del mateix material. b) Digues si el temps de refredament serà superior o inferior al de la barra inicial si la secció és rectangular de 2 x 4 mm<sup>2</sup>. Sol.: 22,5 s; trigarà més de 10 s.

10. Per refredar una barra quadrada de PMMA de 2 mm de costat es triga 6 s. Calcula el temps que es trigarà per refredar una barra cilíndrica de la mateixa secció. Dades:  $\alpha = 11,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Sol.: 6,2 s.

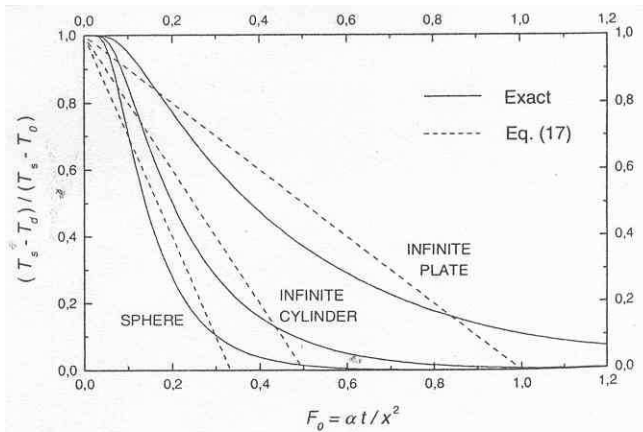


Figure 2. Exact (solid lines) and approximate (dashed lines) thermal evolution at the centre of several objects when immersed in an isothermal bath at temperature  $T_s$ . The quantity  $x$  is the distance from the centre to the surface (i.e. the half-thickness for a plate, but the radius for a cylinder or a sphere),  $T_0$  is the initial temperature of the object, and  $\alpha \equiv \kappa/c_p\rho$ , where  $\kappa$  is the heat conductivity,  $c_p$  is the specific heat and  $\rho$  the density of the material.

11. Per què la difusivitat tèrmica és un paràmetre més rellevant per al refredament que no pas per a l'escalfament del plàstic en un procés de conformació?

12. Refredem una peça de PP de 2 mm de gruix durant 20 s. Indica si és suficient o no per desemmotllar la peça. Sol.: és suficient.

13. Com varia el temps de refredament d'una peça si: a) el gruix augmenta al doble, b) la difusivitat es redueix a la tercera part?

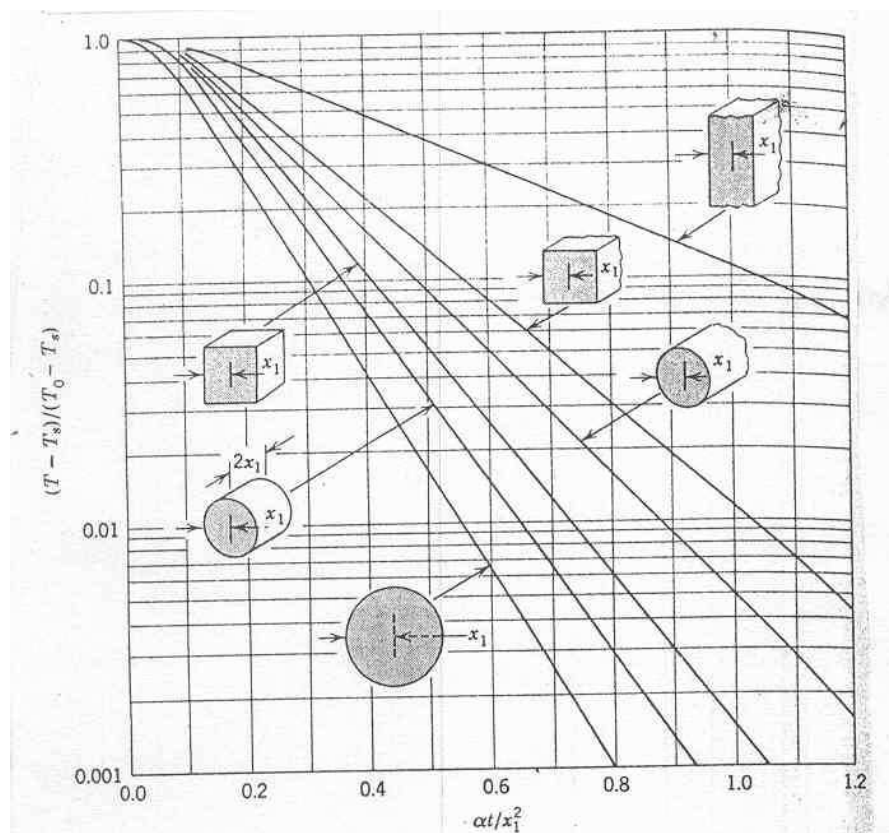


Figure 18.3 Central temperature history of various solids with initial uniform temperature,  $T_0$ , and constant surface temperature,  $T_s$ . (From P. J. Schneider, *Conduction Heat Transfer*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1955, p. 249. By permission of the publishers.)



**Reologia de polímers fosos**

1. Analitza, tot seguint els punts indicats, la figura adjunta de la viscositat en funció de la velocitat de tall per a diversos polímers.

