

CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR CARACTERISTICI FIZICE ALE POLIMERILOR, UTILIZABILI ÎN ARTICOLE SPORTIVE DE PERFORMANȚĂ, PRIN METODE TERMICE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Gheorghe Radu Emil Mărieș

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. IONEL MANOVICIU
prof.univ.dr.ing. GHEORGHE HUBCA
prof.univ.dr.ing. NICOLAE DOCA
conf.univ.dr.ing. GEZA BANDUR

Ziua sustinerii tezei: 04.05.2007

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
BIBLIOTECĂ CENTRALĂ	
Nr. volum	652. 089
Dulap	Lit.

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Inginerie Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Prezenta lucrare este rezultatul activității prestate în perioada stagiului ca doctorand la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului Timișoara.

În realizarea articolelor sportive de performanță sunt utilizate o serie de materiale din grupa tehnopolimerilor și a compozitelor cu matrice organică datorită proprietăților remarcabile pe care acestea le prezintă.

Prezenta lucrare își propune studierea modificărilor ce pot interveni în unele caracteristici fizice ale polimerilor, actualmente utilizați în articole sportive de înaltă performanță, în funcție de parametrii de prelucrare, în special de temperatură.

În vederea realizării acestui studiu s-au ales cinci tehnopolimeri reprezentativi pentru domeniul articolelor sportive de înaltă performanță: polioximetilen, poliamida 6.6, policarbonat, poliuretan termoplastice și polipropilena.

Pentru realizarea actualei lucrări doresc să aduc alese mulțumiri conducătorului științific, domnului prof. univ. dr. ing. Ionel MANOVICIU pentru sprijinul și îndrumarea acordată pe întreaga perioadă de elaborare a tezei.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei prof. univ. dr. ing. Lucian RUSNAC decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara și domnii, prof.univ.dr.ing. Gheorghe HUBCA de la Universitatea Politehnică din București, prof. univ. dr. ing. Nicolae DOCA de la Universitatea de Vest din Timișoara și conf. univ. dr. ing. Geza BANDUR de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei, pentru observațiile făcute și pentru timpul acordat lucrării.

Nu în ultimul rând, doresc să-i mulțumesc doamnei prof. univ. dr. ing. Virginia MANOVICIU de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara pentru tot sprijinul acordat pe parcursul elaborării acestei teze.

Timișoara, aprilie 2007

Gheorghe Radu Emil Mărieș

Mărieș, Gheorghe Radu Emil

Contribuții la studiul unor caracteristici fizice ale polimerilor, utilizabili în articole sportive de performanță, prin metode termice

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 4, Editura Politehnica, 2007, 128 pagini, 96 figuri, 32 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-453-6

Cuvinte cheie:

articole sportive de înaltă performanță, polioximetilen, poliamida 6.6, policarbonat, poliuretan termoplast, polipropilena

Rezumat:

Teza cuprinde două părți principale:

Partea I, în care sunt prezentate domeniile articolelor sportive, considerații teoretice generale cu privire la proprietățile polimerilor utilizabili în obținerea articolelor sportive de performanță și caracterizarea polimerilor prin metode termice.

Partea a II a, respectiv contribuții experimentale, s-a desfășurat în două etape distincte.

Prima etapă a studiului a presupus prelucrarea prin injecție a tehnopolimerilor cu variația controlată a temperaturii, păstrând constantele celelalte parametri care influențează ciclul de injecție. Pentru determinarea temperaturii reale de injecție s-a conceput și realizat un dispozitiv original ce constă dintr-o termocuplă amplasată în duza cilindrului de injecție și ce măsoară temperatura topiturii în mijlocul jetului de material injectat. Etapa a doua a constat în efectuarea analizelor termice adecvate pentru stabilirea efectului variației temperaturii de injecție asupra principalelor caracteristici fizice ale polimerilor cercetați.

Determinarea intervalului termic ideal de injectare, respectiv a picului de presiune corespunzător acestui interval, face posibilă obținerea de piese corespunzătoare calitativ, ce prezintă o bună stabilitate dimensională și cărora nu le sunt afectate semnificativ proprietățile fizice și totodată se realizează importante economii de energie, se reduce timpul de reglaj al utilajului iar uzura mașinii este mai mică.

Din datele DMA, referitoare la modulul de înmagazinare (măsură a elasticității) funcție de temperatură și frecvență s-au obținut informații valoroase privind corelarea structură-performanță a polimerilor utilizabili în articole sportive.

