

2) INTRODUCCIÓN al PROCESAMIENTO de POLÍMEROS

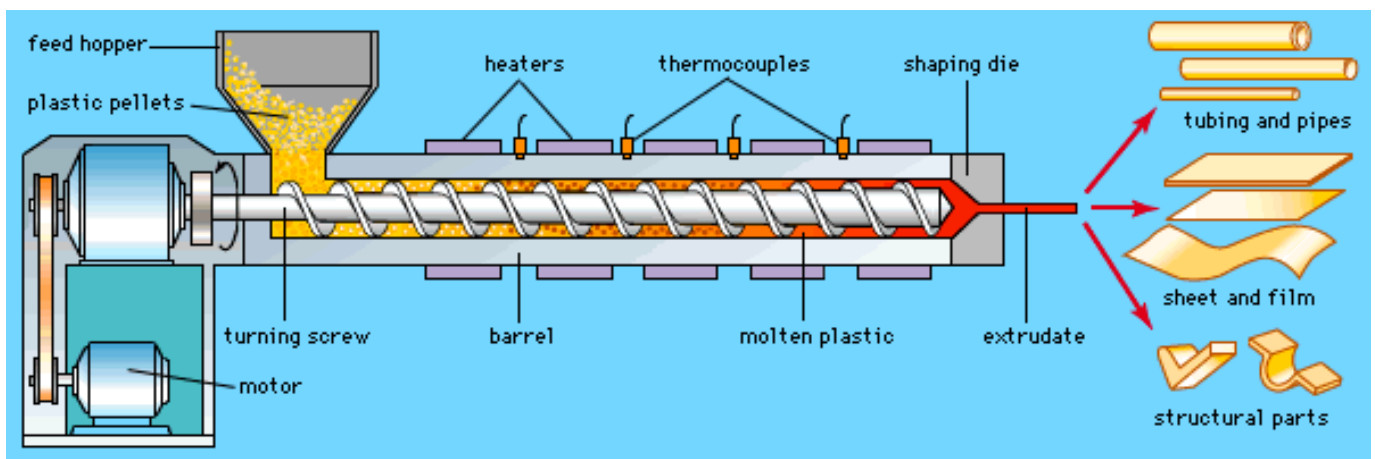
1. Procesamiento de Termoplásticos

El gran éxito de los termoplásticos se debe al bajo costo del material, a la baja densidad (que genera productos livianos), a la capacidad aislante (del calor y la electricidad), y a la facilidad y bajo costo del procesamiento reversible por calentamiento/ enfriamiento.

a) Procesos continuos

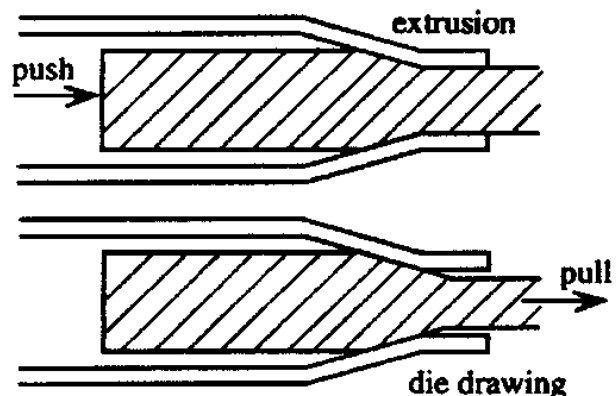
1) Extrusión

Permite obtener tubos, perfiles y láminas.



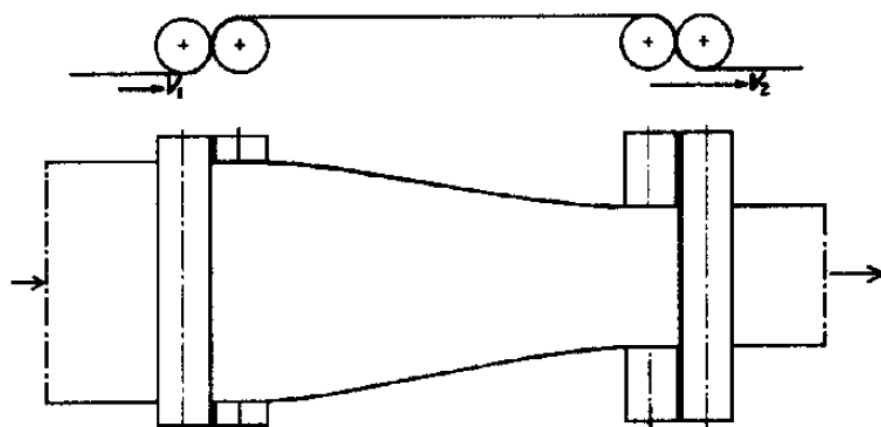
Obtención de láminas por Extrusión con empuje y/o por Extrusión con estirado (“Die-drawing”)

Fig. 10.5 A schematic diagram illustrating the difference between extrusion and die-drawing.



“Die Drawing” con orientación uniaxial

Fig. 10.3 Continuous drawing of a sheet. The feed rolls cause the sheet to move at speed V_1 at the stretching rolls cause it to move at the higher speed V_2 . (Reprinted by permission of Kluwer Academic Publishers.)



“Die Drawing” con orientación biaxial

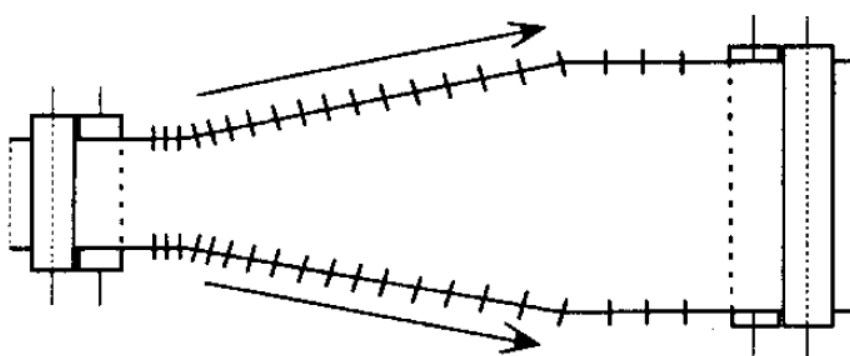
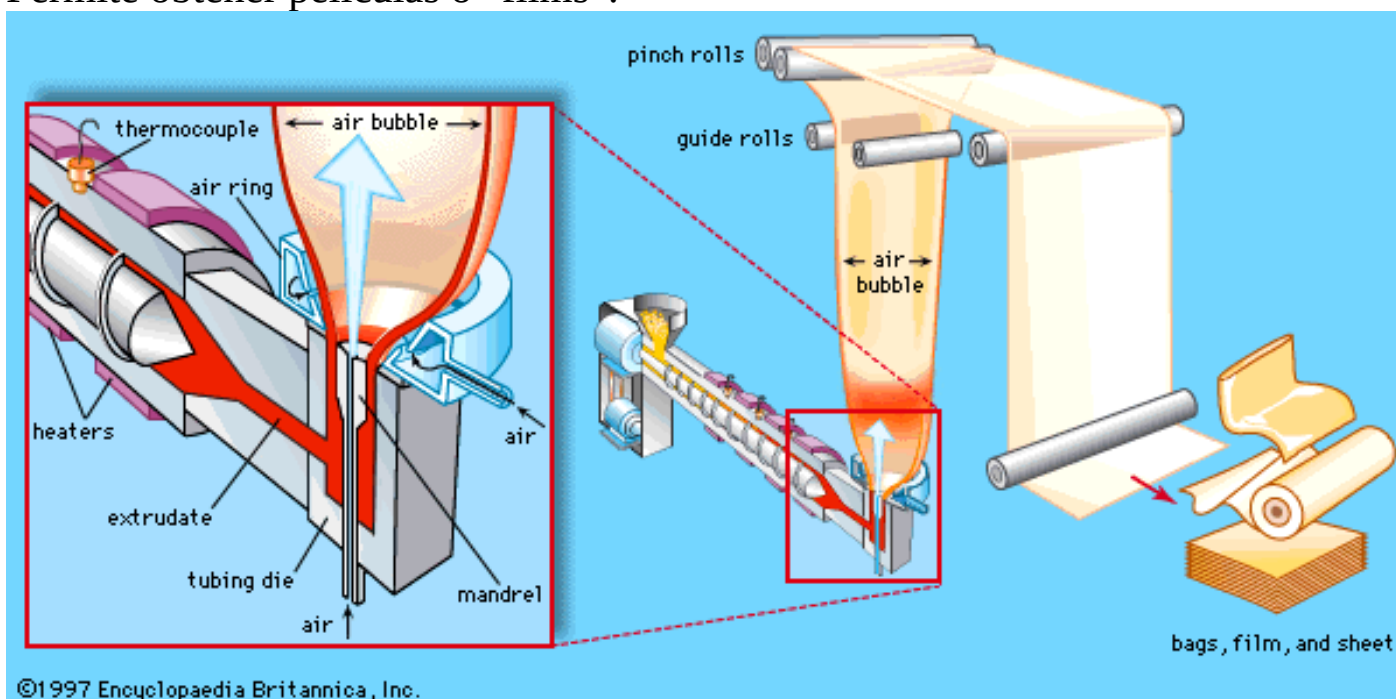


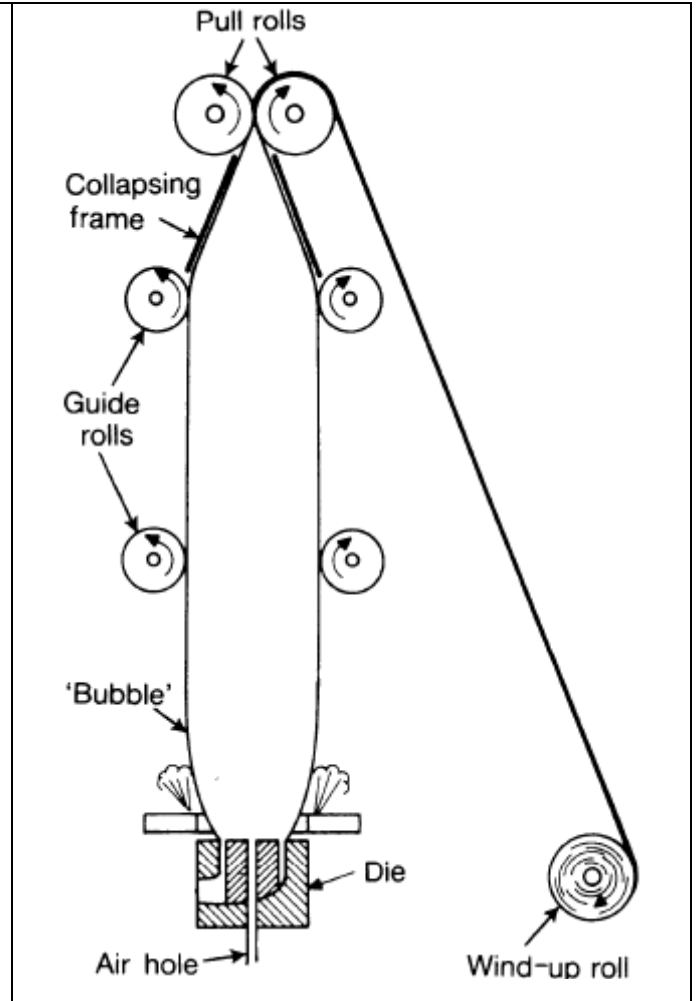
Fig. 10.4 A schematic diagram of a tentering frame. The short lines represent the clips that move apart longitudinally as well as laterally. The mechanism carrying the clips is not shown.