- a) Compara les viscositats del PMMA a 200°C i a 250°C (C i G).
- b) Discuteix els valors de les viscositats del PS (B) i dels PE (D i E) en termes de  $T_g$ . Analitza, igualment, el comportament del PC (A) i del niló (PA-6) (H). Valors de  $T_g$  per als polímers: PS = 100, PE = -120, PC = 150 i PA-6 = 50°C.
- c) Quin avantatge comportaria la conformació del PS a temperatura més elevada? Hi veus algun inconvenient?
- d) En quin cas esperaries un inflament més marcat: en el PC (A) o bé en el PMMA (C)?

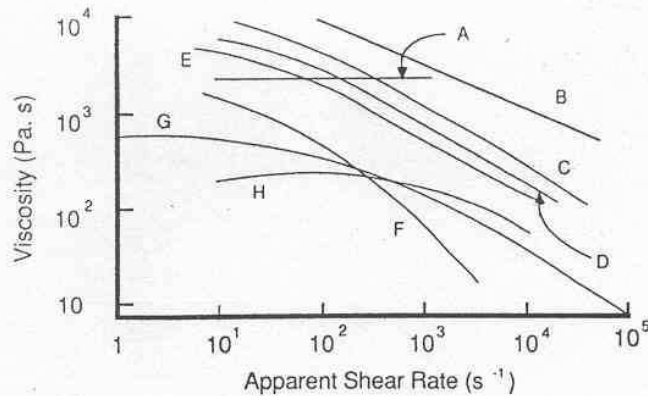


Figure 4.11.— Shear Rate-Dependent Viscosities for Several Commercial Polymers at Typical Processing Temperatures (11). Curve A: Polycarbonate (PC) (288°C). B: General Purpose PS (230°C). C: PMMA (200°C). D: HDPE (232°C). E: LDPE (235°C). F: PP (230°C). G: PMMA (250°C). H: Nylon 6 (PA-6) (288°C).

- 2. A partir de la mateixa figura: a) Calcula la viscositat estàtica del PMMA a 250°C (corba G) i a 200°C (corba C). b) Determina l'exponent  $n$  de la zona dinàmica. c) Determina aquest exponent per al PS a 230°C (corba B). Sol.: a) 5,9  $10^2$  Pa·s a 250°C i  $>10^4$  a 200°C; b) 0,31; c) 0,69.

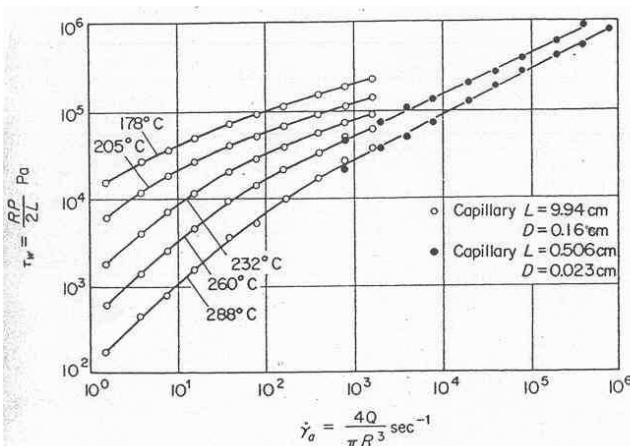


Figure 7.17 Flow curves for a commercial sample of polystyrene at various temperatures obtained in a ram-extrusion type of capillary viscometer [1]

- 3. Analitza la gràfica corresponent a l'esforç de cisalla en funció de la velocitat de tall per al PS a diverses temperatures. Considera la corba a 288°C i determina la viscositat per a diversos valors de la velocitat de tall. A partir de quina velocitat de tall deixem el règim newtonià? Quin és el valor de  $n$  en el règim dinàmic a 288°C. Indica si aquest valor augmenta o bé

disminueix quan la temperatura augmenta. Sol.: per a  $\dot{\gamma} > 10^1 \text{ s}^{-1}$ ;  $n = 0,5$ .

4. Per què la viscositat d'un termoplàstic varia amb la temperatura?
5. Cert o fals: "La viscositat augmenta quan augmenta la pressió."
6. Per què el comportament dels termoplàstics fosos és tixotròpic i pseudoplàstic?
7. Correspon l'inflament a un increment de volum del plàstic fos?
8. Calcula el temps de relaxació en un polímer fos per al qual  $\eta = 10^5$  Pa·s i  $E = 10^3$  Pa. Analitza si a la sortida del dau d'extrusió el perfil s'enroscarà o no a causa de l'existència d'un colze al canal de sortida. Indica com es podria evitar sense canviar el dau de sortida. Dades: cabal, 2 kg/min; secció del canal, 5 cm<sup>2</sup>; longitud del canal després del colze, 30 cm; secció del dau, 1 cm<sup>2</sup>. Sol.: 100 s; s'enroscarà.

### Fluència per conductes

1. Demuestra que, per a un tub de secció cilíndrica,  $\tau_w = R\Delta P/(2L)$ , on  $\tau_w$  és l'esforç tallant a la paret.