Cuprins

Introducere.....	9
<i>A. Date de literatură.....</i>	<i>11</i>
Cap.1 Polimeri utilizabili în obținerea articolelor sportive de înaltă performanță.....	11
1.1 Polimeri.....	11
1.2 Articole sportive de înaltă performanță.....	11
1.3 Principalele proprietăți ale polimerilor utilizați în articole sportive de înaltă performanță.....	21
1.3.1 Proprietățile polioximetilenilor.....	21
1.3.1.1 Stabilitatea dimensională.....	21
1.3.1.2 Proprietățile mecanice.....	23
1.3.2 Proprietățile poliamidelor.....	30
1.3.2.1 Stabilitatea dimensională a poliamidelor nearmate.....	30
1.3.2.2 Proprietățile mecanice ale poliamidelor nearmate.....	32
1.3.2.3 Proprietățile mecanice ale poliamidelor armate (ranforsate).....	35
1.3.3 Proprietățile policarbonaților.....	38
1.3.4 Proprietățile poliuretanilor termoplastici.....	41
1.3.5 Proprietățile polipropilenei.....	46
1.3.5.1 Proprietățile fizice.....	46
1.3.5.2 Proprietățile mecanice.....	47
Cap.2 Caracterizarea polimerilor prin metode termice. Considerații generale.....	50
2.1 Metode de analiză termică.....	50
2.1.1 Analiza termică gravimetrică.....	51
2.1.2 Analiza termică diferențială (DTA) și DSC.....	52
2.1.3 Principiul analizei mecanice dinamice (DMA).....	53
2.2 Aplicații ale analizei termice.....	58
2.2.1 Informații obținute prin tehnicile DTA, DSC și DMA.....	58
2.2.2 Aplicații ale termogravimetriei.....	59

2.2.3 Aplicații ale tehnicilor cuplate (simultane sau combinate) în cazul investigării degradării polimerilor și materialelor composite.....	59
<i>B. Contribuții experimentale.....</i>	<i>61</i>
Scopul lucrării.....	61
Cap.3 Materiale folosite.....	62
3.1 Tenac 2013A.....	62
3.1.1 Firmă producătoare.....	62
3.1.2 Proprietățile specifice.....	62
3.2 TECHNYL A 221 (Dry).....	63
3.2.1 Firmă producătoare.....	63
3.2.2 Proprietățile specifice.....	63
3.3 Xantar 18 UR.....	64
3.3.1 Firmă producătoare.....	64
3.3.2 Proprietățile specifice.....	64
3.4 Desmopan KA 8377.....	65
3.4.1 Firmă producătoare.....	65
3.4.2 Proprietățile specifice.....	65
3.5 Homopolymer Resin 100 - GBO6.....	65
3.5.1 Firmă producătoare.....	65
3.5.2 Proprietățile specifice.....	65
Cap.4 Modul de lucru.....	66
4.1 Utilajul folosit.....	66
4.2 Condițiile de injecție.....	67
4.2.1 Fișa de reglaj a polioximetilenului de tip Tenac 2013A.....	68
4.2.2 Fișa de reglaj a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A221 (Dry).....	69
4.2.3 Fișa de reglaj a policarbonatului de tip Xantar 18 UR.....	70
4.2.4 Fișa de reglaj a poliuretanului termoplastic de tip Desmopan KA 8377.....	71
4.2.5 Fișa de reglaj a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100 – GBO6.....	72
Cap.5 Rezultate și discuții.....	73
5.1 Polioximetilen – Tenac 2013A.....	73

5.1.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție.....	73
5.1.1.1 Influența temperaturii reale de injecție (T_{ri}) asupra pic-ului de presiune, la polioximetilenul de tip Tenac 2013A.....	73
5.1.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din polioximetilen de tip Tenac 2013A.....	74
5.1.2 Analize termice.....	75
5.1.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a polioximetilenului de tip Tenac 2013A.....	75
5.1.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a polioximetilenului de tip Tenac 2013A.....	78
5.1.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a polioximetilenului de tip Tenac 2013A.....	81
5.2 Poliamida 6.6 – TECHNYL A221 (Dry).....	82
5.2.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție.....	82
5.2.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la poliamida 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).....	82
5.2.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din poliamidă 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).....	83
5.2.2 Analize termice.....	85
5.2.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).....	85
5.2.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).....	87
5.2.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).....	90
5.3 Policarbonat – Xantar 18 UR.....	92
5.3.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție.....	92
5.3.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la policarbonatul de tip Xantar 18 UR.....	92
5.3.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din policarbonat de tip Xantar 18 UR.....	93
5.3.2 Analize termice.....	95

5.3.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a policarbonatului de tip Xantar 18 UR.....	95
5.3.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a policarbonatului de tip Xantar 18 UR ...	96
5.3.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a policarbonatului de tip Xantar 18 UR	100
5.4 Poliuretan termoplastice – Desmopan KA 8377.....	102
5.4.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție	102
5.4.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la poliuretanul termoplastice de tip Desmopan KA 8377	102
5.4.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din poliuretan termoplastice de tip Desmopan KA 8377	103
5.4.2 Analize termice	104
5.4.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a poliuretanului termoplastice de tip Desmopan KA 8377	104
5.4.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a poliuretanului termoplastice de tip Desmopan KA 8377	106
5.4.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a poliuretanului termoplastice de tip Desmopan KA 8377	108
5.5 Polipropilena – Homopolymer Resin 100-GBO6	110
5.5.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție	110
5.5.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la polipropilena de tip Homopolymer Resin 100-GBO6	110
5.5.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100-GBO6.....	111
5.5.2 Analize termice	113
5.5.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GBO6	113
5.5.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GBO6	114
5.5.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GBO6.....	116
Cap.6. Concluzii	118
Cap.7. Concluzii generale	121
Bibliografie	123

Introducere

Începând cu anii `80, industria articolelor sportive de înaltă performanță a cunoscut o dezvoltare fără precedent. În realizarea lor sunt utilizate o serie de materiale din grupa tehnopolimerilor și a compozitelor cu matrice organică datorită proprietăților remarcabile pe care acestea le prezintă [1].

