

Pentru disciplinele

## **Bazele procesării materialelor polimerice & Plasturgie**

se propun următoarele subiecte de verificare a cunoștințelor;

### **1. Natura și structura materialelor polimerice**

Materialul polimeric (plastic) reprezintă un amestec de unul sau mai mulți polimeri cu aditivi, cu proprietăți particulare necesare fabricării de produse și utilizării acestora.

Pentru desemnarea acestor materiale se folosește de asemenea formularea "materiale macromoleculare", apelare justificată de microstructura acestora.

Un polimer este o substanță chimică macromoleculară rezultată în urma unei polimerizări.

Polimerii sunt substanțe macromoleculare organice de sinteză constituite din module (grupări chimice) de bază numite **monomeri** în care predomină elementele chimice C, H, O, (mai rar N, Cl, F, S). Elementele chimice constitutive formează un "aranjament" (aranjament monomeric, notat "[A]", cu un anumit număr de legături chimice disponibile) care se repetă de un mare număr de ori, "n", astfel încât formula polimerului poate fi exprimată prin notația " $\text{— [A]}_n \text{—}$ " (n = grad de polimerizare frecvent notat și "DP").

Din punct de vedere al comportării termo-mecanice se deosebesc următoarele grupe mari de polimerii: termoplaste, termorigide și elastomeri.

**Materialele termorigide** au la bază o rețea tridimensională de macromolecule. Această alcătuire nu permite decât mișcări pe porțiuni limitate a scheletului macromolecular. Structura poate să fie rigidă sau suplă. Aceste materiale, expuse la temperaturi înalte, nu se înmoaie și nu se topesc.

Cresterea exagerată a temperaturii duce la degradarea termică și distrugerea produsului. Aceste materiale nu pot fi reciclate.

Particularitățile procesării acestor materiale sunt:

- Componentele de bază care pot fi sub formă de lichid, paste sau granule se amestecă ;
- Se provoacă o reacție chimică ce necesită un inițiator și un catalizator ;
- Amorsarea reacției este produsă fie prin punerea în contact a componentelor, fie prin aport de energie (chimică sau calorică) ;
- Prelucrarea (de obicei prin matrițare) se poate executa înaintea sau în timpul amorsării reacției. Obiectul matrițat poate fi scos (cald sau rece) când reacția este considerată completă (90 la 100 %) ;
- Obiectul matrițat NU poate fi reciclat ;

**Materialele termoplastice** sunt formate din macromolecule liniare capabile să devină mobile între ele prin ridicarea temperaturii lor ( ex.; PE, PP, PS, PVC, PA, PMMA, ABS, SAN etc.). În figura 5.2 este schematizat procedeul prelucrării materialelor termoplastice caracterizat prin următoarele :

- Componentele de bază sunt granule, pudră sau pastă de material termoplastic cu eventuale materiale/corpuri de adaos (fibre, texturi) ;
- Un aport extern de energie prin încălzire și unul intern prin frecare plastifiază materialul ;
- Un sistem de răcire fixează forma produselor corespunzător formei matriței ;
- Materialul termoplast poate fi reciclat.

## **2. Calitati, avantaje si dezavantaje ale materialelor polimerice**

### **Calități și avantaje**

Pătrunderea polimerilor practic în toate domeniile de activitate se datorează unor calități și avantaje particulare în raport cu celelalte materiale. Acestea sunt următoarele:

- polimerii prezintă o mare varietate sortimentală și consecință a acesteia o mare diversitate a caracteristicilor mecanice și chimice. Materialele de sinteză posedă proprietăți ce nu coincid cu cele ale materialelor naturale, iar plasticitatea lor permite realizări altădată imposibile.
- materialele plastice se caracterizează prin facilitatea și diversitatea procedeelelor de prelucrare la cadențe de fabricare ridicate în raport cu materialele tradiționale. Materialele plastice permit obținerea în serii mari de fabricație a tot felul de obiecte rigide sau suple, mici sau mari, volumice sau cave, cu pereți groși sau subțiri, colorate sau chiar transparente. Astfel pentru fabricarea unei butelii de apă minerală din policlorură de vinil (PVC) sau polietilenă se obțin cadențe de 10.000 butelii / oră în raport cu 500 butelii /oră când acestea se realizează din sticlă.
- materialele plastice se caracterizează prin costul energetic redus al sintezei și transformării lor în produse.
- polimerii în majoritatea lor au densități reduse, în jurul valorii de 1, în comparație cu materialele tradiționale (7,8 pentru oțel, 2,7 pentru aluminiu și 2,54 pentru sticlă)
- aspectul și coloritul plăcut, rezistența la coroziune și inerția chimică sunt alte avantaje care, în ansamblu, determină deseori utilizarea preferențială a materialelor plastice pentru o gama larga de aplicatii.

### **Inconveniente materialelor plastice**

Utilizarea materialelor plastice nu este însoțită numai de avantaje. Ar fi greșit să credem că în ciuda dezvoltării accelerate a cererii și producției de produse din materiale plastice acestea ar putea substitui chiar și parțial produsele realizate din materialele tradiționale (oțel, ceramică, lemn), inconveniente fiind prezentate în cele ce urmează în ordinea importanței lor :

- materialele plastice, cu puține excepții , prezintă proprietăți de rezistență mecanică relativ modeste ceea ce exclude utilizarea lor pentru piese la care solicitările mecanice sunt importante.
- materialele plastice, contrar celor tradiționale, nu sunt auto sau biodegradabile. Persistența polimerilor este atribuită lungimii lanțurilor macromoleculare care rezistă foarte bine la acțiunea factorilor naturali de degradare (bacterii, enzime, climă etc).
- materialele plastice pot degaja produse toxice în timpul arderii lor. Ca și lemnul și hârtia, materialele plastice se aprind și ard relativ ușor. În mod special este periculoasă policlorura de vinil (PVC) care degaja în timpul arderii gaze toxice cum sunt clorul și fosgenul, iar poliuretanul degajă acid cianhidric.

### 3. Stări de agregare și temperaturi caracteristice

În principiu toate substanțele se pot regăsi sub trei stări fizice distincte ; gazoasă, lichidă și solidă. Starea fizică a unei substanțe la o anumită temperatură și sub o anumită presiune rezultată din echilibrul dintre energia termică și energia de coeziune. Energia de coeziune reprezintă energia ce ar trebui furnizată atomilor sau moleculelor unei substanțe ce se găsește la temperatura de zero absolut pentru ca ea să treacă din stare solidă în stare gazoasă. Această energie este determinată de natura legăturilor, fiind ridicată în cazul legăturilor tari (ionice, covalente, sau metalice) și mai redusă în cazul legăturilor slabe (forțe Van der Waals, interacțiuni bipolare). În cazul polimereilor energia de disociere este inferioară valorii energiei de coeziune motiv pentru care compușii macromoleculari există numai în stările de agregare condensate : solidă respectiv lichidă.

La compușii macromoleculari în afara stărilor de agregare și de fază se definește și conceptul de "stare fizică". Polimerii amorfi se prezintă în trei stări fizice: vâscoelastică, înalt elastică și vitroasă (sticloasă). Acestea se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăți din modificarea cărora se determină temperaturile de transformare dintr-o stare în alta (figurile 2.8 și 2.9), cât și dependentă lor de structura și proprietățile polimerului.

Deși delimitarea acestor stări nu este neta și este particularizată de poziția relativă a valorilor de temperatură  $T_{\text{ambient}}$ ,  $T_v$ ,  $T_c$ ,  $T_t$ .

Temperaturile caracteristice ale polimerilor sunt: temperatura de fragilizare  $T_b$  ( $T_g$ ), temperatura de vitrifiere  $T_v$ , temperatura de curgere  $T_c$ , temperatura de topire  $T_t$ , temperatura de degradare termică  $T_d$ . Valoarea temperaturii la care este adus materialul polimeric este definitorie pentru starea de agregare, comportamentul și proprietățile materialului.