2. Calcula, per a un fluid newtonià, la relació entre el cabal i la pèrdua de càrrega en un tub de secció cilíndrica a partir del perfil de velocitats:  $v(r) = \Delta P(R^2 - r^2)/(4L\eta)$ . Dedueix quant val la velocitat de tall a la paret,  $\dot{\gamma}_w$ .

3. Velocitat de tall a la paret,  $\dot{\gamma}_w$ , i velocitat de tall aparent,  $\dot{\gamma}_a$ . Demuestra, a partir de la relació  $Q(\Delta P)$  per a un tub cilíndric deduïda a teoria que, per a un fluid pseudoplàstic:  $\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n}$ . El terme  $\frac{4Q}{\pi R^3}$  s'anomena *velocitat de tall aparent*.

Calcula el factor que relaciona  $\dot{\gamma}_w$  i  $\dot{\gamma}_a$  per al dos casos següents i calcula l'error que es comet en el càlcul de Q quan es negligeix aquest factor: a) PMMA a 200°C (n = 0,3); b) PA-6 a 230°C (n = 0,66). Sol.: (3n+1)/4n; a) 1,58; b) 1,13.

4. En un reòmetre capil·lar de L/R = 20 i radi 0,5 mm i d'àrea de la secció del barril de 0,71 cm<sup>2</sup> s'obtenen els resultats següents (V: velocitat amb què avança l'èmbol en cm/min; F: càrrega aplicada en g): (0,03; 79), (0,1; 113), (0,3; 152), (1,0; 205), (3,0; 260). a) Calcula el cabal i la pressió aplicada, per a cada parella de valors.

b) Calcula l'esforç i la velocitat de tall corresponents a cada punt suposant que el fluid és newtonià. c) Representa el resultat del punt anterior en una gràfica logarítmica i comprova si, efectivament, és un fluid newtonià. d) Determina el coeficient n per a aquest polímer. e) Calcula els valors de la viscositat en funció de la velocitat de tall. f) Representa el resultat en una gràfica logarítmica. Sol.: n = 0,23.

5. Per a una pressió aplicada determinada, el cabal que surt a l'extrem d'un tub de secció circular és de 10 kg/min. Si el fluid és newtonià, calcula quin seria el cabal si : a) el tub s'allarga un factor 1,5; b) el radi del tub disminueix a la meitat. Com serien aquestes variacions si el fluid fos pseudoplàstic (n = 0,3)? Sol.: a) 6,7 kg/min; b) 0,625 kg/min. Per a un fluid pseudoplàstic, els valors serien 2,6 i 0,127 kg/min.

6. Calcula la pressió necessària per obtenir un cabal de 0,02 l/s a través d'un tub de secció "anular" de radi interior 3 cm i radi exterior 3,2 cm i longitud 10 cm. Considera que el fluid és pseudoplàstic amb n = 0,26 i K = 1,6 10<sup>6</sup> Pa·s<sup>n</sup>. Sol.: 210 MPa.

7. Interpreta la figura 4.25, que representa l'escalfament d'un polímer fos a mesura que avança per un tub cilíndric de parets aïllants.  $\zeta$  és el nombre de Cameron, el qual representa un valor normalitzat de la distància recorreguda dins del tub.

8. Interpreta la figura 4.24, que representa l'escalfament d'un polímer fos a mesura que avança per un tub cilíndric de parets perfectament conductores a temperatura constant. Compara-la amb la figura 4.25. Representa en una gràfica la temperatura del centre respecte de la distància que ha recorregut el plàstic dins del tub. Per què creus que no es detallen les corbes corresponents a valors superiors del nombre de Cameron,  $\zeta$ ?

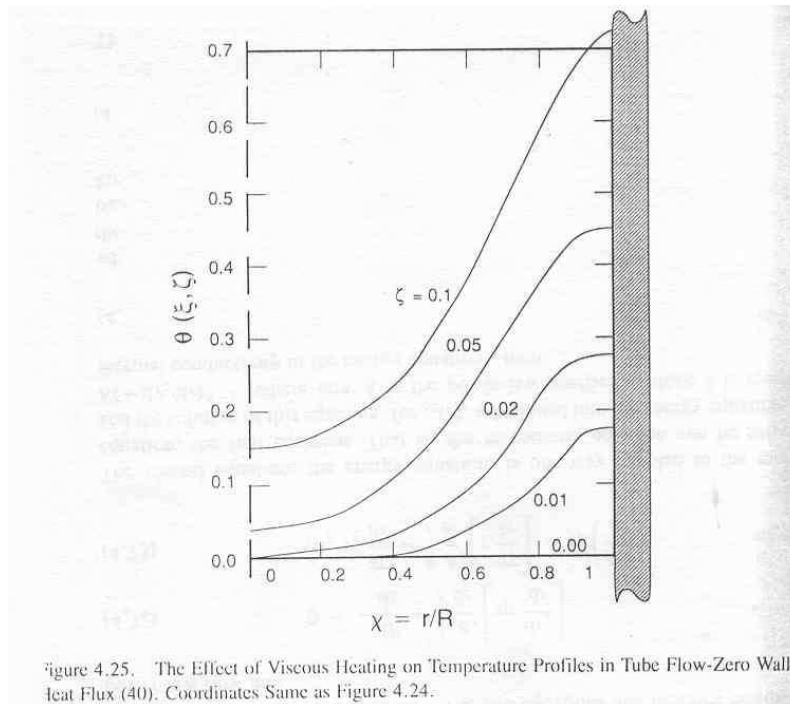


Figure 4.25. The Effect of Viscous Heating on Temperature Profiles in Tube Flow—Zero Wall Heat Flux (40). Coordinates Same as Figure 4.24.