2) Soplado

Permite obtener películas o “films”.



Obtención de Film de PE

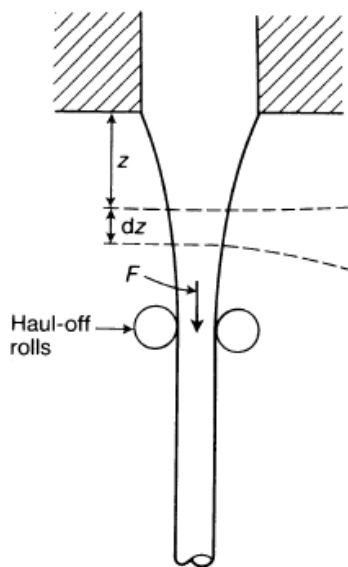


linear polyethylene

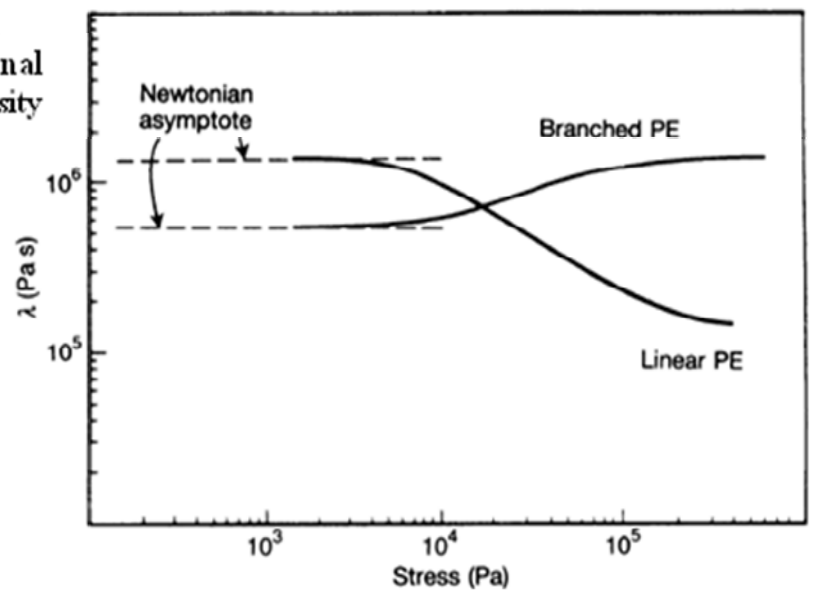


branched polyethylene

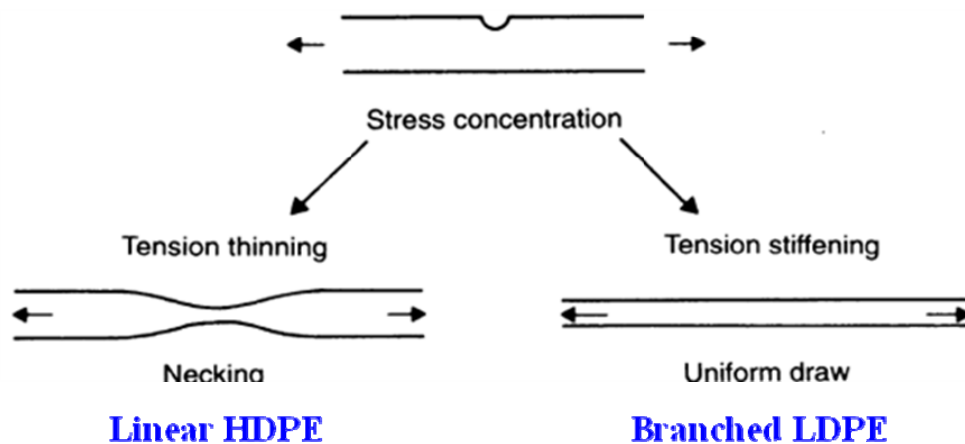
Flujo elongacional



Elongational Viscosity

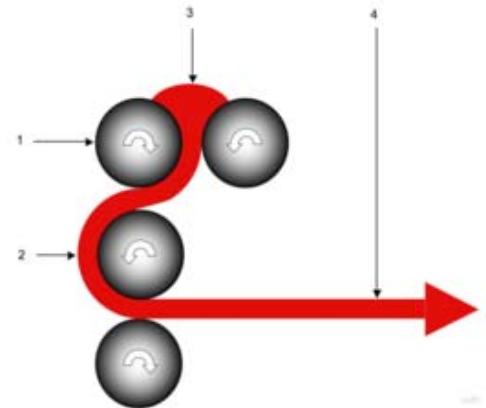


Para producir película por soplado, es preferible emplear PE ramificado a PE lineal. La razón es que el PE ramificado aumenta su viscosidad elongacional al aumentar la fuerza, y esto reduce el problema de estrangulamientos o “necking” en zonas de concentración de tensión.



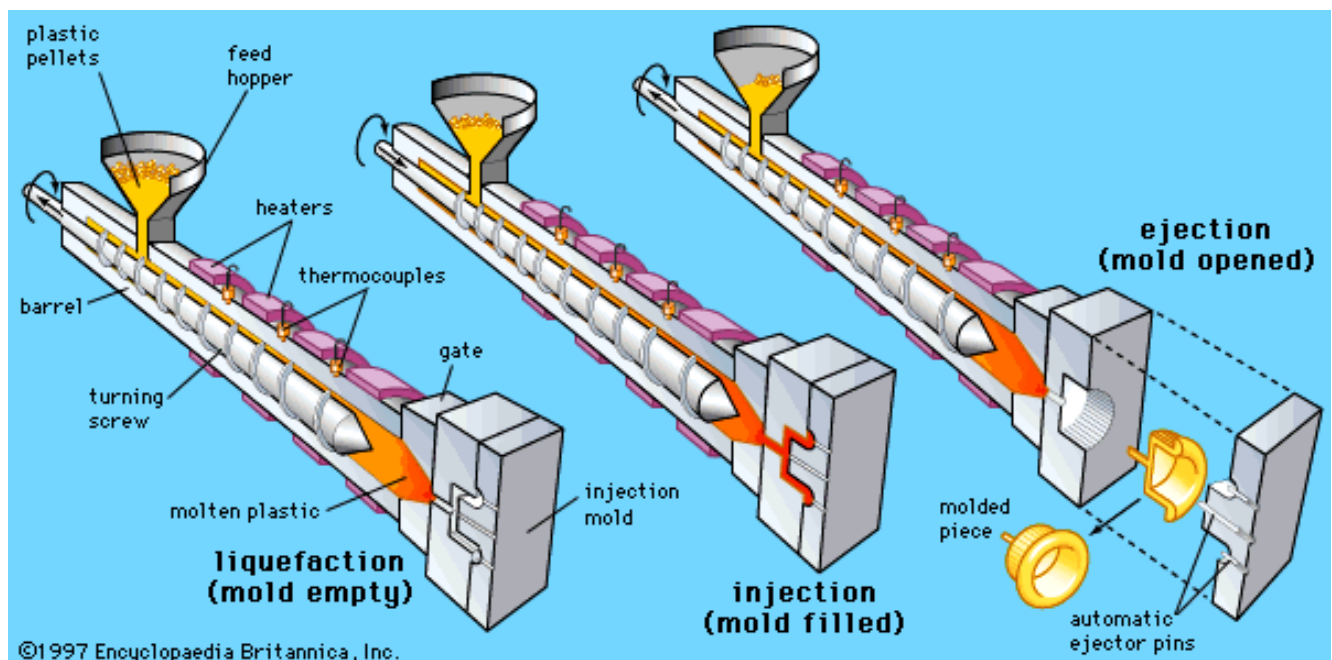
3) Calandrado

Se emplea p. ej., antes de la vulcanización, para mezclar la goma base con el negro de humo, el azufre y el resto de la formulación.



b) Procesos discontinuos (para obtención de piezas)

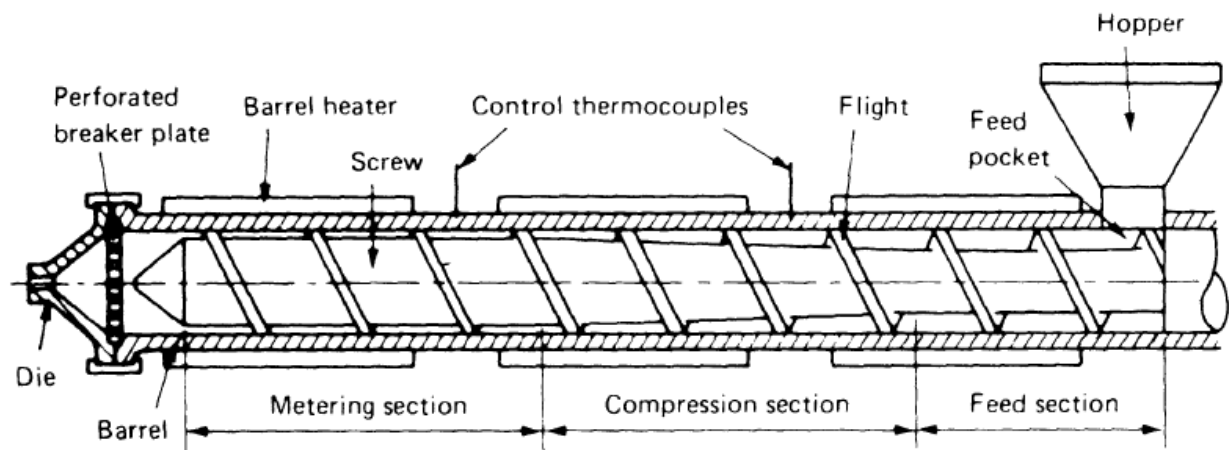
Moldeo por inyección



Videos sobre Moldeo por Inyección:

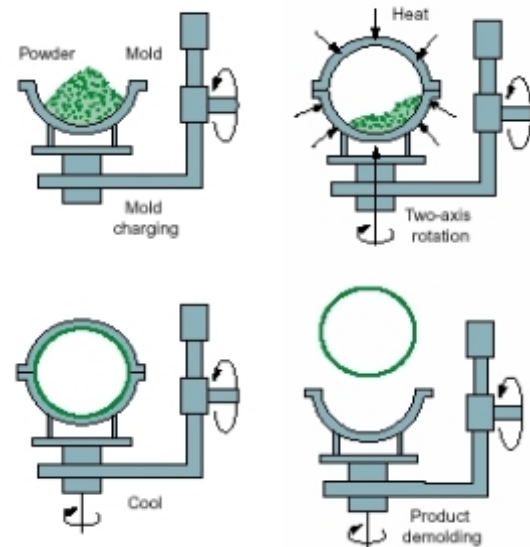
<http://www.youtube.com/watch?v=eUthHS3MTdA>