Temperatura de fragilizare  $T_b$  (sau  $T_g$ , valoare pozitivă sau negativă) este temperatura minimă până la care materialul nu este casant în condiții de solicitare mecanică.

Temperatura de vitrifiere  $T_v$  reprezintă temperatura până la care se menține starea sticloasă caracterizată de deformări elastice foarte mici.

Temperatura de curgere  $T_c$  reprezintă temperatura până la care se menține starea înalt-elastică. Peste această valoare comportamentul materialului devine vâsco-elastic și apoi vâscos pe măsura ce temperatura crește.

Temperatura de topire  $T_t$  este caracteristică polimerilor cristalini și marchează trecerea de la starea cristalină solidă la starea lichidă. Temperatura de degradare termică  $T_d$  este temperatura la care începe descompunerea polimerului sub influența căldurii. Cu cât gradul de polimerizare este mai mare, cu atât stabilitatea termică este mai mică. (paradox : lant lung => proprietati mecanice bune dar stabilitate termica mica)

Prelucrarea materialelor plastice este dependentă de starea lor fizică, astfel încât un anumit procedeu de prelucrare poate fi aplicat numai într-un anumit interval de temperatură., figura 2.11.

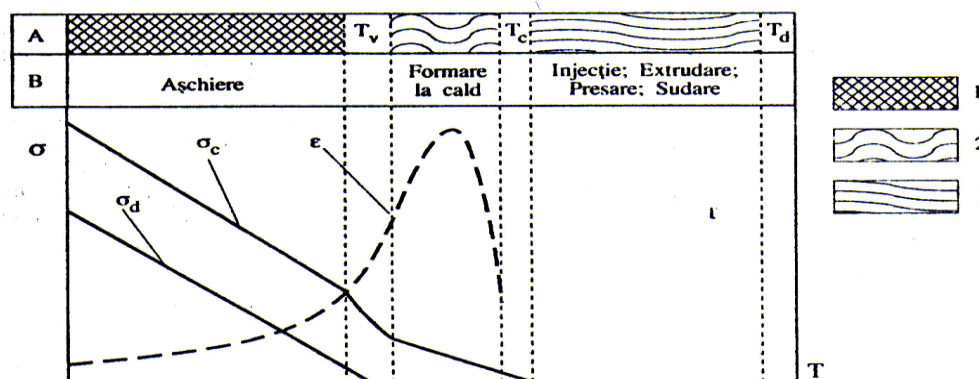


Fig 2.11 Temperaturi caracteristice stărilor fizice ale unui polimer

A - dependența stării fizice a unui polimer amorf de temperatură; B - procedee de prelucrare

1 - faza solidă, sticloasă; 2 - faza termoeastică (înalt-elastică); 3 - faza termoplastică

#### 4. Structura amorfă și semicristalină a materialelor polimerice

Pentru caracterizarea proprietăților compușilor macromoleculari starea de agregare este neconcludentă și de aceea se definește starea de fază care reprezintă o porțiune dintr-un sistem, omogenă din punct de vedere al compoziției chimice și proprietăților, separată de restul sistemului prin suprafețe nete. Se deosebesc două stări de fază ale polimerilor: **cristalină** și **amorfă**, figura 2.7.