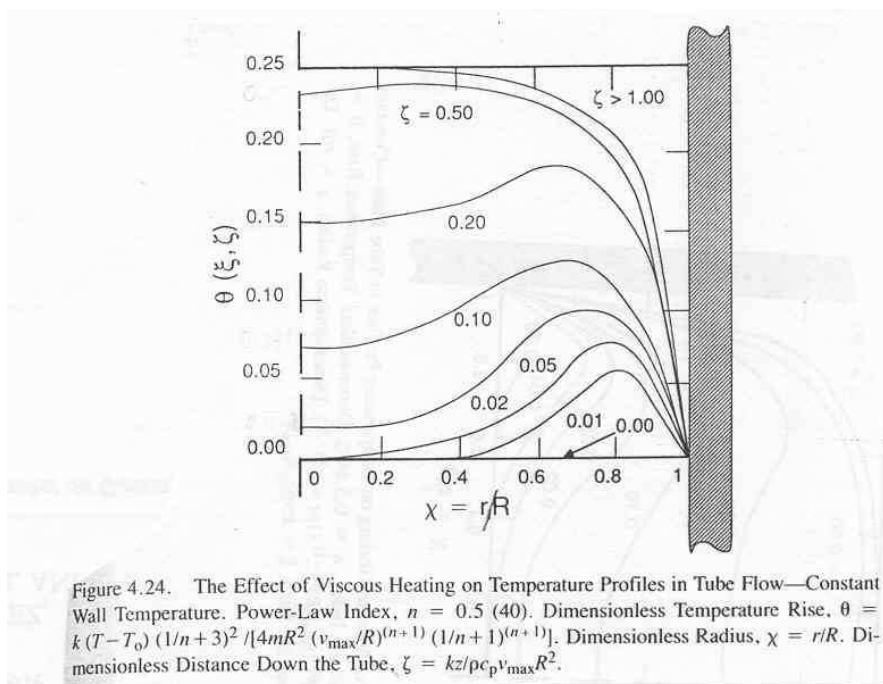
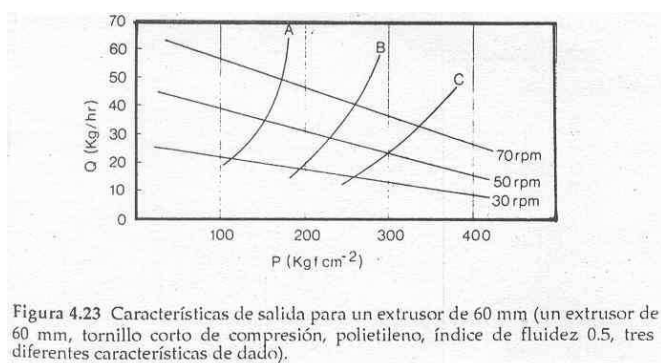


Figure 4.24. The Effect of Viscous Heating on Temperature Profiles in Tube Flow—Constant Wall Temperature. Power-Law Index,  $n = 0.5$  (40). Dimensionless Temperature Rise,  $\theta = k(T - T_0) (1/n + 3)^2 / [4mR^2 (v_{\max}/R)^{(n+1)} (1/n + 1)^{(n+1)}]$ . Dimensionless Radius,  $\chi = r/R$ . Dimensionless Distance Down the Tube,  $\zeta = kz/\rho c_p v_{\max} R^2$ .

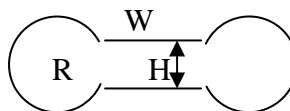
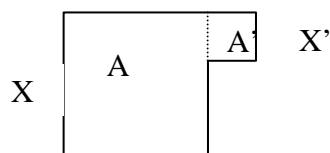
**Extrusió**

1. Demuestra que, si es mantenen els altres paràmetres constants, el cabal no depèn de la viscositat. Què podem dir respecte del tipus de polímer i de la temperatura? Quin és, doncs, l'avantatge d'una viscositat baixa?
2. Demuestra que, si mantenim tots els altres paràmetres constants, la pressió és proporcional a la velocitat de gir.
3. Dibuixa la característica P(Q) per a una extrusora amb cargol de canal profund comparada amb una de canal normal. Analitza si el cabal augmentaria o bé disminuiria.



4. Analitza la dependència experimental de la característica P(Q) d'una extrusora amb la velocitat de gir detallada en la figura 4.23. Es nota d'alguna manera la dependència de la viscositat amb la velocitat de deformació?

