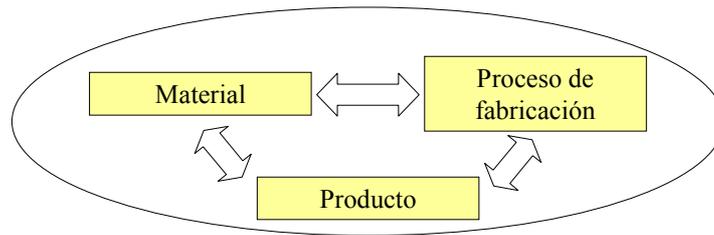


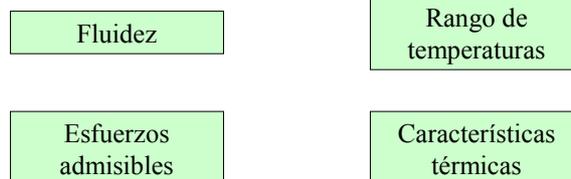
Introducción.

Tal y como se ha citado en el tema dedicado a la selección de procesos, existe un trinomio fundamental que interrelaciona los factores fundamentales del proceso de fabricación.



Introducción.

En el caso de los materiales poliméricos, la interrelación material-proceso de fabricación condiciona especialmente la obtención de determinados productos o geometrías, lo cual implica la necesidad de seleccionar correctamente las características relevantes del material que influyen sobre el propio proceso de fabricación.



Introducción.

La tipología de los materiales poliméricos (termoplásticos, termoestables) supone una clasificación previa diferenciada en cuanto a importancia de los parámetros de material más influyentes, que luego queda supeditada a cada uno de los procesos de fabricación específicos involucrados.

Inyección de termoplásticos

Fluidez a altas temperaturas

Rango de temperaturas
comportamiento viscoplastico

Comportamiento p-v-T

Inyección de termoestables

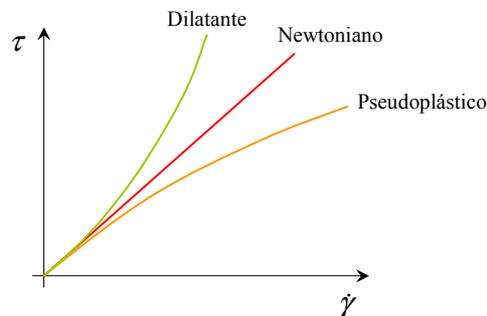
Fluidez a bajas temperaturas

Rango de temperaturas curado

Coefficiente de transmisión de
calor

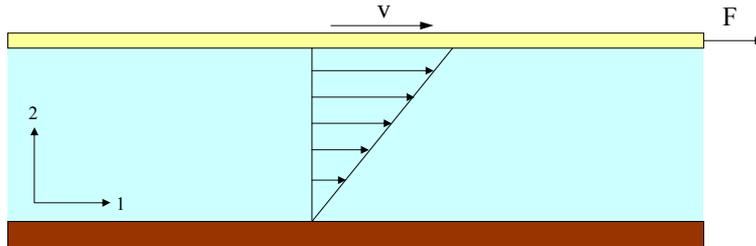
Comportamiento reológico.

La comprensión del comportamiento reológico de un polímero tiene su fundamento con la finalidad de relacionar el esfuerzo al que se somete el material en función de la velocidad de deformación.



Comportamiento reológico.

El fundamento del comportamiento reológico se muestra en el esquema siguiente.

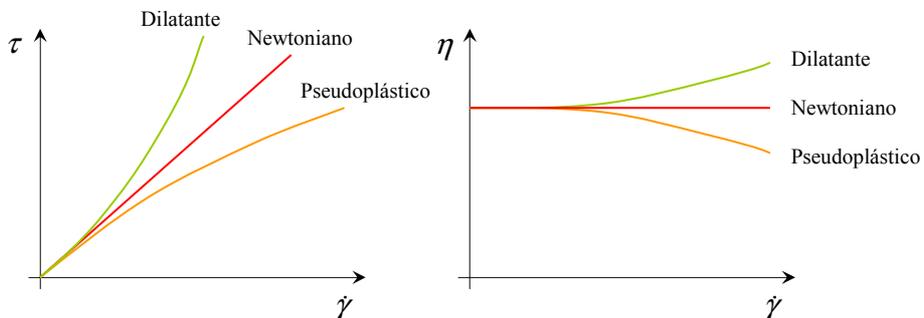


$$\dot{\gamma} = \frac{dv_1}{dx_2} ; \tau_{21} = \frac{F}{A} ; \eta = \frac{\tau_{21}}{\dot{\gamma}}$$

Comportamiento reológico.