În proiectarea și fabricarea echipamentelor sportive de înaltă performanță, materialelor le sunt impuse o serie de condiții severe, ce trebuie să îndeplinite [2], cum ar fi:

- a) comportare bună în diferite condiții existente în mediul înconjurător: temperaturi extreme (scăzute, ridicate), ploaie, zăpadă, radiații ultraviolete, etc.;
- b) durabilitate;
- c) un timp scurt între proiectare și execuție;
- d) asigurarea securității consumatorului;
- e) satisfacerea consumatorului din punctul de vedere al esteticii produsului care să ducă la plăcerea de a-l utiliza;
- f) adaptarea la diferite domenii sportive și pentru diferite grupe de vârstă ale consumatorului;
- g) posibilitatea inovațiilor permanente.

Echipamentul de schi alpin, snowboard, patine cu rotile, ciclism, atletism, dar și orice alt echipament de sport este proiectat de oameni pentru oameni, și trebuie să asigure atât securitatea consumatorului cât și performanțe excelente pentru profesioniști și pentru amatori.

Tendința în sport, începând cu anii `90, a constat în a permite accesul ușor a oricărei persoane să facă sport. Acum, în anii 2000, cuvântul de ordine este performanță, calitate, distracție, libertate, plăcere și confort.

Realizarea acestor deziderate presupune, pe de o parte, alegerea corectă a materialelor și, pe de altă parte, stabilirea unor condiții de prelucrare care să afecteze cât mai puțin calitățile intrinseci ale acestora.

Prezenta lucrare își propune studierea modificărilor ce pot interveni în unele caracteristici fizice ale polimerilor, actualmente utilizați în articole sportive de înaltă performanță, în funcție de parametrii de prelucrare, în special de temperatură.

A. DATE DE LITERATURĂ

Cap.1. Polimeri utilizabili în obținerea articolelor sportive de înaltă performanță

1.1 Polimeri

În fabricarea articolelor sportive de performanță, cel mai des sunt utilizați următorii tehnopolimeri [63]:

- polioximetilenii (POM),
- poliamidele (PA),
- poliuretanii termoplastici (TPU),
- policarbonații (PC),
- polipropilena (PP),
- polibutilentereftalatul (PBT).

1.2 Articole sportive de înaltă performanță

Patine

În domeniul patinelor, tehnopolimerii utilizați trebuie să prezinte rigiditate, duritate, elasticitate și rezistență la uzură [3,4,5,6,10,11].

În consecință, pentru:

a) Patine de viteză pe rotile (fig.1.1,a)

- levier de arcuire elastică – POM/TPU
- inserții de rigidizare a ghetei - PP
- cataramă și capse – POM/PA/PC
- colier – POM/TPU/PA
- butuc roată – PBT/PA
- cadru de fixare al rolelor – PA
- rolă – TPU/PA

b) Patine de gheață (fig.1.1,b)

- corp exterior gheață – PP/ TPU
- cataramă și capse – POM/PA/PC
- cadrul de rezistență și de prindere al patinei metalice – PA