<http://www.youtube.com/watch?v=eOr-lpny13U>

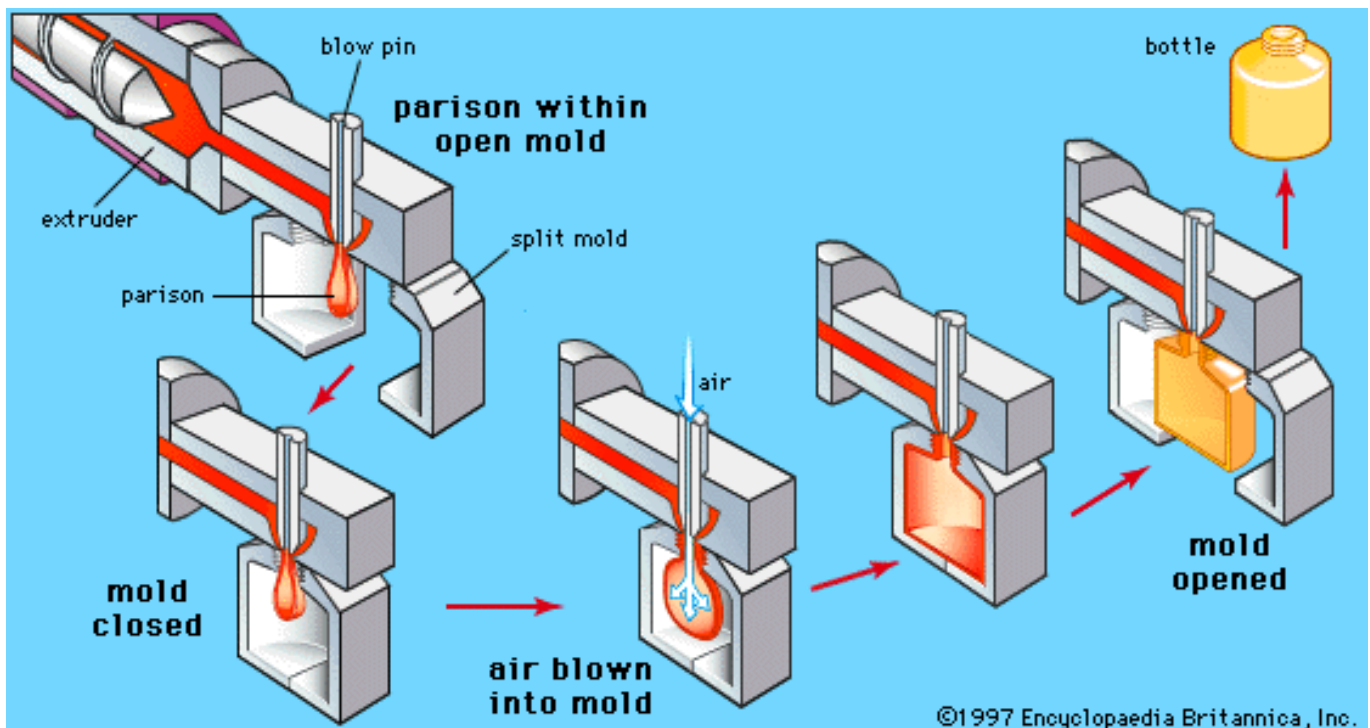


Moldeo rotacional

Permite fabricar grandes piezas.



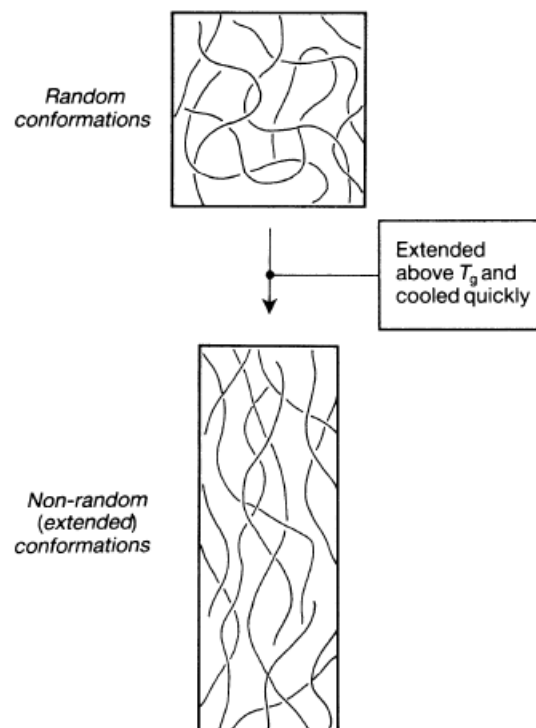
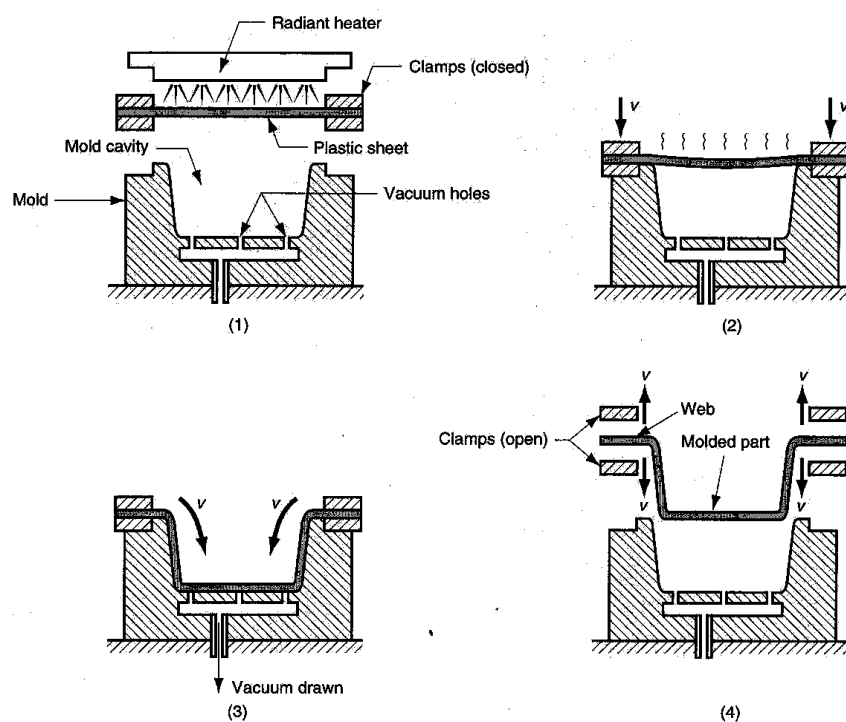
Termoformado por soplado Permite fabricar botellas.



Video sobre obtención de botellas de PET: <http://www.youtube.com/watch?v=4O4Y2dnL1h4>

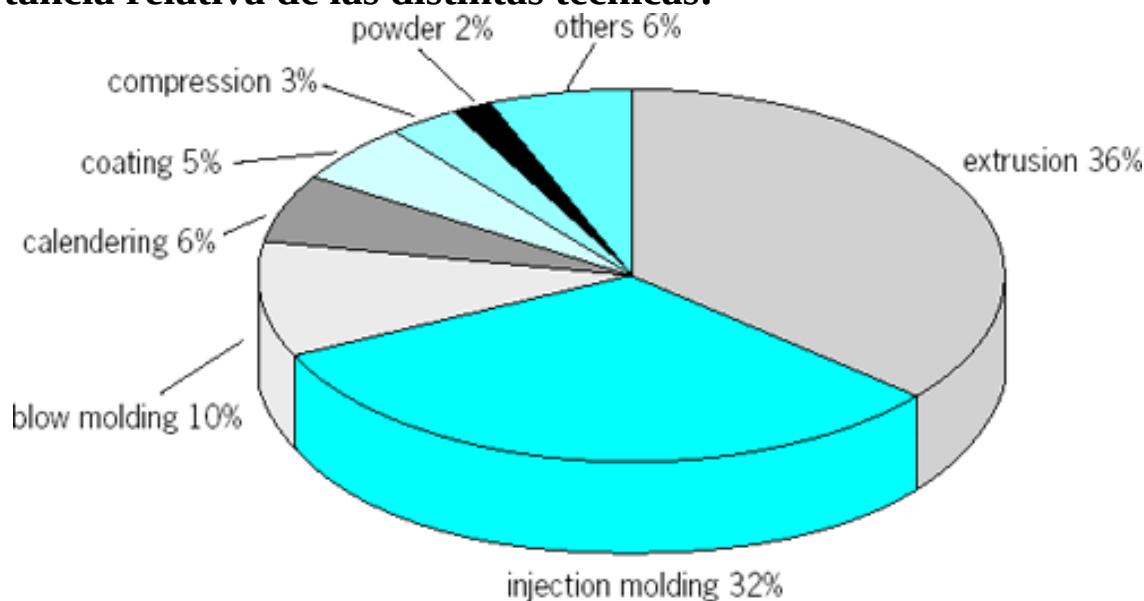
Termoformado por vacío

Permite fabricar vasitos a partir de láminas planas.



Al calentar por encima de la T_g a un material termoretractible por orientación molecular “congelada”, se produce un encogimiento térmico.

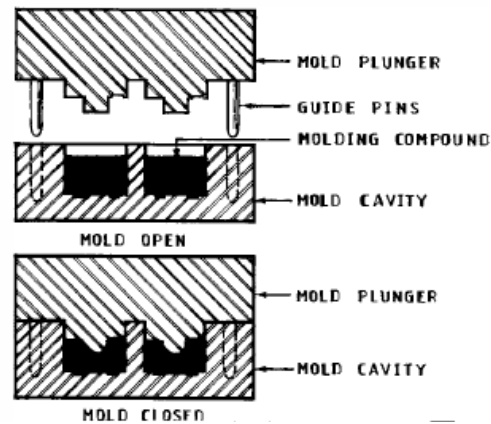
Importancia relativa de las distintas técnicas:



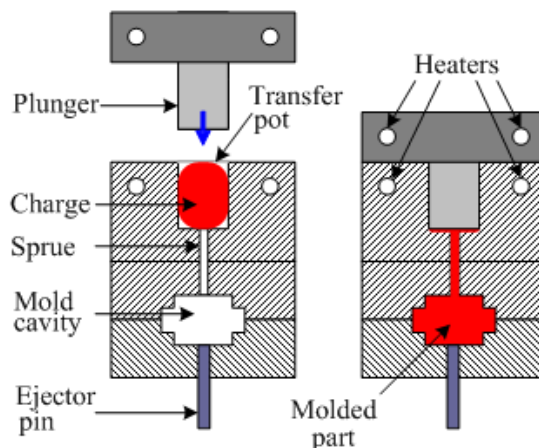
II. Obtención de Termorrígidos

En este caso, se polimeriza directamente en molde.

a) Moldeo por compresión



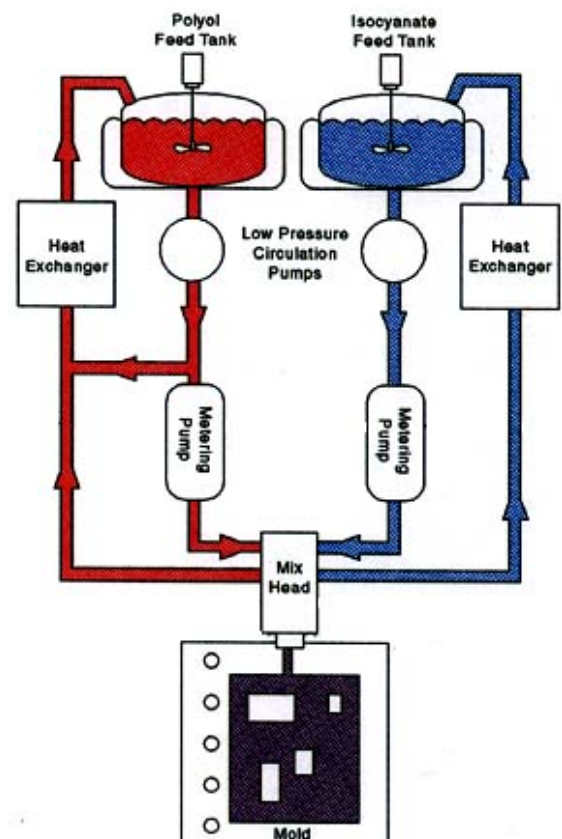
b) Moldeo por Transferencia ("Transfer Moulding")



c) Moldeado por inyección reactiva ("Reaction Injection Moulding", RIM)

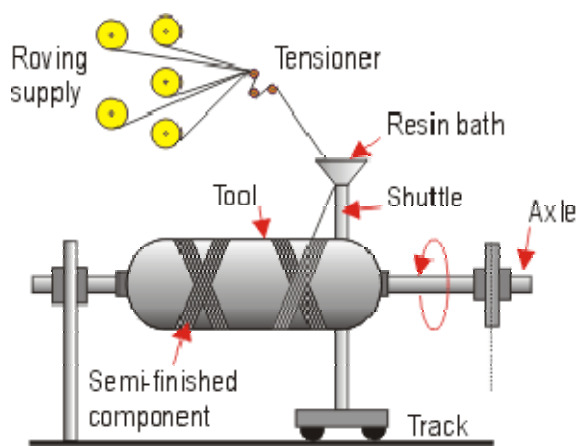
Permite producir piezas rígidas como paragolpes de coche o espumas de poliuretano por curado de polioles con isocianatos.