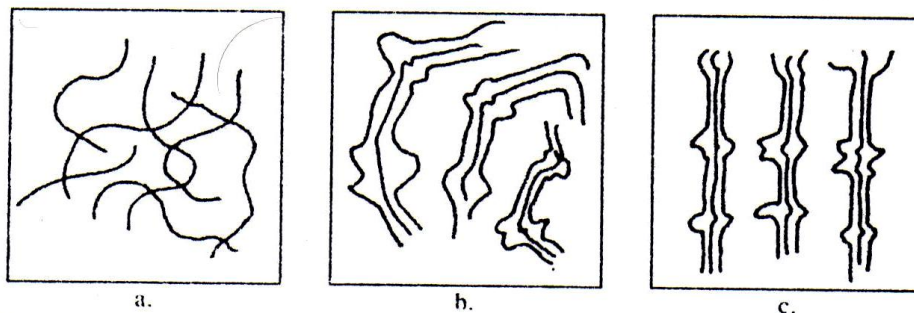


Fig. 1.1 Reprezentarea schematică de împachetare a catenelor unui compus macromolecular:  
a - structură amorfă; b - structură cu cristalite neorientate; c - structură cu cristalite orientate.

**Structura cristalină** se caracterizează prin aranjarea pachetelor de macro-molecule flexibile în forme regulate formând rețele spațiale. Pachetul care cristalizează posedă limite de separație și tensiune superficială, însușiri caracteristice substanțelor cristaline. Materialele polimerice cristaline nu sunt transparente dar prezintă proprietăți mecanice mai bune.

**Structura amorfă** este opusul fazei cristaline implicând elemente structurale neordonate și fără simetrie. Materialele polimerice amorse sunt cristaline dar proprietățile mecanice sunt modeste.

Polimerii amorfi sunt caracterizați de temperatura de vitrifiere  $T_v$ , iar polimerii semicristalini se caracterizează atât prin temperatură de topire,  $T_t$ , cât și prin temperatură de vitrifiere,  $T_v$ . Polimerii numiți „cristalini” sunt de fapt semicristalini cu grad de cristalinitate cuprins între 90 ÷ 99%. Nu există polimer cristalin 100%.

#### 5. Aditivii materialelor polimerice

Materialele auxiliare sau aditivii, sunt substanțe adăugate în cantități mai mici unui polimer; acționează asupra proprietăților fizice, chimice, electrice ale produsului sau asupra proprietăților reologice reclamate de procedeul de formare.

Materialele auxiliare adăugate polimerilor termoplastici sunt:

- *Plastifianți*, cu rolul diminuării rigidității materialelor plastice;
- *Stabilizatori*, cu rolul de a întârzia și/sau inhiba degradarea structurii polimerului în fabricare și apoi în exploatare;
- *Coloranți și pigmenți*, substanțe care se adaugă la un material pentru a obține o anumită culoare a produsului;
- *Ignifuganți*, cu rolul de a face combustia materialelor plastice mai dificilă;
- *Lubrifianți*, cu rolul reducerii coeficientului de frecare;
- *Antistatici*, cu scopul reducerii acumulării sarcinilor electrostatice superficiale;
- *Întăritori*, pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și a rigidității materialului plastic care servește ca matrice (fibre, bile, grafit);
- *Germinativi*, pentru facilitarea și accelerarea cristalizării în polimerii semicristalini
- *Antișoc*, pentru ameliorarea rezistenței la șoc și obținerea stării cauciucate;

## 6. Vascoelasticitatea materialelor polimerice

Materialele plastice, în special cele termoplastice, prezintă un comportament vîscoelastic, adică proprietatea specifică corpurilor vîscoase de a înmagazina energia de deformare și la care aplicarea unei tensiuni va provoca o deformare tinzând la un echilibru în timp.

La compușii macromoleculari în afara stărilor de agregare și de fază se definește și conceptul de "stare fizică". Polimerii amorfii se prezintă în trei stări fizice: vîscoelastică, înalt elastică și vitroasă (sticloasă). Acestea se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăți din modificarea cărora se determină temperaturile de transformare dintr-o stare în alta, cât și dependenta lor de structura și proprietățile polimerului. Cele trei stări ale polimerului amorf pot fi urmărite pe diagrama deformație specifică - temperatură, figura 2.8.