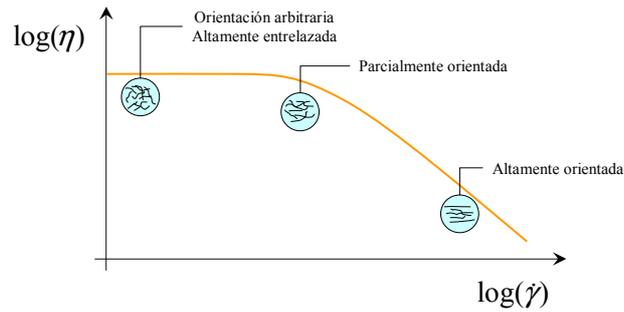
La viscosidad no es un parámetro independiente y viene condicionado por otros parámetros del proceso.

$$\tau_{21} = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$$



Comportamiento reológico.

Los polímeros presentan un comportamiento pseudoplástico, lo cual está justificado por su estructura de macromoléculas.



Comportamiento reológico.

Debido a la influencia que este comportamiento provoca sobre los esfuerzos necesarios para mover los polímeros en estado fluido, es necesario conocer el mismo para determinar la factibilidad del desplazamiento del polímero a través de distintas geometrías, conductos, etc.

Para la evaluación de dicho comportamiento se emplean distintas técnicas, cada una de las cuales se aplica en un determinado rango de condiciones.

Reómetro capilar

Reómetro
rotativo/de platos

Reómetro de
extrusión

Comportamiento reológico.

Reómetro capilar



Comportamiento reológico.

Reómetro rotativo/de platos



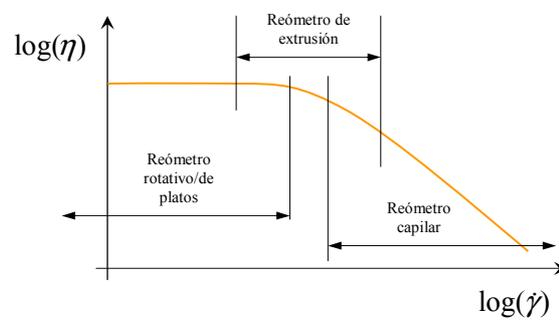
Comportamiento reológico.

Reómetro de extrusión



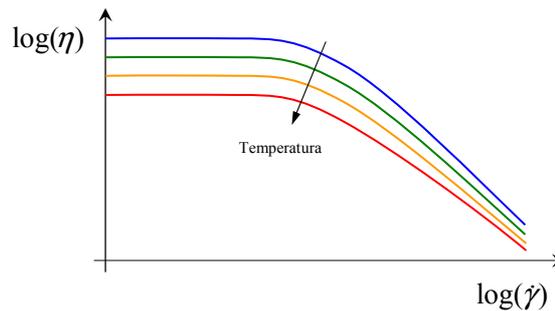
Comportamiento reológico.

Los reómetros rotativos y de plato permiten la medición con velocidades de cizalla bajas [$0 - 100 \text{ s}^{-1}$], mientras que los reómetros de extrusión se emplean en rangos intermedios [$1 - 1000 \text{ s}^{-1}$]. Los reómetros capilares se emplean con velocidades de cizalla altas [$100 - 100000 \text{ s}^{-1}$].



Comportamiento reológico.

En el caso de los polímeros, la viscosidad también está directamente influida por la temperatura y por la presión del material, aunque en todos los casos se desprecia el efecto de la presión.



Comportamiento reológico.

La modelización del comportamiento reológico de los polímeros ha sido propuesta por distintos autores (Ellis, Bird-Carreau, Carreau-Yasuda, Cross) por lo que son múltiples las expresiones que se emplean para modelizar dicho comportamiento.

No obstante, los modelos empleados más habitualmente son el modelo polinómico (muy simple y poco preciso), Carreau-WLF (más preciso) y Cross-WLF (con buena precisión y fácil interpretación física de sus parámetros, siendo el más habitual en programas de cálculo y simulación).

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}}$$

Comportamiento reológico.

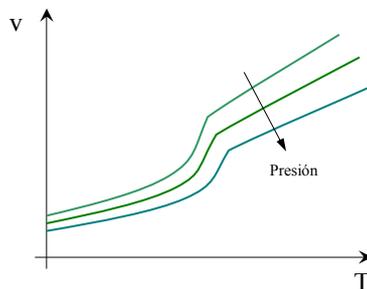
En el caso de los blends de materiales miscibles, la viscosidad del material se evalúa proporcionalmente a la masa de cada componente del mismo.

$$\log(\eta) = \sum_i c_i \cdot \log(\eta_i)$$

En el caso de los blends de materiales no miscibles y de materiales reforzados, la viscosidad del material no puede evaluarse fácilmente a partir de los datos de los materiales base (máxime en el caso de materias de refuerzo) y, aunque se han propuesto expresiones de cálculo aproximadas, siempre resulta preferible su medición directa.