Tiempo del procesamiento ≈ 1 min.



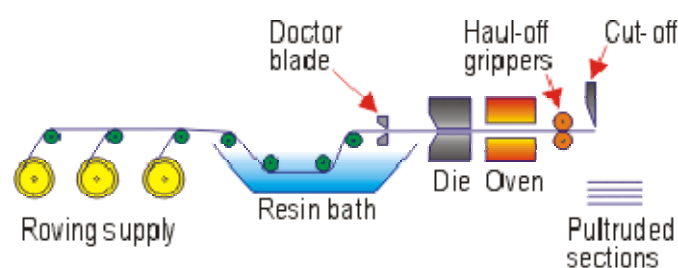
c) Producción de “Composites” (termorrígidos cargados con fibras)

Devanado de Filamentos o “Filament Winding” (para fabricación de tanques)



Primero, se forma un “precomposite” por devanado de fibras de vidrio impregnadas en una resina base de poliéster no saturado. Luego, se cura el precompósito en horno.

Pultrusión (para fabricación de perfiles reforzados)



Thermoset Processing Methods					
Processing Method	Equipment Cost	Tooling Cost	Cycle Time	Precision	Economic Quantity
Compression Moulding	B	A	B	A	A
Transfer Moulding	B	A	B	A	A
Injection Moulding	A	A	A	A	A
Liquid Casting	D	C	C	B	C
DMC and SMC	B	A	B	A	A
RIM and RRIM	B	B	B	B	B
GRP (Hand Lay-up)	D	C	C	C	C
GRP (Spray and Match Die)	B	B	B	B	B
Filament Winding	B	C	C	C	C
Pultrusion	B	B	D	B	D

Key				
	A	B	C	D
Costs	High	Moderate	Low	None
Time	<2 min	2-5 min	>5 min	Continuous
Precision	Good	Moderate	Poor	Not applicable
Quantity	> 10K	100 to 10K	<100	>5Km

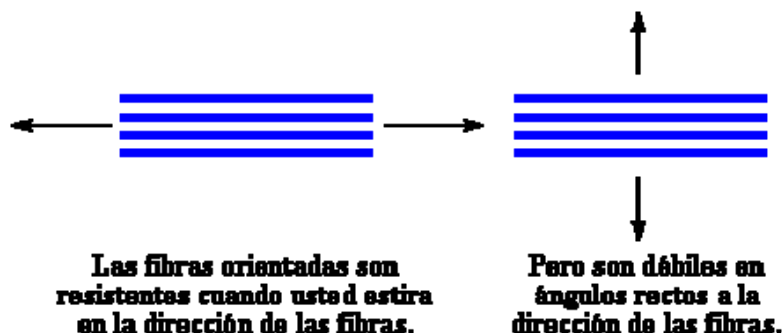
RRIM: Reinforced Reaction Injection Moulding

SMC (Sheet Moulded Compound) y BMC (Bulk Moulded Compound): 2 tipos de moldeo por compresión con fibra de vidrio.

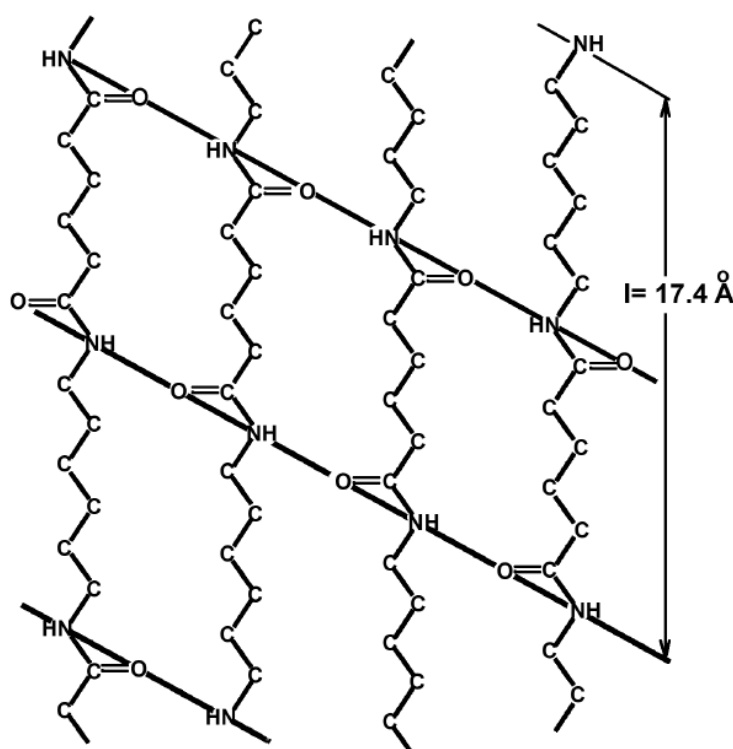
GRP: glass reinforced plastic.

III. Procesamiento/ Producción de Fibras

Las fibras contienen microcristales rígidos, que son anisotrópicos en sus propiedades ópticas y mecánicas.



El Nylon 6,6 forma fibras muy resistentes por la estructura de capas polares generadas por puentes de H intermoleculares entre grupos amida.

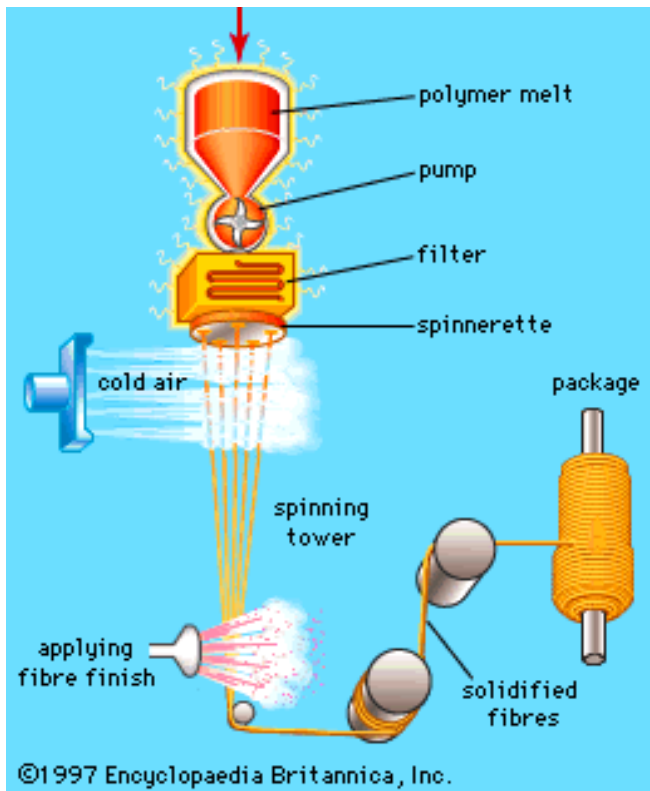


a) Hilado Seco (o “Dry Spinning”) para obtención de fibras de Termoplásticos (p. ej., de PET o de Nylon 6,6)

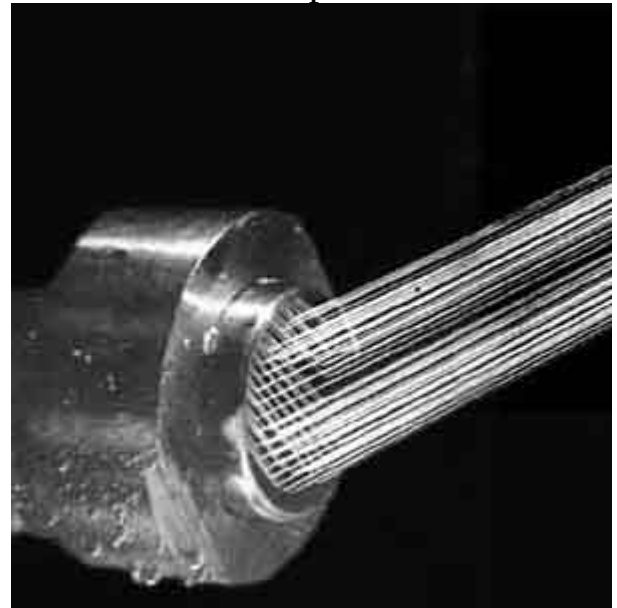
Se procesa directamente el polímero fundido, sin agregado de solventes.

Al salir de la filera, los filamentos están fundidos y son amorfos, pero las moléculas están alineadas en la dirección del flujo.

Al enfriar por debajo de T_m , se forman microcristales del tipo esferulítico que luego son reorientados en la dirección de la fibra por estiramiento y retorcimiento de los filamentos (“cold drawing”).



Hilera o “spinnerette”



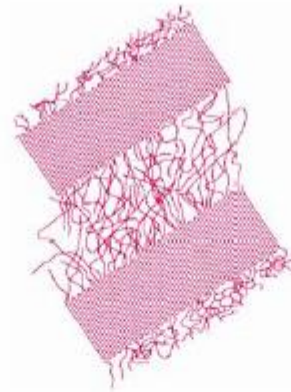
Reorientación de microcristales por estiramiento y retorcimiento (“cold drawing”) a $T_g < T < T_m$

El filamento de Nylon 6,6 se estira 4 veces.