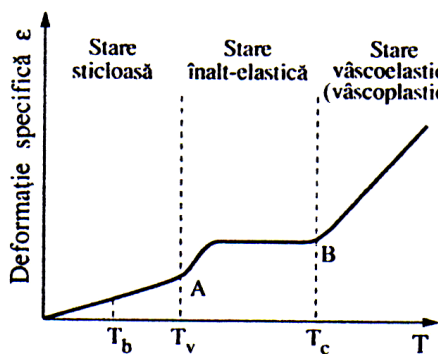


Fig. 2.8 Diagrama de stare termodinamica

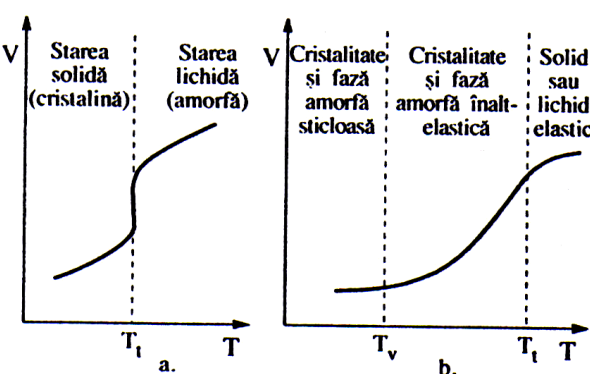


Fig. 2.9 Dependenta de temperatura a volumului specific al unui polimer  
a - cristalin; b - semicristalin

Starea sticloasă este caracterizată de deformații elastice foarte mici care cresc liniar cu temperatura respectând legea lui Hook și se explică prin preponderența însemnată a forțelor inter-și intramoleculare asupra energiei de agitație termică. Această stare se menține până la temperatura de vitrifiere  $T_v$ . Temperatura de vitrifiere scade cu micșorarea masei moleculare.

Mobilizarea sau flexibilizarea macromoleculei de polimer, pentru anumite valori de temperatura, confera acestor materiale o proprietate aparte: **elasticitatea de tip cauciuc sau elasticitatea înaltă** (stare î.e.).

La temperatura ambianta aceasta "stare î.e.", caracterizată de deformare elastică reversibilă până la 10%, este caracteristică numai elastomerilor.

Celelalte categorii de compuși macromoleculari sunt capabile a se comporta astfel doar la temperaturi superioare valorii  $T_v$ , temperatură de la care devine posibilă rotația segmentelor de lanț macromolecular. Acestea devin mobile (tranziții de ordin I, II sau III, figura 2.6) și pot ocupa, în spațiu, alte poziții de energie minimă ca răspuns la o solicitare externă

Starea vîscoelastică începe în cazul polimerilor amorfii la temperatura de curgere  $T_c$ . Acest domeniu se caracterizează printr-o mișcare termică intensă a segmentelor de lanț și a macromoleculelor în întregime. Temperatura de curgere marchează apariția, alături de deformația elastică reversibilă, a deformației ireversibile.