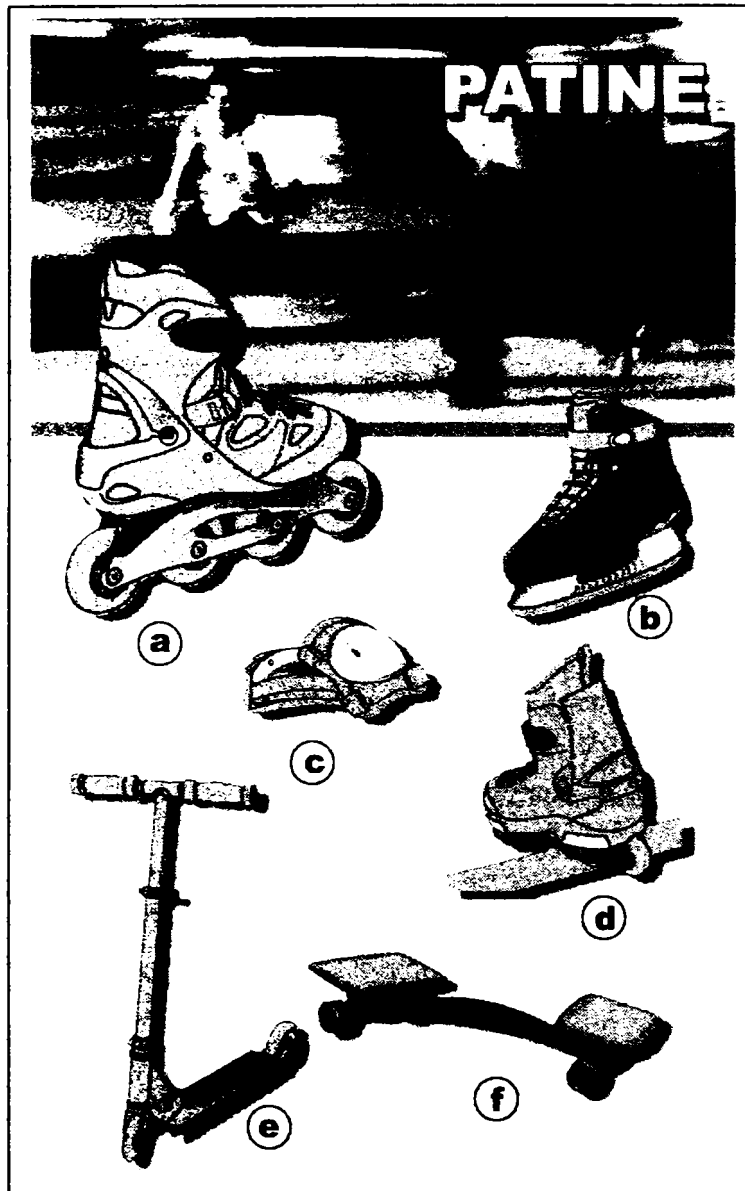


Fig.1.1 Patine [2]: a-patine de viteză pe rotile; b-patine de gheață; c-protecții pentru coate și genunchi; d-patine de stradă cu role; e-trotinetă; f-snakeboard.

c) Protecții pentru coate și genunchi (fig.1.1,c)
- carcase de protecție – PA

d) Patine de stradă cu role (fig.1.1,d)
- cadru de fixare al rozelor – PA
- catrame și capse – POM/PA/PP/TPU
- inserții de rigidizare a ghetei – PP

- colier – POM/PA
- placă de prindere a butucilor – POM
- sabot de frânare – POM

e) Trotinetă (fig.1.1,e)

- dispozitiv de reglare a înălțimii – POM/PA/PP
- butuc roată – PBT/PA
- părți componente ale cadrului – PA
- piese pentru direcție – POM
- role – TPU

f) Snakeboard (fig.1.1,f)

- componente cadru – PA
- butuci – TPU

Ciclism [2,7,8,9,12,13]

a) Pedale, sistem de evitare a deraierii lanțului pe angrenaj, roți dințate în schimbătorul de viteză (fig.1.2,a)

- componente ale sistemului de deraiere – POM/PA
- pedale – POM/PA/PP
- roți dințate – PA/POM
- butuci – poliesteri termoplastici (PET)

b) Roți dințate din angrenaj (fig.1.2,b)

- mecanismul de blocare a roților dințate – POM
- roți dințate – POM

c) Tuburi (fig.1.2,c)

- tub interior în anvelopă – TPU

d) Accesorii (fig.1.2,d)

- componente ale manetei schimbătoare de viteză – PBT/POM/PA
- componente ale vitezometrului – POM/PA/PC/PP
- componente ale lămpii de iluminat – PBT/POM/PA/PP
- mecanismul frânei de mână – PBT/POM/PA
- componente sonerie – POM/PP

e) Șa (fig.1.2,e)

- inserție – POM/TPU/PA
- suport – POM/PA

f) Ochelari de soare (fig.1.2,f)

- componente ale ramei de ochelari – POM/TPU/PA
- lentile – PC

g) Pompă (fig.1.2,g)

- părți componente – POM/TPU/PA

h) Roată (fig.1.2,h)

- roți de biciclete BMX – PA

i) Pantofi de ciclism (fig.1.2,i)