5. Calcula el temps que trigaran els dos perfils següents de PVC a arribar a la temperatura de distorsió tèrmica ( $T_d = 60^\circ\text{C}$ ) si surten del dau a  $190^\circ\text{C}$  i entren en contacte amb un bany d'aigua a  $30^\circ\text{C}$ : a) làmina de 3 mm de gruix; b) tub de 4 cm de radi exterior i 3 mm de gruix (es refrigera per la superfície exterior). A quina velocitat màxima es podran extrudir si el recorregut dins del bany és de 2 m? Dades:  $\alpha$  (PVC plastificat) =  $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Sol.: a) 14,5 s;  $v_{\text{max}} = 8,3 \text{ m/min}$ ; b) 58 s;  $v_{\text{max}} = 2,1 \text{ m/min}$ .
6. Calcula aproximadament la velocitat de l'extrudit que surt per les seccions A i A'. En quant caldria incrementar la longitud paral·lela de la secció A per tal que les velocitats s'igualessin? Dades:  $x = 7 \text{ mm}$ ,  $x' = 3 \text{ mm}$ ,  $L = 8 \text{ cm}$ ,  $\eta = 4,10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\Delta P = 0,7 \text{ MPa}$ . Sol.:  $v_A \approx 3,4 \text{ cm/s}$ ;  $v_{A'} \approx 0,62 \text{ cm/s}$ ; 5,4 vegades.



7. Calcula aproximadament per quin valor de H l'extrudit de la làmina central sortirà a la mateixa velocitat que els dos cilindres que uneix. Considera el fluid newtonià. Sol.:  $H \approx 1,2 R$ .
8. Es produeixen 4 kg/min de làmina de PE de 0,8 mm de gruix i 3 m d'amplada tot extruint-la per un dau d'1,5 mm d'obertura. Calcula: a) la velocitat amb què avança el film sòlid; b) la velocitat de sortida del fos; c) el factor d'estirament. Dades:  $\rho$  (HDPE fos) =  $0,76 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho$  (HDPE sòlid) =  $0,92 \text{ g/cm}^3$ . Sol.: a) 0,03 m/s; b) 0,019 m/s; c) 1,6.

9. Calcula la pressió entre els llavis del dau d'extrusió d'un film de 3 m d'ample si el canal paral·lel és d'1,5 mm d'alt i 5 cm de llarg i s'extrudeix LDPE a 235°C amb un cabal de 0,8 l/s. Calcula la força que s'ha d'aplicar per tal de mantenir els llavis a la separació desitjada. Dades: gràfica  $\eta(\dot{\gamma})$  per a l'LDPE (figura 4.11). Sol.:  $P = 42 \text{ MPa}$ ;  $F = 310 \text{ Tm}$ .

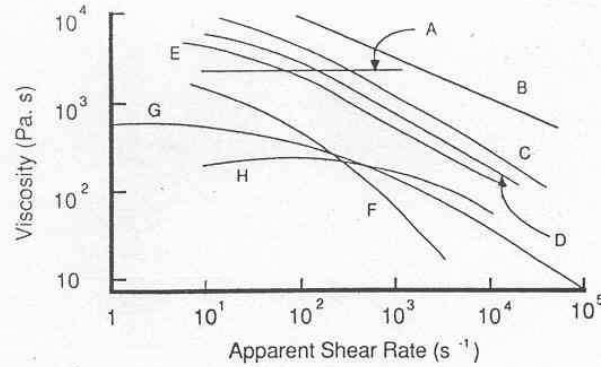


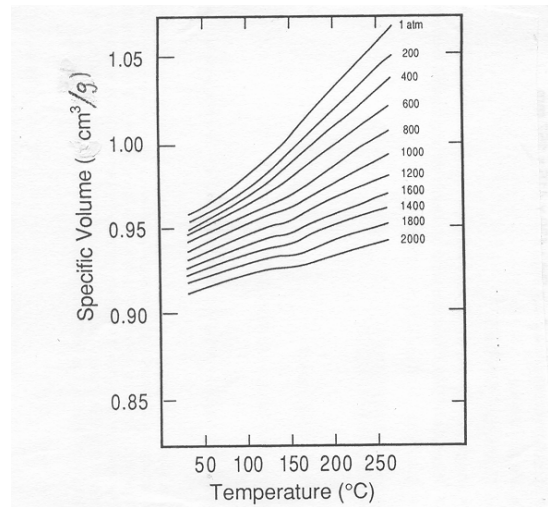
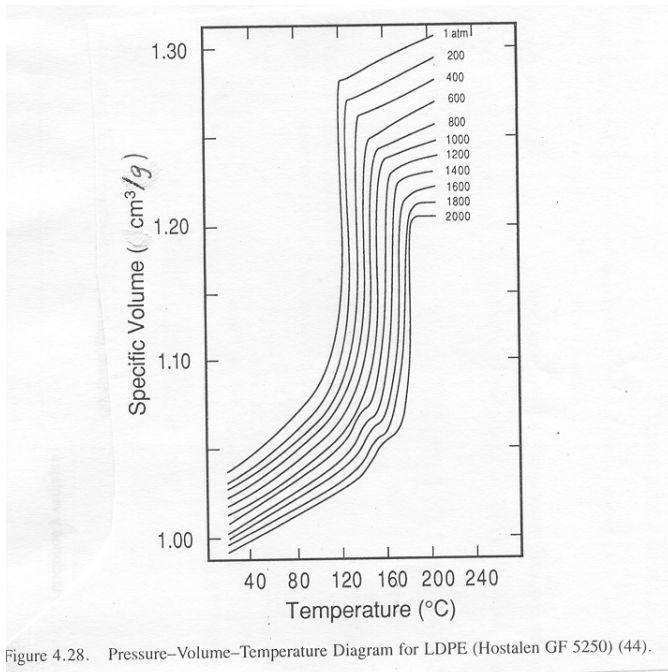
Figure 4.11.— Shear Rate-Dependent Viscosities for Several Commercial Polymers at Typical Processing Temperatures (11). Curve A: Polycarbonate (PC) (288°C). B: General Purpose PS (230°C). C: PMMA (200°C). D: HDPE (232°C). E: LDPE (235°C). F: PP (230°C). G: PMMA (250°C). H: Nylon 6 (PA-6) (288°C).