## 7. Injectarea materialelor polimerice

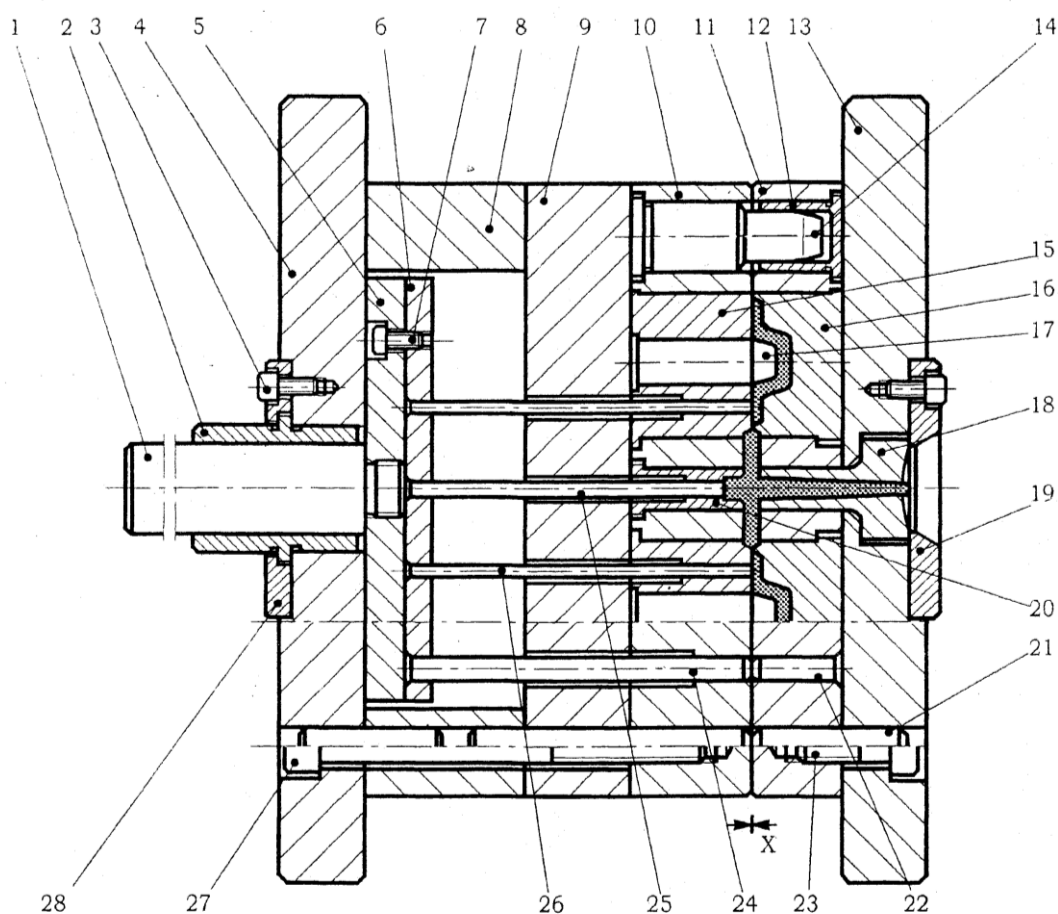
Ca procedeu de punere în formă a materialelor polimerice, injectarea presupune transferarea topiturii de material din cilindrul de plastifiere al unei mașini specializate în cavități închise, denumite cuiburi, formate (delimitate de suprafețele elementelor active (poansoane si cavitati in placile matritei. Aici, prin răcire liberă sau forțată, topitura trece în stare solidă, forma geometrică a reperului rezultat fiind copia cavității cuibului.

In fiecare cuib al matritei se regasesc urmatoarele elemente active :

- cel puțin o cavitate (în placa de formare sau în pastila cuibului), pentru fiecare suprafața exterioară a piesei de injectat
- cel puțin un poanson, pentru fiecare dintre suprafețele interioare a piesei de injectat

Toate matritele de injectie se monteaza pe platourile masinii de injectie, fiind constituite din doua parti:

- partea fixa, semimatruta cu duza matritei ce va fi pozitionata inspre duza masinii de injectat;
- partea mobila, semimatruta din partea aruncarii piesei (a extractiei).



### Matrita de injectare multicuib, injectare punctiform laterala, cu canale de distributie

- 1 - tija de aruncare; 2 - bucsa de conducere; 3 - surub; 4 - placa de prindere; 5 - placa aruncatoare;  
6 - placa portaruncatoare; 7 - surub; 8 - placa distantiera; 9 - placa suport; 10, 11 - placa de formare;  
12 - bucsa de ghidare; 13 - placa de prindere; 14 - coloana de ghidare; 15, 16 – pastila cuibului;  
17 - poanson; 18 - duza matritei; 19 - inel de centrare; 20 - bucsa centrala; 21 - stift; 22 - stift tampon;  
23 - surub; 24 - stift readucator; 25 - aruncator central; 26 - aruncator; 27 - surub; 28 - inel de centrare.

Descrieti traseul prin care topitura de material polimeric este transferat pana in cuibul ce formeaza piesa de injectat.