- cataramă – POM/PA
- talpă – PA

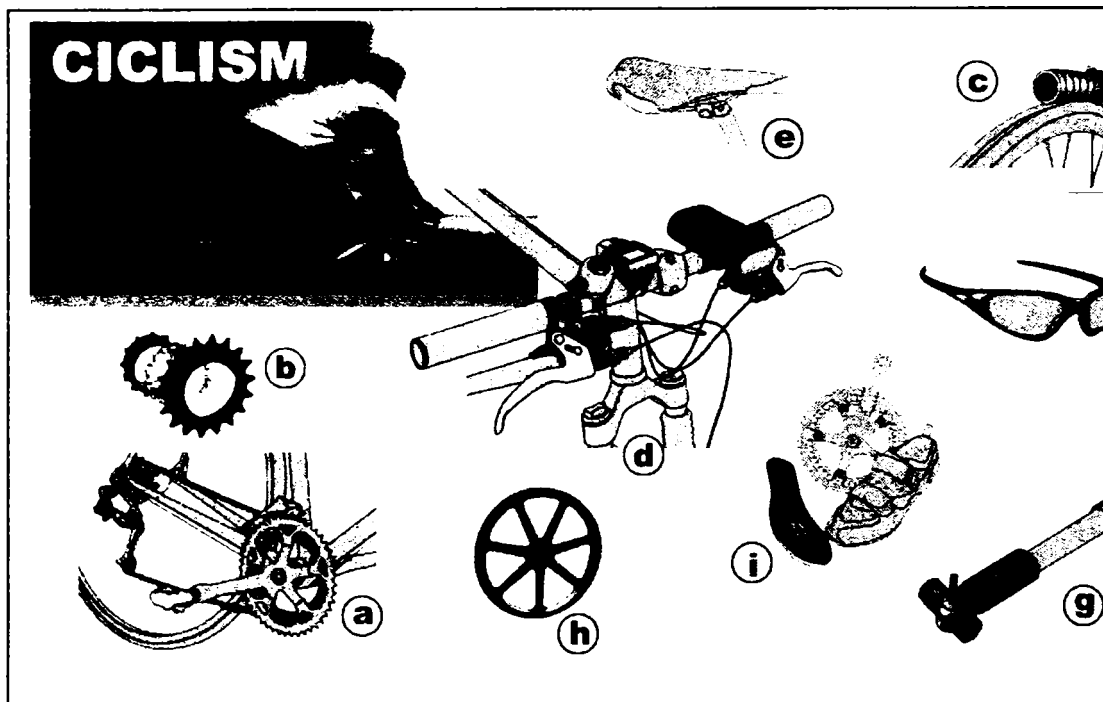


Fig.1.2 Ciclism [2]: a-pedale, dispozitiv de evitare a deraierii lanțului, roți dințate în schimbătorul de viteze; b-roți dințate în angrenaj; c-tub; d-accesorii; e-șă; f-ochelari de soare; g-pompă; h-roată; i-pantofi de ciclism.

Încălțăminte

În cazul încălțăminte sportive se pune accentul pe sistemul de asigurare a protecției labei piciorului, a gleznei și a genunchiului și în același timp pe calitățile materialelor plastice în ceea ce privește absorbția șocurilor repetate, utilizarea lor energetică și nu în ultimul rând pe confort [2,4,14,15,16].

a) Pantofi de ciclism (fig.1.3,a)

- cataramă - POM/PA
- talpă – PA

b) Bocanci de munte (fig.1.3,b)

- inele de înșiretare – POM/PA
- talpă intermediară – TPU

c) Pantofi de atletism (fig.1.3,c)

- talpă – PA/PP

d) Pantofi de golf (fig.1.3,d)

- talpă plată și crampoane – POM
- toc – TPU

e) Pantofi de alergare (fig.1.3,e)

- inserții pentru absorbția șocurilor – TPU
- elemente de rigidizare – TPU/PA

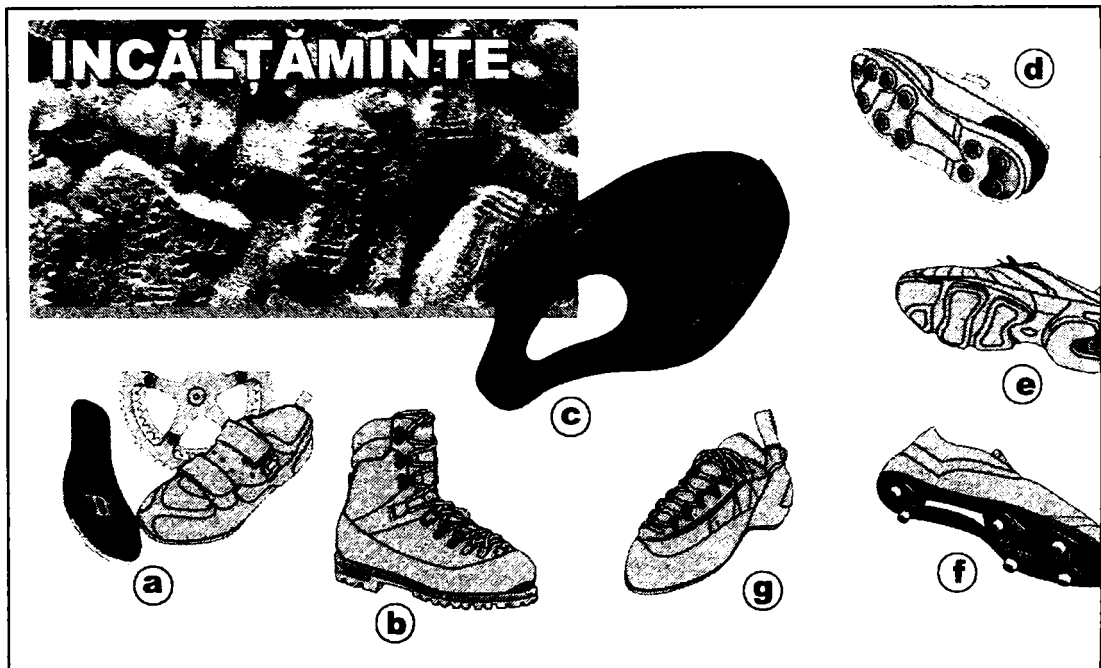


Fig.1.3 Încălțăminte [2]: a-pantofi de ciclism; b-bocanci de munte; c-pantofi de atletism; d-pantofi de golf; e-pantofi de alergare; f-pantofi de fotbal; g-pantofi de alpinism.