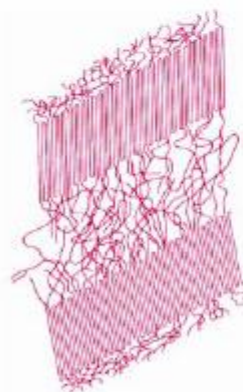
Finalmente, las lamellas resultan perpendiculares a la fibra, y quedan unidas entre sí por secciones amorfas:



1. Two adjacent chain-folded lamellae and interlamellar amorphous material before deformation



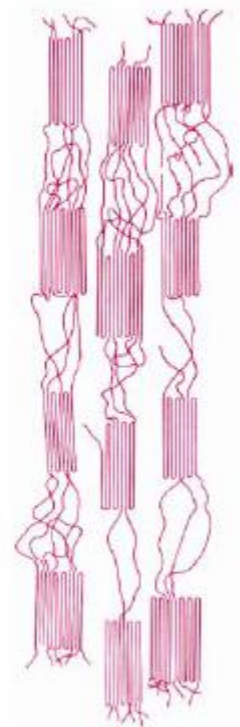
2. Elongation of amorphous tie chains during the first stage of deformation



3. Tilting of lamellar chain folds during the second stage



4. Separation of crystalline block segments during the third stage

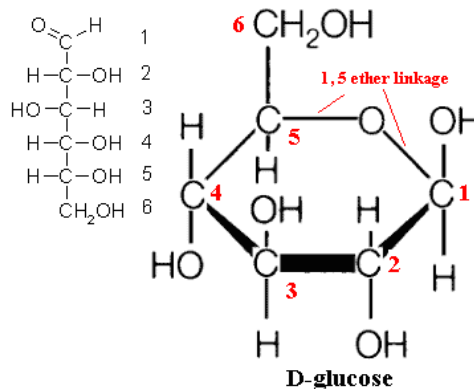


5. Orientation of block segments and tie chains with tensile axis in final deformation stage

b) Hilado Húmedo (o “Wet Spinning”) para obtención de Celulosa Regenerada (Rayon™)

La celulosa es el compuesto orgánico (y biopolímero) más abundante de la naturaleza; y constituye el 33% de toda la materia orgánica vegetal. Es el material estructural de las plantas superiores. La madera y el algodón contienen respectivamente 50% y 90% de celulosa.

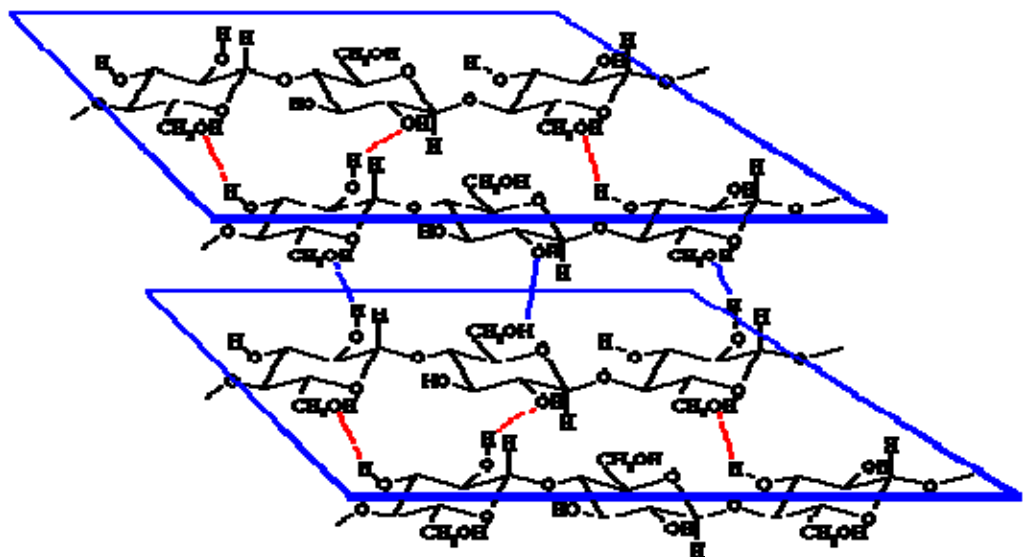
Es insoluble en agua y un derivado de la D-glucosa:



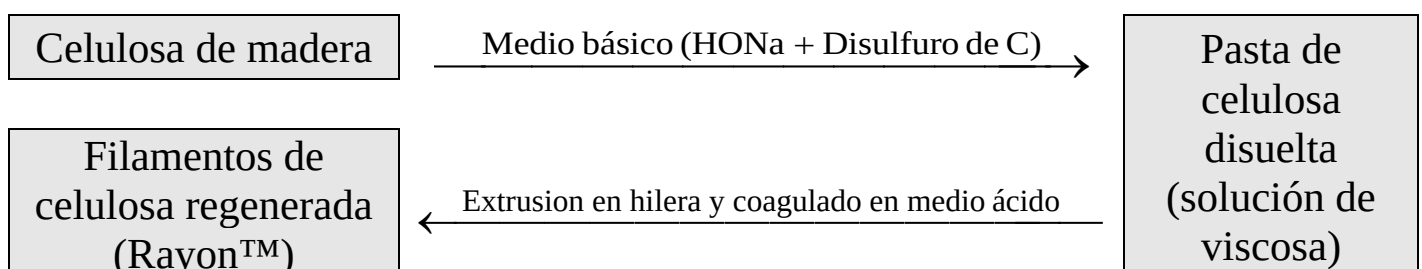
Molécula de celulosa: contiene entre 10.000 y 15.000 unidades de D-glucosa.

Las cadenas de la celulosa son lineales y rectas.

Se asocian entre sí por puentes H y forman estructuras cristalinas laminares.

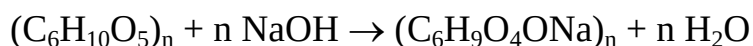


Obtención del rayon: proceso global

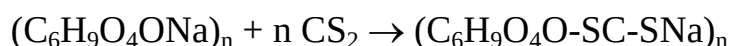


The Viscose Process for Manufacturing Rayon

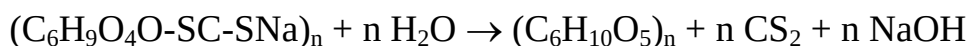
1) Wood chips or cotton fibers are treated to make sheets of purified cellulose, resembling white blotters. The cellulose sheets are then soaked in sodium hydroxide (caustic soda), producing sheets of alkali cellulose. The resultant substance is broken up into fluffy white flakes or grains known as cellulose crumbs. These crumbs are aged in metal containers for 2 to 3 days under controlled temperature and humidity.



2) Liquid carbon disulfide is added to the aged crumbs that turns the cellulose into cellulose xanthate, light orange-colored crumbs.

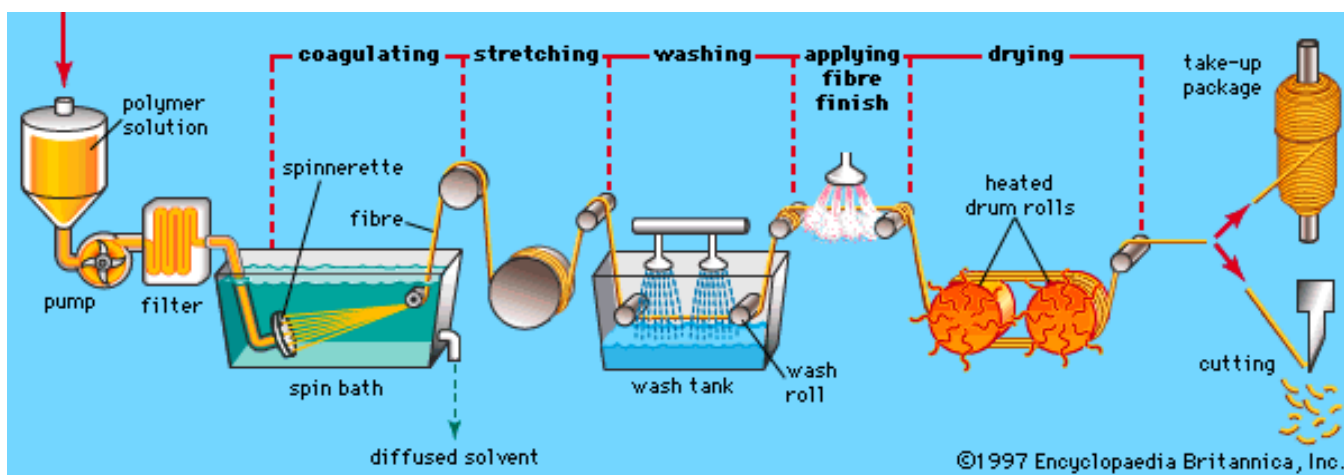


3) The cellulose xanthate is dissolved in a weak solution of caustic soda, resulting into a thick viscose solution that appears like honey in color and consistency. The viscose is aged, filtered and vacuum treated to remove air bubbles which cause the filament to break.



4) The viscose solution is then forced through a spinneret into sulfuric acid which coagulates the cellulose of the soluble cellulose xanthate to produce pure regenerated cellulose filaments.

Obtención de rayon a partir de la solución viscosa:



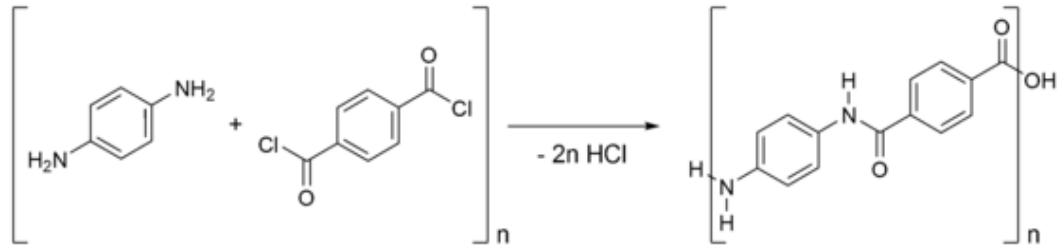
©1997 Encyclopaedia Britannica, Inc.

The basic method of producing rayon filament is similar to the natural [silk manufacturing process](#) followed by the silk worms, who transform the cellulose of mulberry trees into two fine filaments. A liquid substance of cellulose is forced through a metal cap or nozzle called spinneret. The spinneret is perforated with small holes through each of which, a filament is extruded. The extruded filament gets solidified by a liquid bath as it comes from the spinneret. The number of holes in the spinneret vary from 1 to 20,000 and filaments of equal size are produced simultaneously. Subsequently, these filaments are combined by twisting to make [rayon yarn](#) of required diameter.

c) Hilado Húmedo para la obtención de fibras de Kevlar

Ciertos polímeros no pueden fundirse, ya que se descomponen antes.
Ej.: poliamidas aromáticas de moléculas rígidas y regulares.

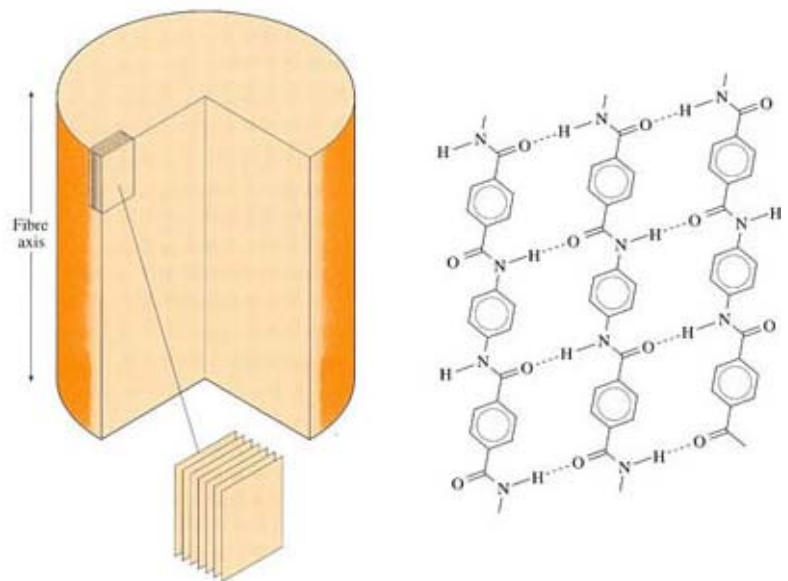
- Poli(parafenilén tereftalamida) o Kevlar™



1,4 fenilén diamina + cloruro de tereftaloílo $\rightarrow$ poli(parafenilén tereftalamida) + ClH

Las fibras de Kevlar son 5 veces más resistentes que alambres de acero del mismo peso.