10. Fes una estimació de la potència necessària per extrudir 2 kg/min de PC a 300°C en els dos casos següents: a)  $Br = 1$  i b)  $Br = 10$ . Dada:  $c_p = 1,26 \text{ KJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ . Sol.: a) 5,8 kW; b) 10,5 kW.

## Injecció

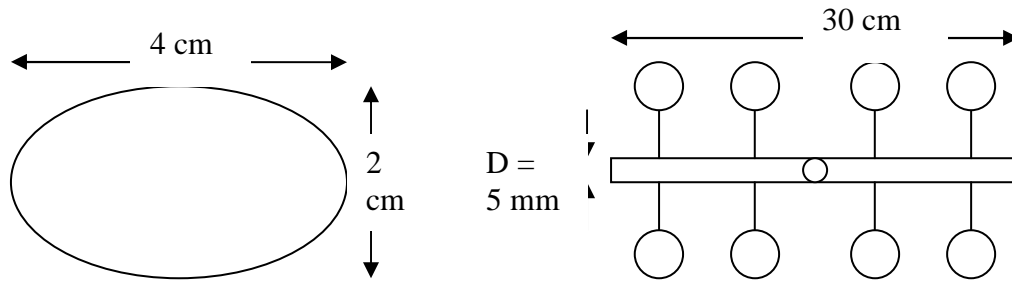
1. Injectem poliestirè a  $200^{\circ}\text{C}$  i a 200 atm de pressió posterior en una cavitat de  $0,5 \times 0,2 \times 10 \text{ cm}^3$ . Calcula la longitud de les arestes de la peça desemmotllada si la contracció hagués estat uniforme a totes les direccions. A la pràctica, explica en quina direcció esperaries una contracció major i per què. Com podries minimitzar aquest efecte sense haver d'incrementar la pressió? (vegeu la figura 4.27 adjunta). Sol.:  $0,49 \times 0,196 \times 9,79 \text{ cm}^3$ .

2. A partir de la figura 4.27 adjunta determina quina hauria de ser la pressió posterior per tal d'obtenir una peça de PS idèntica a la cavitat del motlle per injecció a  $200^{\circ}\text{C}$ . Analitza si és possible obtenir aquest resultat amb LDPE (figura 4.28). Sol.: 1.600 atm.



3. S'injecta una peça en forma de triangle equilàter pla des d'un dels seus vèrtexs amb PVC. Analitza com es deformarà per efecte de la contracció. En quines situacions la deformació serà més acusada: a) velocitat d'injecció més elevada, b) peça més gruixuda, c) contrapressió més elevada.

4. Es fabriquen taps de secció recta el·lipsoïdal per injecció en un motlle que conté vuit cavitats (vegeu l'esquema). Aquestes cavitats es poden obrir o tancar al canal d'alimentació amb una vàlvula, de manera que es pot variar el nombre de taps que es fabriquen per cycle. Calcula el nombre màxim de taps que es podran fabricar per cycle en les condicions d'injecció següents: força de tancament = 40 Tm; pressió d'injecció =  $1.100 \text{ kg/cm}^2$ ; pressió posterior =  $700 \text{ kg/cm}^2$ . Sol.: 6.



5. Una injectora injecta el fos dins del motlle a velocitat constant. Explica si durant el procés la pressió aplicada per la injectora augmenta o bé disminueix.

6. Es fabriquen taps cilíndrics de 3 cm d'altura i 2 cm de radi. Quan es passa a injectar taps similars però d'altura 5 cm, el motlle s'obre lleugerament i apareixen rebaves. Explica el perquè. Com podries solucionar-ho?

7. El temps necessari per desemmotllar un pot d'HDPE fabricat per injecció és de 20 s. Per tal d'incrementar la productivitat es proposa fabricar-lo amb LDPE. Analitza si és una bona idea. Dada: considera que la difusivitat tèrmica i la temperatura de distorsió tèrmica són iguals en tots dos polímers.