f) Pantofi de fotbal (fig.1.3,f)

- crampoane – POM/PA
- talpă – TPU/PA

g) Pantofi de alpinism (fig.1.3,g)

- inele de înșiretare – POM/PA
- talpă – TPU

Golf și tenis

Utilizarea polimerilor tehnici în articolele sportive pentru golf și tenis ajută la realizarea aprecierii corecte a distanțelor atunci când mingea este lovită [2,4,17].

a) Pantofi de golf (fig.1.4,a)

- talpă plată și crampoane – POM
- toc – TPU

b) Rachete de tenis (fig.1.4,b)

- ghidajul corzilor – POM
- inserții în rama rachetei de tenis - PA

c) Crosă de golf (fig.1.4,c)

- inserții pe suprafața croselor de golf – TPU/PA
- componente de rezistență ale crosii – PA

d) Cărucior de transportat crosse de golf (fig.1.4,d)

- mâner – POM/PP/PC/PA
- butuc – PA

e) Minge de golf (fig.1.4,e)

- minge – TPU
- suport de susținere a mingii de golf – POM/TPU/PC

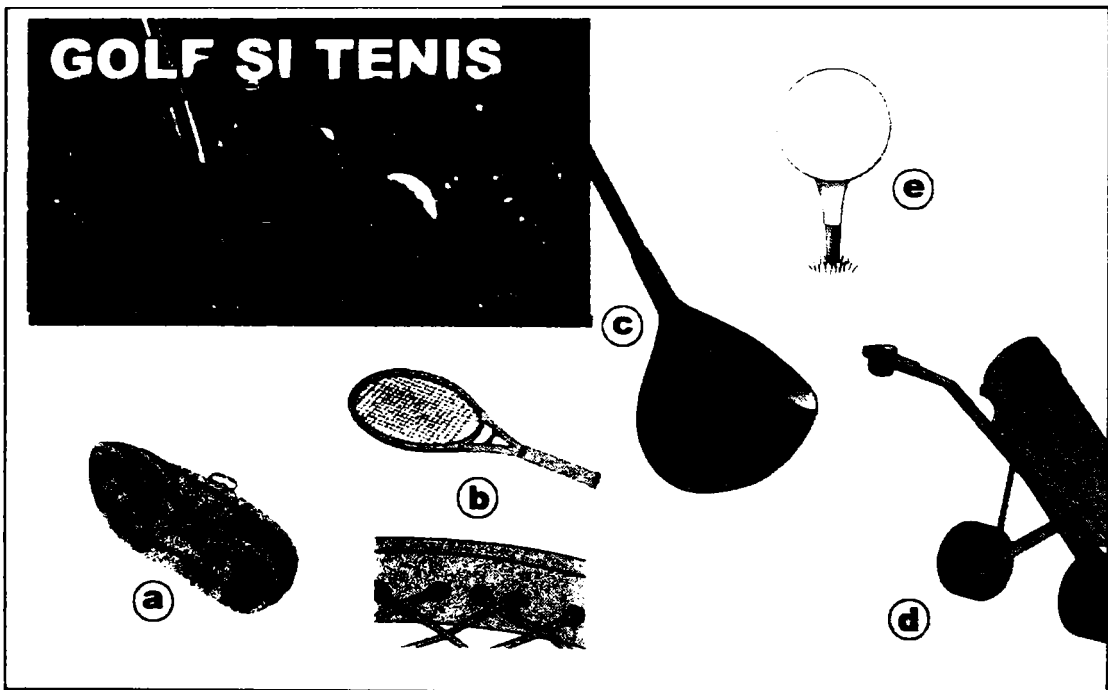


Fig.1.4 Golf și tenis [2]: a-pantofi de golf; b-rachetă de tenis; c-crosă de golf; d-cărucior pentru transportul croselor de golf; e-minge de golf.