Razón: se forman estructuras cristalinas planares unidas entre sí por puentes H.



Obtención de fibras por “dry jet wet spinning”. Etapas: a) disolución del polímero en ác. sulfúrico concentrado (se forma un **crystal líquido**), b) orientación molecular en fileras, y c) coagulación y lavado en agua con espaciado de aire.

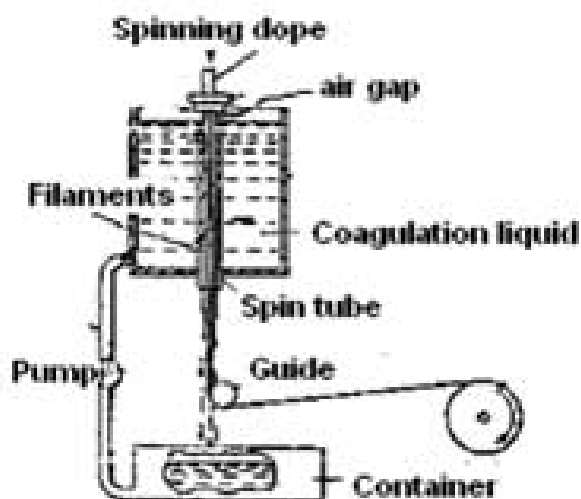


Figure 3: Dry jet wet spinning process.

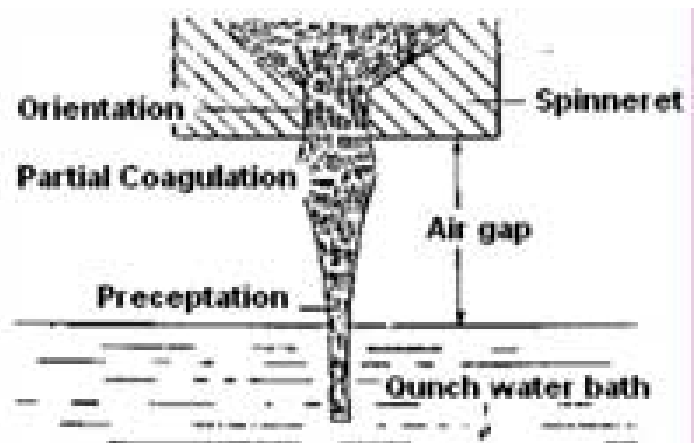
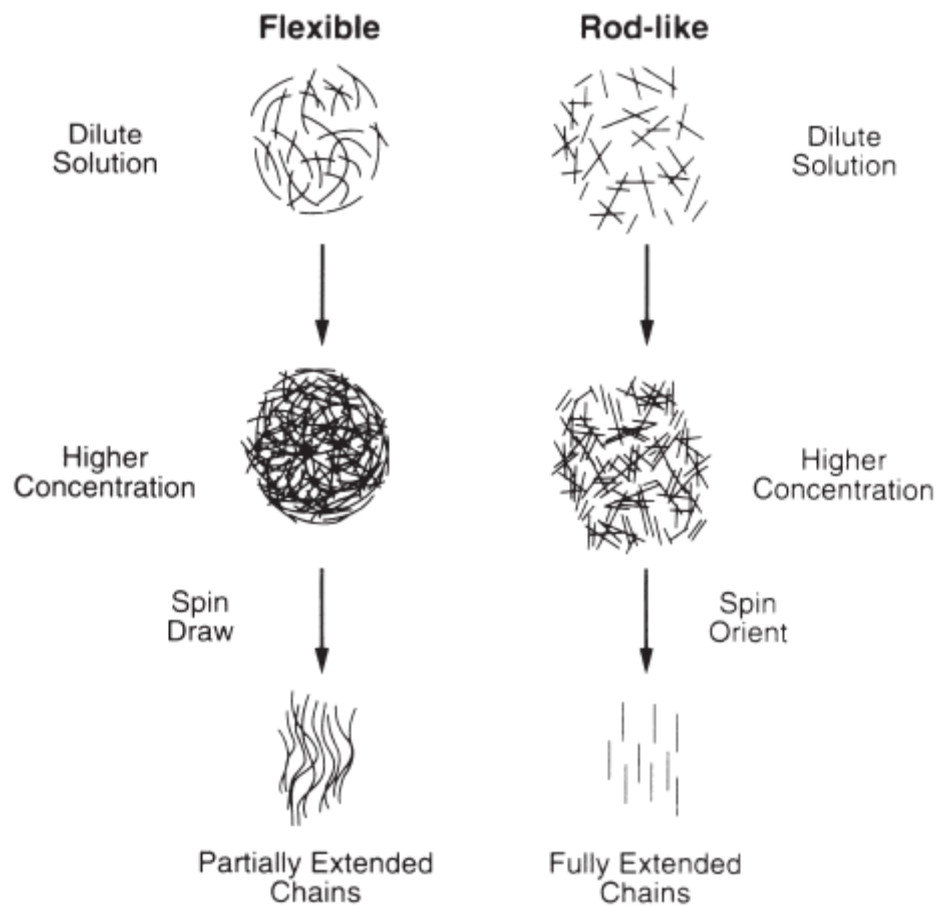


Figure 4: Molecular orientation during dry jet wet spinning.

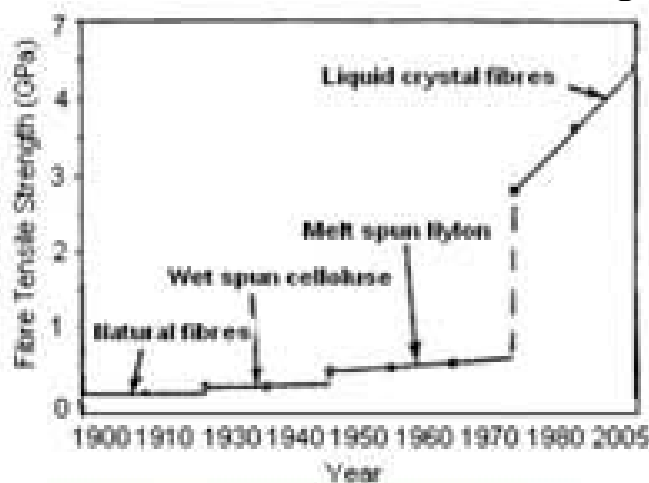
Video Spinning and Structure of Kevlar:
<http://www.youtube.com/watch?v=Z2cEt11rzZI>

Formación de fibras
 a partir de
 soluciones de
 moléculas flexibles y
 de moléculas rígidas.

La rigidez de la
 molécula de Kevlar
 + las grandes
 atracciones
 intermoleculares
 propician la
 obtención de
 microcristales
 grandes y regulares
 en la dirección de la
 fibra (a pesar de sus
 masas molares
 relativamente bajas).



Resistencia tensil de las distintas fibras, en orden cronológico:



d) Hilado en “gel” (o “Gel Spinning”) para obtención de fibras de PE de ultra-alta masa molar (UHMWPE)

High modulus polyethylene (HMPE) or **high-performance polyethylene (HPPE)**: thermoplastic of extremely long chains, with molecular weights between 2 and 6 million. Normal HDPE molecules have between 700 and 1,800 monomer units per molecule, whereas UHMWPE molecules tend to have 100,000 to 250,000 monomers each. UHMWPE fibers are widely used in ballistic protection, defense applications, and increasingly in medical devices.

Gel Spinning

A precisely-heated gel of UHMWPE is processed by an extruder through a spinneret. The extrudate is drawn through the air and then cooled in a water bath. The end-result is a fiber with a high degree of molecular orientation, and therefore exceptional tensile strength. Gel spinning depends on isolating individual chain molecules in the solvent so that intermolecular entanglements are minimal. Entanglements make chain orientation more difficult, and lower the strength of the final product.

When formed to fibers, the polymer chains can attain a parallel orientation greater than 95% and a level of crystallinity of up to 85%. In contrast, Kevlar derives its strength from strong bonding between relatively short molecules.

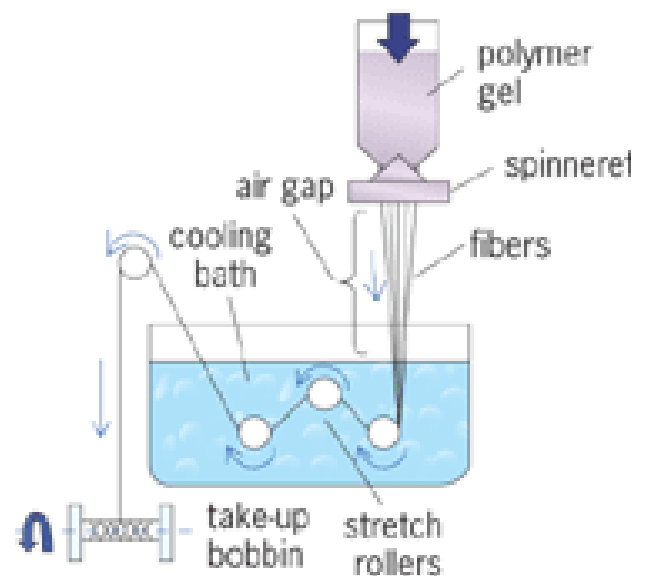


Table 1. Basic fiber properties of a Dyneema® SK75 yarn with 176 tex.

Tensile strength [GPa]	Modulus [GPa]	Density [kg/m ³]
3.4	110	975

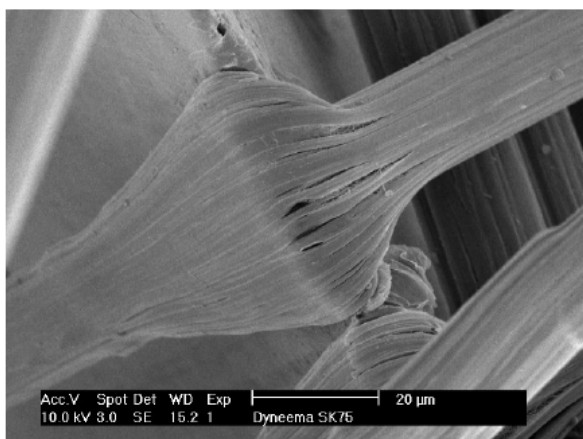
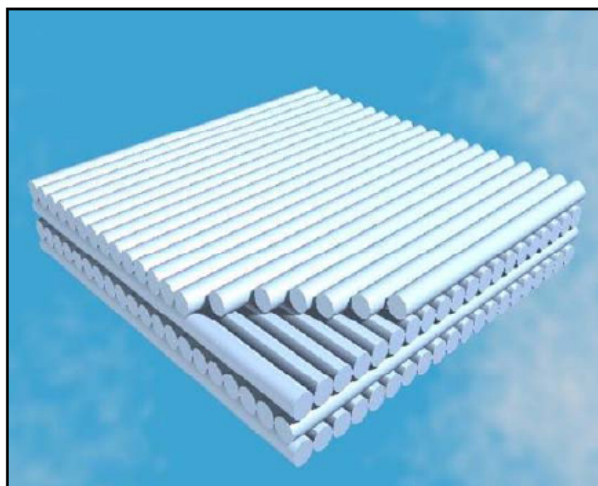


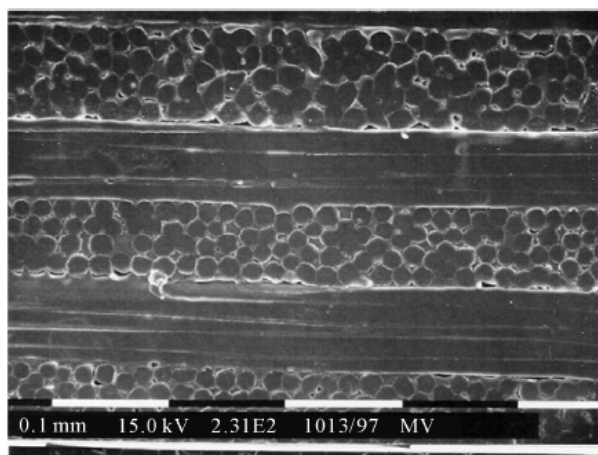
Figure 4. SEM picture of a Dyneema® filament stretched over the cutting edge of a razor blade.