8. En quina tècnica de conformació la viscositat del fos sol ser més elevada, en la injecció o en l'extrusió?



### Conformació en l'estat gomós

1. És possible conformar un elastòmer per termoconformació? I un termoestable?
2. Per què tot i ser semicristal·lina una ampolla de PET és transparent?
3. En la fabricació d'ampolles de PET es bufa la preforma a una temperatura lleugerament per sobre de  $T_g$ . Per què no és convenient bufar-la a temperatura més elevada? Creus que si es bufés a temperatura més elevada l'esforç requerit disminuiria? (Nota: Pots analitzar aquesta pregunta dibuixant el diagrama  $E(T)$  de la preforma i del material un cop bufat). Després del tractament tèrmic posterior a  $150^\circ\text{C}$ , l'ampolla és més estable tèrmicament. Per què?
4. Dibuixa el perfil de temperatura dins d'una làmina deformada per termoconformació a partir del moment en què entra en contacte amb el motlle. Calcula el temps necessari per desemmotllar si  $T(\text{làmina}) = 150^\circ\text{C}$ ,  $T(\text{motlle}) = 70$ ,  $T(\text{distorsió}) = 90$ , difusivitat =  $11 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , gruix total de la làmina = 3 mm. Sol.: 55 s.
5. Explica per què durant l'extrusió-bufatge d'una ampolla de PET és més fàcil que el material cristal·litzi que no pas durant la injecció-bufatge. Ajuda: analitza la història tèrmica.
6. Els gots de plàstic d'un sol ús normalment es fabriquen amb PP o PS. Quins són més estables tèrmicament? Per què?
7. Comenta si l'afirmació següent és correcta: "Durant el bufatge d'ampolles interessa una velocitat de deformació al més elevada possible."
8. Cert o fals: "El bufatge d'un envàs d'HDPE no es pot fer per sota de la seva temperatura de fusió."

## **Termoestables i compòsits**

1. Per quina raó creus que no s'obtidrien peces de termoestable més compactes si aplicuéssim una pressió posterior durant l'emplenament d'un motlle per RIM?
2. Si volguessis fabricar una resina termoestable semireticulada per tal de conformar-la *a posteriori*, a quina temperatura faries el reticulació (*curing*)?
3. En quin cas creus que la pressió ha de ser més elevada, en la injecció de termoplàstics o bé en l'emmotllament per transferència de termoestables?
4. Per a la fabricació de termoplàstics el motlle sol ser fred, mentre que si es tracta de termoestables sol ser calent. Justifica aquesta diferència.
5. És una pràctica corrent la injecció de poliamida reforçada amb fibres de vidre curtes. Quins dels factors següents creus que influeixen l'orientació de les fibres i quins no: la velocitat d'injecció, la velocitat de refredament, la temperatura d'injecció i la pressió.

### **Reciclatge de materials polímers**

1. En quin sentit dos objectes de plàstic amb la identificació HDPE són del mateix material? Limitacions d'aquesta codificació.
2. Per què el reciclatge mecànic deteriora la qualitat dels plàstics? Quines són les propietats mecàniques que es degraden més ràpidament?
3. Quin color resultaria del reciclatge conjunt d'objectes de PCV acolorits? I del reciclatge de plàstics barrejats?
4. El 1999 la producció de plàstics en el sector de l'embalatge va representar el 40% de la producció total. Què pots dir del percentatge d'aquests productes respecte del total de residus plàstics, serà superior o inferior?
5. Digues quins problemes que poden comportar els contaminants següents en el reciclatge dels plàstics: a) ferro, b) alumini, c) matèria orgànica, d) vidre, e) paper.
6. Ordena de major a menor densitat els 6 plàstics de gran consum.
7. En quins aspectes el disseny del producte pot facilitar les operacions del reciclatge?
8. Digues les diferències entre piròlisi i gasificació.
9. Atès un subministrament de plàstics barrejats, quina tecnologia de reciclatge és més adequada: la gasificació o la hidròlisi?
10. Indica els avantatges de la recuperació del polímer sobre el reciclatge mecànic o químic.
11. Per què els objectes de plàstic de secció gruixuda solen contenir porus a l'interior?
12. Reciclatge de termoestables.

## BIBLIOGRAFIA

Progelhof, Richard C.; Throne, James L. (1993) *Polymer engineering principles: properties, processes, and tests for design: Richard C. Progelhof, James L. Throne.* Munich [etc.]: Hanser/Gardner.

Rodríguez, Ferdinand. (cop. 1996) *Principles of polymer systems* (4th ed). Washington, DC: Taylor & Francis.

Ramos de Valle, Luis Francisco. (1993) *Extrusión de plásticos: principios básicos.* México [etc.]: Limusa.

Morton-Jones, DH. (1993) *Procesamiento de plásticos: inyección, moldeo, hule, pvc.* México [etc.]: Limusa.

Sánchez Valdes, Saúl; Yáñez Flores, Isaura G.; Rodríguez Fernández, Oliverio S. (2001) *Moldeo por inyección de termoplásticos.* México: Limusa.

Michaeli, Wegener, Capella. (1989) *Tecnología de los compósitos/plásticos reforzados.* Aquisgrán: Hanser.