Alpinism

Alpinismul este un sport de performanță în care siguranța este o necesitate. În realizarea articolelor sportive necesare practicării alpinismului se folosesc polimeri tehnici ce combină foarte bine rigiditatea cu rezistența și confortul [2,4].

a) Pantofi de alpinism (fig.1.5,a)

- inele de înșiretare – POM/PA
- talpă – TPU

b) Hamuri pentru alpinism (fig.1.5,b)

- cataramă – POM/PA
- carabinieră – TPU

- c) Lanterne frontale (fig.1.5,c)
- componente ale lanternei – POM/TPU/PA/PC
 - cataramă – POM/PA
- d) Colțari (fig.1.5,d)
- cataramă – POM/PA
 - placă de bază – PA
 - sistem de închidere – POM/PC
- e) Carabinieră (fig.1.5,e)
- blocator - POM
- f) Căști de protecție (fig.1.5,f)
- cataramă – POM/PA
 - corpul exterior al căștii – PA

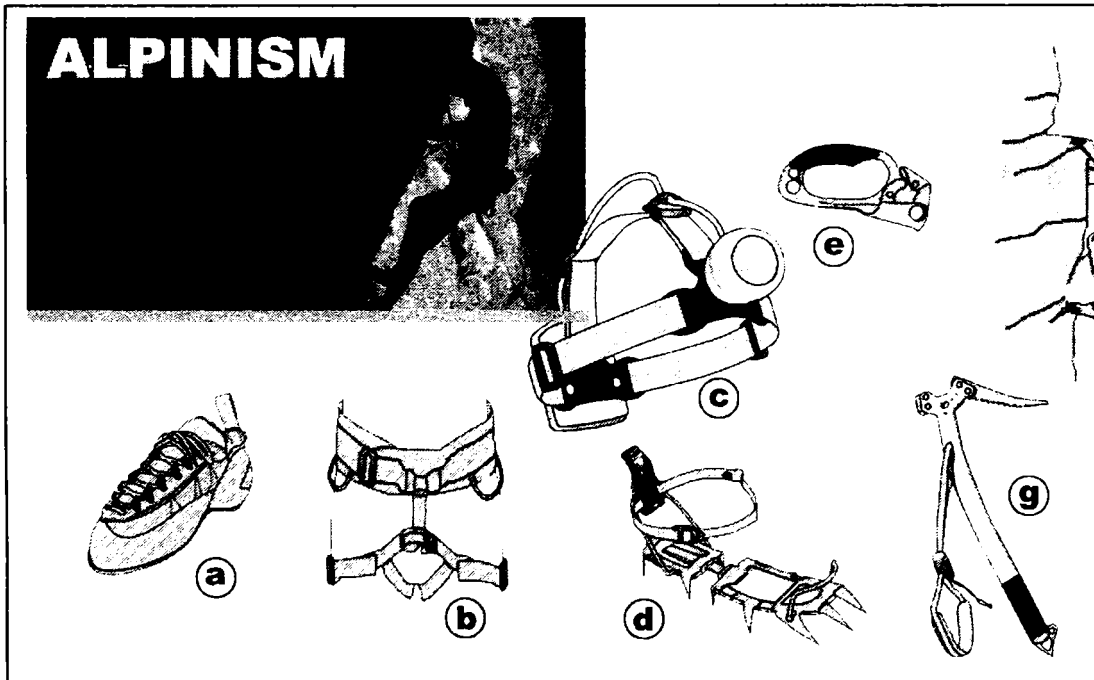


Fig.1.5 Alpinism [2]: a-pantofi de alpinism; b-hamuri de alpinism; c-lanternă frontală; d-colțari; e-carabinieră; f-cască de protecție; g-piolet.

- g) Pioleți (fig.1.5,g)
- cataramă – POM
 - componentă a mânerului – PA

Sporturi pe apă

Polimerii tehnici utilizați la obținerea articolelor sportive ce servesc la practicarea sporturilor pe apă sunt rezistenți, în principal, la apă sărată, la radiațiile ultraviolete și la nisip [2,4,18,19].

652.089

UNIV. "POLITEHNICA"
 TEHUȘOARA
 BIBLIOTECA CENTRALĂ

- a) Ochelari de soare (fig.1.6,a)
- componente ale ramei – POM/TPU/PA
 - lentile – PC
- b) Dispozitiv de rulare (fig.1.6,b)
- scripete – POM
- c) Bărci cu motor - motor suspendat (fig.1.6,c)
- componente din motor – PBT/POM/PA/PET
 - capac de protecție motor – PA
 - elice – PA/PC
- d) Windsurf (fig.1.6,d)
- componente ale mânerului de direcționare – PA
 - platforma catargului – TPU
 - placă de montaj pentru catarg – PA
- e) Scripete pentru catarg (fig.1.6,e)
- cadru exterior – PA
 - scripete – POM
- f) Tachet de ancorare a corzii (fig.1.6,f)
- tachet – POM