## 8. Extrudarea materialelor polimerice

Extrudarea este un procedeu de transformare continuă realizat în urma trecerii forțate a materialului plastifiat prin spații tehnologice anume create în filiera de extrudare.

Produsele realizate pot fi de lungime mare și de secțiune constantă, cu profil asemănător secțiunii libere de curgere din filiera.

Prin adaptarea unui echipament tehnologic adecvat se obține o gamă largă de produse. Cele mai importante sunt :

- Profile pline sau tubulare, rigide sau suple, calibrate sau necalibrate ce se pot prezenta rulate sau tăiate la dimensiuni prestabilite; Profilele realizate pot fi și multicolore, compozite sau expandate;
- Plăci sau folii continue compuse dintr-unul sau mai multe straturi suprapuse (coextrudare);
- Pelicule și tuburi cu pereți subțiri prin extrudare - gonflare ;
- Îvelișul din material termoplastic (izolator) al firelor, cablurilor sau al profilelor din materiale diferite;
- Fibre sintetice sau granule plastificate și colorate, din material virgin sau reciclat, destinate utilizării prin injectare sau extrudare;

Extrudarea se face pe mașini specializate numite mașini de extrudat a căror alcătuire este în mare parte asemănătoare unităților de injectare a mașinilor de injectat.

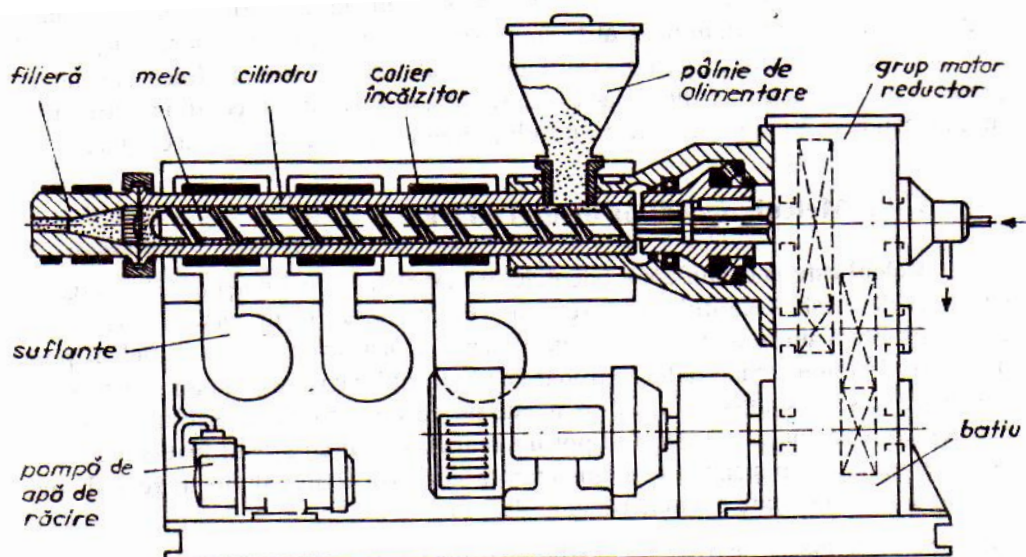


Fig. 5.45 Schema simplificată a unei mașini de extrudat cu un singur melc

La extrudarea profilelor tubulare se constată frecvent apariția defectelor de extrudare manifestate prin ridarea sau chiar fisurarea suprafeței interioare a produsului și/sau inducerea unor tensiuni interioare care determină apoi deformarea prin curbare a profilului extrudat. Aceste defecte sunt cauzate de

- distribuția neuniformă de temperatură în secțiunea transversală de curgere,
- diferențe importante între comportamentul reologic al topiturii în vecinătatea celor doi pereți, interior și exterior, ai secțiunii de curgere.

### Bibliografie:

Iclanzan T. – Tehnologia prelucrării materialelor plastice și compozite, Ed. POLITEHNICA, Timisoara, 2006