Comportamiento p-v-T.

Las ecuaciones de estado relacionan la variación del volumen específico del material en función de la presión y la temperatura a la que este está sometido.



Comportamiento p-v-T.

El conocimiento de este comportamiento del material es necesario para el análisis del moldeo de los materiales, donde la compresibilidad y los efectos de la contracción del material son significativos.

No obstante, la evaluación de dicho comportamiento presenta numerosos problemas (degradación del material, efecto del grado de cristalinidad asociado a las velocidades de enfriamiento, problemas con polímeros fundidos reactivos), lo cual limita su uso y sólo puede efectuarse de forma aproximada.

Por este motivo se han propuesto un gran número de modelos matemáticos para reflejar dicho comportamiento.

Comportamiento p-v-T.

A efectos de cálculo, uno de los modelos más empleados es el modelo de Tait-modificado, que refleja con suficiente fiabilidad el comportamiento real de los polímeros (amorfos, semicristalinos y elastómeros).

$$v(p, T) = v_0(T) \left[1 - 0,0894 \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right] + v_f(p, T)$$

$$T \geq T_g ; \begin{cases} v_0(T) = b_{1m} + b_{2m} \cdot (T - b_5) \\ B(T) = b_{3m} \cdot e^{-b_{4m} \cdot (T - b_5)} \\ v_f(p, T) = 0 \end{cases}$$

$$T < T_g ; \begin{cases} v_0(T) = b_{1s} + b_{2s} \cdot (T - b_5) \\ B(T) = b_{3s} \cdot e^{-b_{4s} \cdot (T - b_5)} \\ v_f(p, T) = b_7 \cdot e^{(b_8 \cdot (T - b_5) - b_9 \cdot p)} \\ T_g = b_5 + b_6 \cdot p \end{cases}$$



Propiedades térmicas.

La estructura macromolecular de los polímeros presenta durante los procesos de enfriamiento/calentamiento un efecto de reordenación de la misma, que produce un cambios en sus propiedades físicas.

En este sentido debe diferenciarse entre los materiales termoestables y los termoplásticos, cuyas características térmicas están influenciadas por el comportamiento y tipo de estructura del material.

Propiedades térmicas de los materiales termoestables.

Tras el curado de los materiales termoestables, estos presentan una estructura reticulada que implica un comportamiento único del material, ya que la irreversibilidad de dicha estructura imposibilita que se produzcan cambios en la misma frente a variaciones de temperatura.

En este tipo de materiales sólo influye a efectos de procesado el comportamiento de la cinética del curado y los rangos de temperatura de reacción.



Propiedades térmicas de los materiales termoplásticos.

En el caso de los materiales termoplásticos, se aprecian dos temperaturas características que marcan los límites de distintos comportamientos del material: la *temperatura de solidificación* y la *temperatura de transición vítrea*.

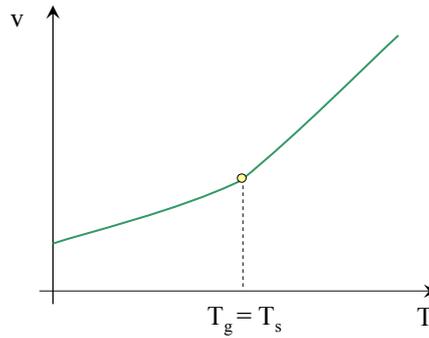
Cuando el material supera la temperatura de fusión, la estructura del material por encima de la misma es completamente amorfa (sin ordenación), poseyendo un comportamiento termoelástico cuando la temperatura es baja y transformándose en termoplástico cuando las temperaturas son suficientemente elevadas.

Propiedades térmicas de los materiales termoplásticos.

Por debajo de la temperatura de solidificación, el material adquiere un comportamiento rígido. En función del material, la estructura puede continuar siendo amorfa o es semicristalina (con un grado de ordenación parcial), lo cual permite clasificar los materiales poliméricos en *semicristalinos* y *amorfos*.

En el caso de los materiales amorfos, la temperatura de solidificación y de transición vítrea coinciden, por lo que el material tiene el comportamiento duro-elástico tanto más frágil cuanto menor es la temperatura.

Propiedades térmicas de los materiales termoplásticos.



Propiedades térmicas de los materiales termoplásticos.

En el caso de los materiales semicristalinos, la temperatura de transición vítrea queda por debajo de la de solidificación, con lo que el material presenta un comportamiento combinado termoelástico/duro-elástico dentro del intervalo de dichas temperaturas.

Superada a la baja la temperatura de transición vítrea, el material el comportamiento duro-elástico con una acusada fragilidad que aumenta con la disminución de temperatura.

Propiedades térmicas de los materiales termoplásticos.