Ehrig, RJ. (editor) (1989) *Plastic recycling.* Munich: Hanser.

Herbert F. Lund. (1996) *Manual McGraw-Hill de reciclaje.* España: McGraw-Hill.

Michaeli, Greif, Haufmann. (1992) *Introducción a la tecnología de los plásticos.* Badalona: Hanser.

Azapagic, Adisa; Emsley, Alan; Hamerton, Ian. (2003) *Polimers, the Environment and Sustainable Development.* UK: Wiley.

# ÍNDIX ALFABÈTIC

## A

*additiu*, 16  
*additiu antienvelliment*, 17  
*agents escumants*, 17  
*agents nucleants*, 15  
*agents reticuladors*, 17  
*antioxidants*, 17

## B

*barreja dispersiva*, 62  
*barreja distributiva*, 62

## C

*calandrat*, 98  
*canal calent*, 83  
*canal fred*, 83  
*cargols conjugats contrarrotatoris*, 64  
*cargols engranats*, 64  
*cargols no engranats*, 63  
*càrregues*, 17  
*ciència dels polímers*, 7  
*comportament gomós*, 18  
*comportament viscoelàstic*, 20  
*creixement*, 12  
*curat*, 101

## D

*dau*, 49  
*dau d'extrusió*, 66  
*defectes en peces injectades*, 87  
*deformació de cisalla*, 28  
*deformació plàstica*, 15  
*deformació viscosa*, 29  
*deslaminacions*, 87  
*diagrama TTT*, 13  
*difusivitat*, 24  
*dilatant*, 29

## E

*elastòmers*, 9  
*enrollament*, 106  
*ensimatge*, 106  
*esforç tallant*, 28  
*estat amorf*, 9  
*estat cristal·lí*, 9  
*estat gomós*, 19  
*estat vitri*, 10  
*extrusió*, 49  
*extrusió-bufat*, 93  
*extrusora*, 49  
*extrusores amb dosificador*, 65  
*extrusores de cargol doble*, 63  
*extrusores no conjugades*, 65

## F

*factor d'inflament*, 34  
*fluid newtonià*, 29  
*flux de fuga*, 56  
*flux de pressió*, 53  
*força de tancament*, 83  
*fracció cristal·lina*, 11

## G

*gasificació*, 124  
*gel*, 101  
*granza*, 16  
*grau de reticulació*, 101

## I

*índex de fluïdesa*, 45  
*inflament*, 34  
*inhomogeneïtat*, 79  
*injecció-bufat*, 96

## L

*línia de soldadura*, 87  
*línies de flux*, 87  
*lleï de la potència*, 31  
*lubrificants.*, 17

## M

*memòria de gir*, 51  
*memòria del polímer*, 36  
*mòdul de cisalla*, 29  
*mòdul de Fourier*, 25  
*moldeig per compressió*, 104  
*moldeig per injecció*, 80  
*moldeig per injecció reactiu*, 105  
*moldeig per transferència*, 104  
*moldeig rotacional*, 98

## N

*nucleació*, 12  
*número de Brickman*, 60  
*número de Cameron*, 47

## O

*orientació biaxial*, 72  
*orientació tangencial*, 76

## P

*peces incompletes*, 88  
*pell de tauró*, 69  
*pèrdua de càrrega al dau*, 57  
*piròlisi*, 124

*plàstic de Bingham*, 29  
*plastificació*, 59  
*plastificants*, 17  
*plat trencador*, 49  
*porositat*, 78  
*porta*, 83  
*pressió posterior*, 84  
*pseudoplàstic*, 29  
*pseudoplàstics*, 30  
*pultrusió*, 106  
*punt de treball*, 58

## R

*rebaves*, 88  
*reciclatge mecànic*, 110  
*reciclatge químic*, 110  
*relació d'estirament corresponent*:, 71  
*relació de bufat*, 71  
*relació de compressió*, 51  
*reologia de polímers fosos*, 27  
*reometria capilar*, 43  
*resistència del fos*, 34  
*resposta elàstica*, 34  
*ressonància d'estiratge*, 69  
*retardadors de flama*, 17

## S

*segona pressió o de manteniment*, 80  
*solvòlisi*, 124

## T

*tecnologia dels polímers*, 8

*temperatura de conformació*, 23  
*temperatura de distorsió tèrmica*, 23  
*temperatura de fusió*, 10  
*temperatura de transició vítria*, 10  
*temps de gelificació*, 100  
*temps de refredament*, 24  
*temps de relaxació*, 37  
*termoconformació*, 89  
*termoestables*, 9  
*termòlisi*, 123  
*termoplàstics*, 9  
*tixotrópics*, 30  
*trencament del fos*, 69

## V

*velocitat de cristal·lització*, 12  
*velocitat de deformació*, 28  
*viscositat*, 27  
*viscositat a la cisalla*, 33  
*viscositat a la tracció*, 33  
*viscositat aparent*, 30  
*viscositat de Trouton*, 33  
*viscositat estàtica*, 31  
*vulcanitzar*, 21

## X

*xuclet*, 88

## Z

*zona de dosificació*, 51  
*zona de transició*, 18