Figure 7. Two helmet shells made by creep-forming of gel-spun UHMWPE fibers [14].



(a)



(b)

Figure 6. Illustration of fiber cross plies for armor, (a) Schematic picture of build up, (b) SEM micrograph of a cross section.

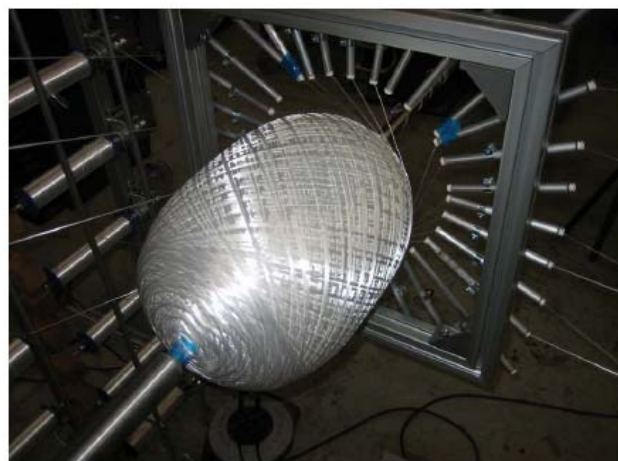


Figure 8. Filament winding with many yarns.



Figure 9. Preform with "fiber weld" at the cutting location.

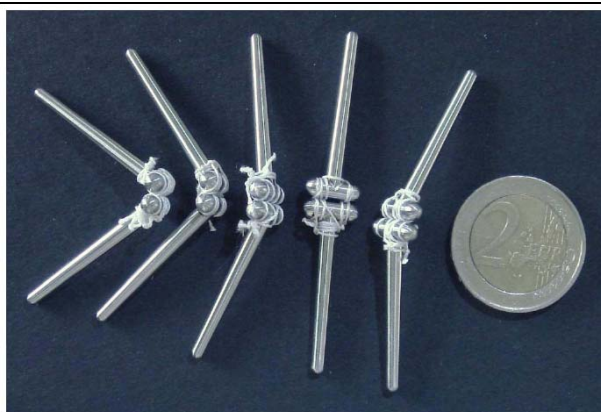


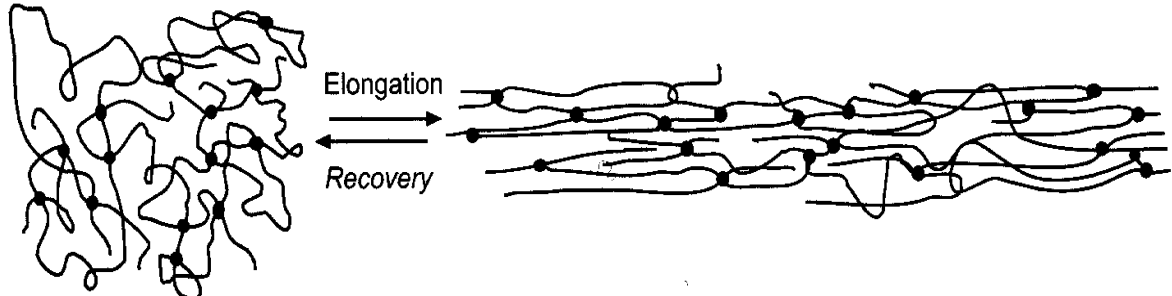
Figure 15. Set of fiber-hinges with one degree of freedom; rotation around one axis. The size as compared to a 2 Euro coin illustrates the possibility of design as a potential finger joint implant.



Fiber-hinge with rotational freedom in various directions, designed as a potential hip joint implant. The inside view shows 3 white cable pairs to the "equator" and one black cable to the "pole" of the cup.

III. Producción de Elastómeros (Gomas Vulcanizadas)

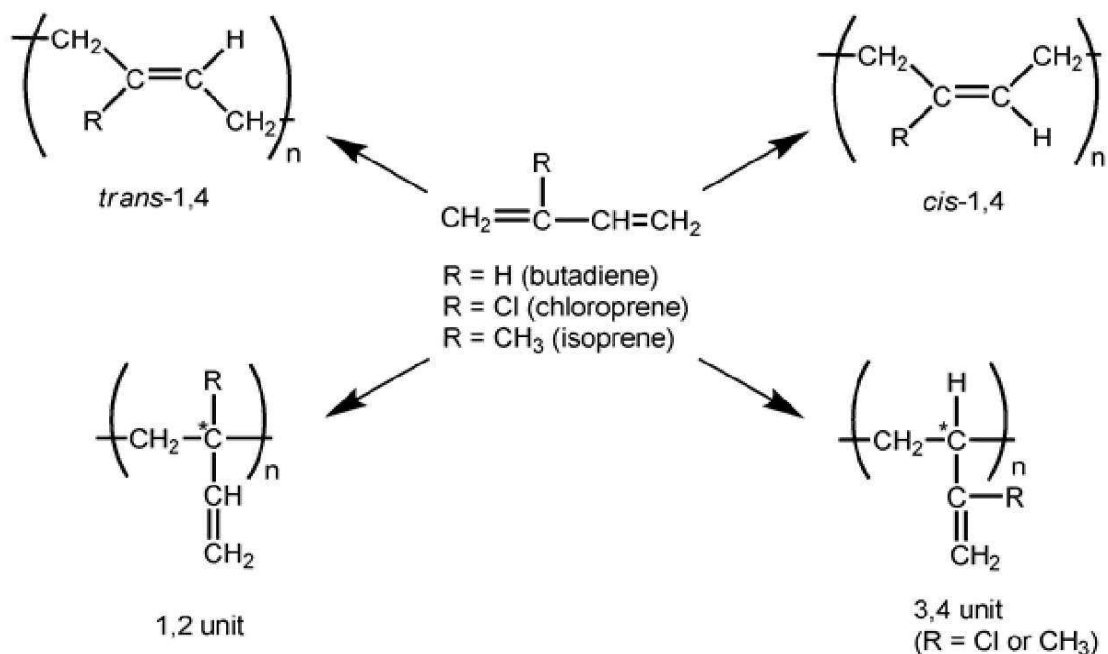
Los elastómeros son los únicos materiales conocidos que permiten grandes deformaciones (de hasta 1000%), con recuperación rápida y reversible de su forma.



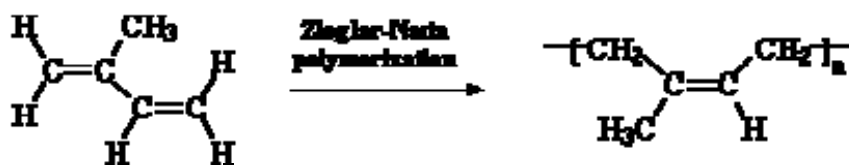
Para que una goma se convierta en un elastómero, deberá estar entrecruzada, curada o vulcanizada. Los puntos de entrecruzamiento evitan el deslizamiento molecular irreversible (como ocurre por ejemplo en una goma de mascar).

Primera Etapa: Síntesis de los Cauchos Base (o Prepolímeros) de M finita

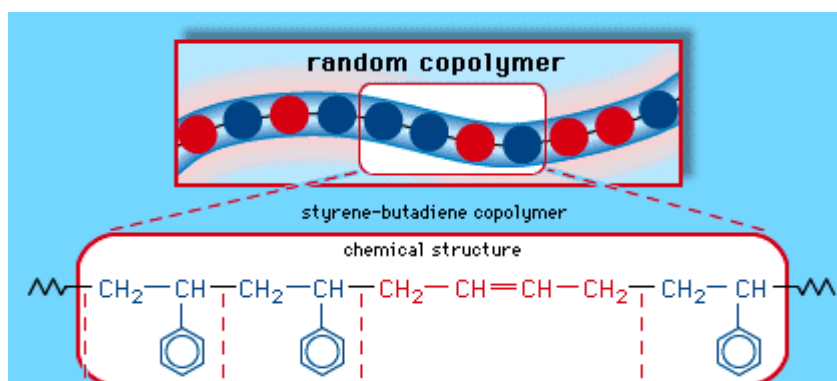
Polidienos y sus isómeros estructurales o geométricos



- Caucho Natural Sintético: es un PI 1,4 *cis* (95%) que se obtiene por polimerización Ziegler-Natta en reactores agitados:

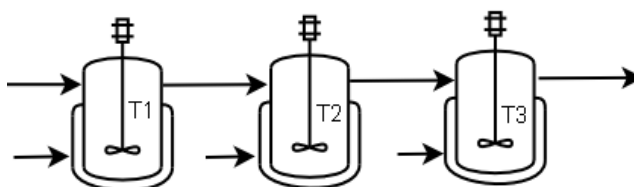


- Caucho SBR (“Styrene-Butadiene Rubber”): es un copolímero aleatorio de St-Bd:



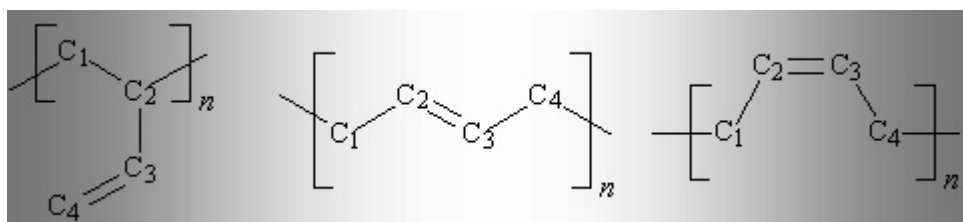
El SBR se obtiene mediante una copolimerización radicalaria y en emulsión de estireno y 1,4 butadieno, en trenes de hasta 11 reactores agitados continuos:

Emulsión
acuosa de
estireno y
butadieno +
iniciador



Latex de caucho SBR.
El latex debe coagularse
y secarse. Se obtiene
una goma blanca no
elastomérica.

Por copolimerización radicalaria en frío (5-10 °C) de 24% en masa estireno y 76% butadieno, se obtiene un caucho SBR de alto *trans*-PB:



1,2 (vinilo):
23%

1,4 *trans*:
69%

1,4 *cis*:
18%

Segunda Etapa: Vulcanización

Mediante el curado de la goma, se genera una única molécula de masa molar “infinita”. En un neumático, dicha molécula que contiene cargas como partículas de grafito, fibras, alambres, etc.

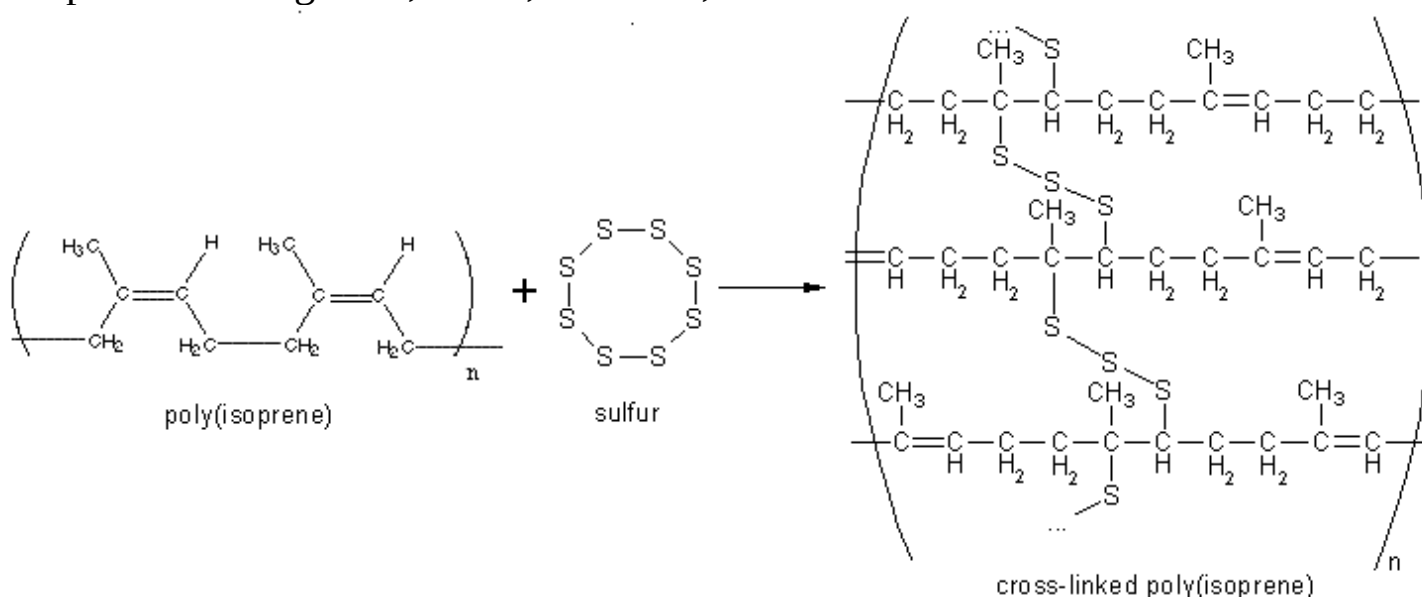


TABLE I Consumption of Synthetic Rubber (SR) and Natural Rubber (NR) Worldwide

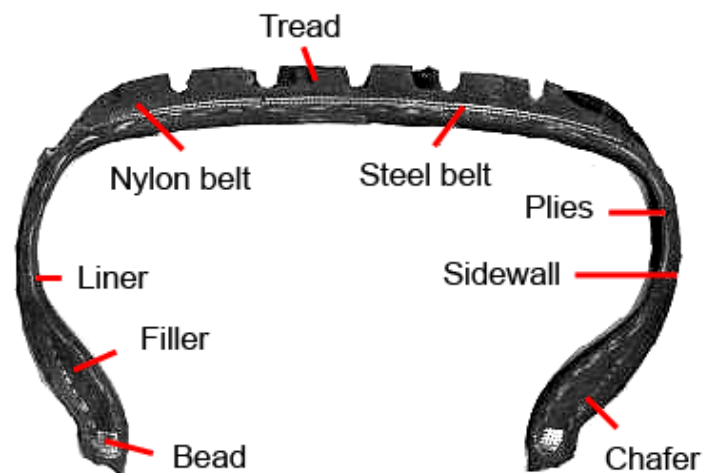
Year	SR	NR	Total (metric tons)
1900	—	50,000	50,000
1920	—	300,000	300,000
1940	100,000	1,100,000	1,200,000
1950	700,000	1,600,000	2,300,000
1960	1,700,000	2,100,000	3,800,000
1970	4,600,000	2,300,000	6,900,000
1980	8,600,000	3,200,000	11,800,000
1996	9,560,000	6,120,000	15,680,000
2000	10,976,000	7,070,000	18,046,000

TABLE II U.S. Consumption of Synthetic Rubber (1985)

Type	Metric tons	% Total
SBR	1,960,000	59
Polybutadiene	560,000	17
Polychloroprene	175,000	5
Nitrile	95,000	3
Butyl	190,000	6
EPDM	190,000	6
Polyisoprene	90,000	3
Others	40,000	1
Total	3,300,000	100

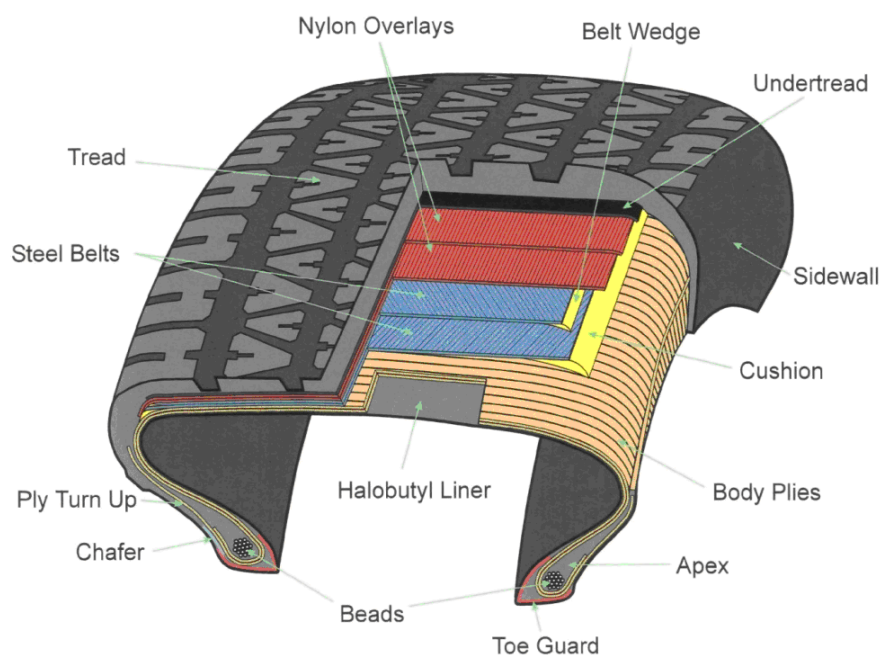
Producción de Neumáticos

Los neumáticos son materiales compuestos basados en cauchos naturales y sintéticos vulcanizados.



Componentes típicos de un neumático de 21 lbs de peso:

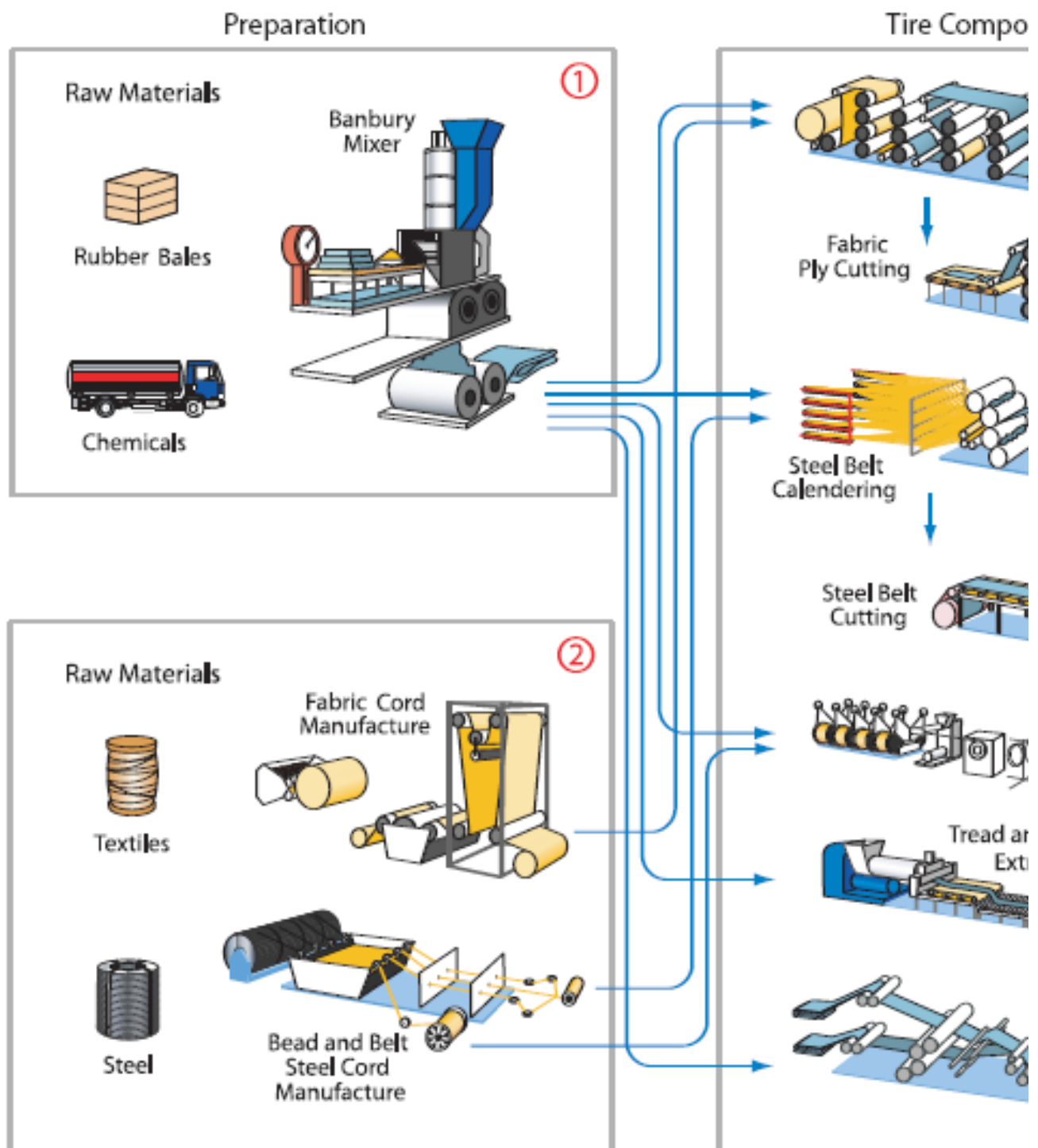
- 5 lbs de 30 tipos distintos de cauchos sintéticos.
- 4 lbs de 8 tipos distintos de cauchos naturales.
- 5 lbs de 8 tipos de negro de humo.
- 1 lb. de cuerdas de acero para mallas
- 1 lb. de fibras polyester y nylon
- 1 lb. alambre de acero para el zócalo
- 3 lbs of 40 compuestos químicos distintos, ceras, aceites, pigmentos, etc.



Video sobre fabricación de neumáticos (Michelin):
<http://www.youtube.com/watch?v=K474RYse9P8>

Producción de Neumáticos

Etapa 1) Formulación de las gomas base por calandrado de la miga (en equipo Banbury), con S, negro de humo, etc.



Etapa 2) Producción continua de los distintos componentes (cuerdas poliméricas, mallas de acero, talón del neumático (“tire bead”), extrudado del caucho para los laterales y el rodamiento y calandrado del caucho para revestimiento interior (“inner liner”).

Etapa 3) Armado y vulcanización del neumático en molde caliente a presión.