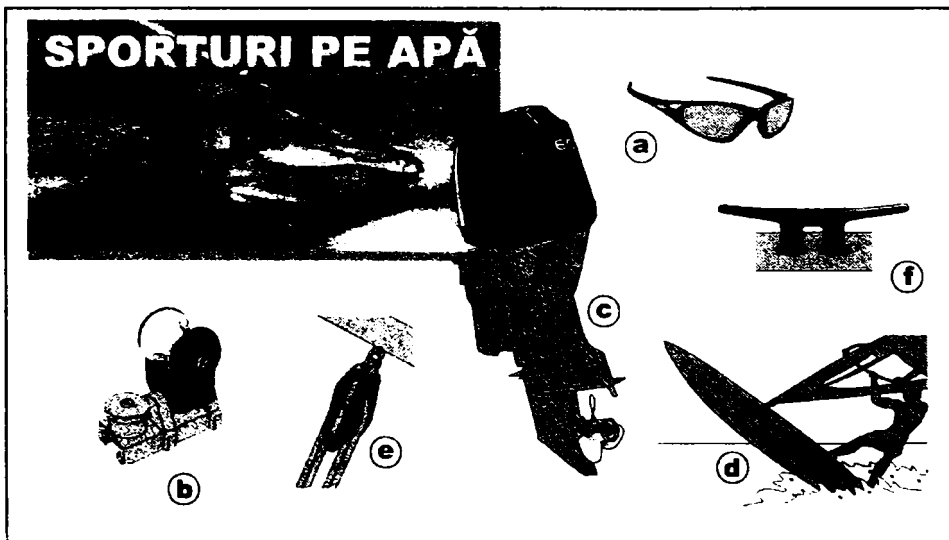


Fig.1.6 Sporturi pe apă [2]: a-ochelari de soare; b-dispozitiv de rulare; c-motor suspendat; d-windsurf; e-scripete pentru catarg; f-tachet de ancorare a corzii.

Schi alpin

Cu ajutorul polimerilor tehnici încorporați în echipamentele de schi, acest sport se practică mai ușor și mai sigur [2,4,13,20,21,22,23].

- a) Ochelari de soare (fig.1.7,a)
- componente ale ramei – POM/TPU/PA/TPU
 - lentile – PC
- b) Clăpări (fig.1.7,b)
- corpul exterior al clăparului – PP/TPU/PA
 - catarama și garnituri – POM/PA/PC
 - curea – TPU/PA
 - manșetă – TPU
 - spoiler – PA
 - clape de închidere – POM/PC
- c) Legături de schi (fig.1.7,c)
- componente ale legăturii de schi – POM/PA
 - placă cavă de fixare – POM/PA
 - geam protecție pentru reglaj forță de strângere – PC
 - schi-stoper – POM/PA
- d) Bețe de schi (fig.1.7,d)
- mâner – POM/TPU/PA
 - rozetă – TPU/PA
- e) Ochelari de protecție (fig.1.7,e)
- ramă – TPU/PA
 - catarama – POM/PA
 - geam transparent – PC
- f) Schi (fig.1.7,f)
- protecție pe vârful schiului – TPU/PC
 - strat superior – PBT/PA

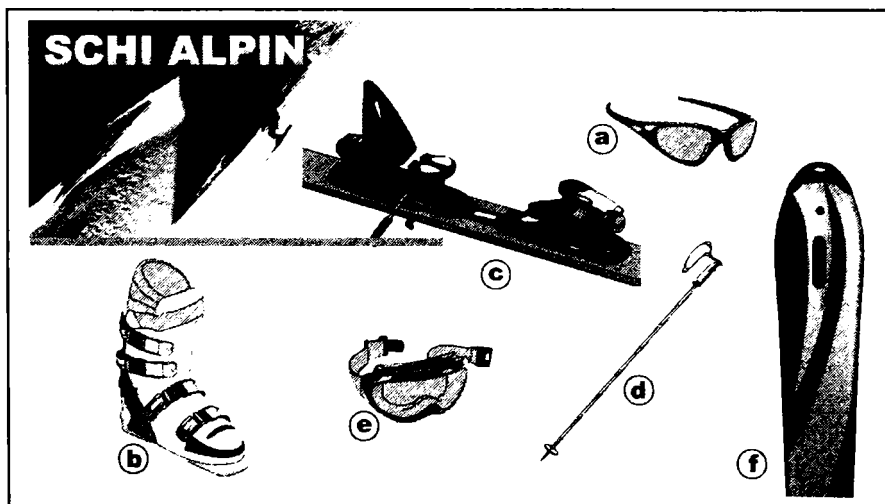


Fig.1.7 Schi alpin [2]: a-ochelari de soare; b-clăpări; c-legături de schi; d-băț de schi; e-ochelari de protecție; f-schi.

Snowboard [2,4,8,24]

- a) Mănușă de protecție (fig.1.8,a)
- placă de protecție – TPU/PP
 - cataramă – POM
- b) Ochelari de protecție (fig.1.8,b)
- rame – TPU/PA
 - cataramă – POM/PA
 - geam – PC
- c) Lopată de zăpadă (fig.1.8,c)
- mâner – POM/PA
 - parte activă – POM
- d) Legături de snowboard (fig.1.8,d)
- spoiler – POM/TPU/PA
 - cataramă – POM/PA
 - placă de bază – PA
 - curele – TPU/PA
- e) Ghete de snowboard (fig.1.8,e)
- spoiler – TPU/PA
 - cataramă – POM/PA/PC
 - curele – TPU/PA
 - inserții interioare de rigidizare a ghetei – PP/TPU

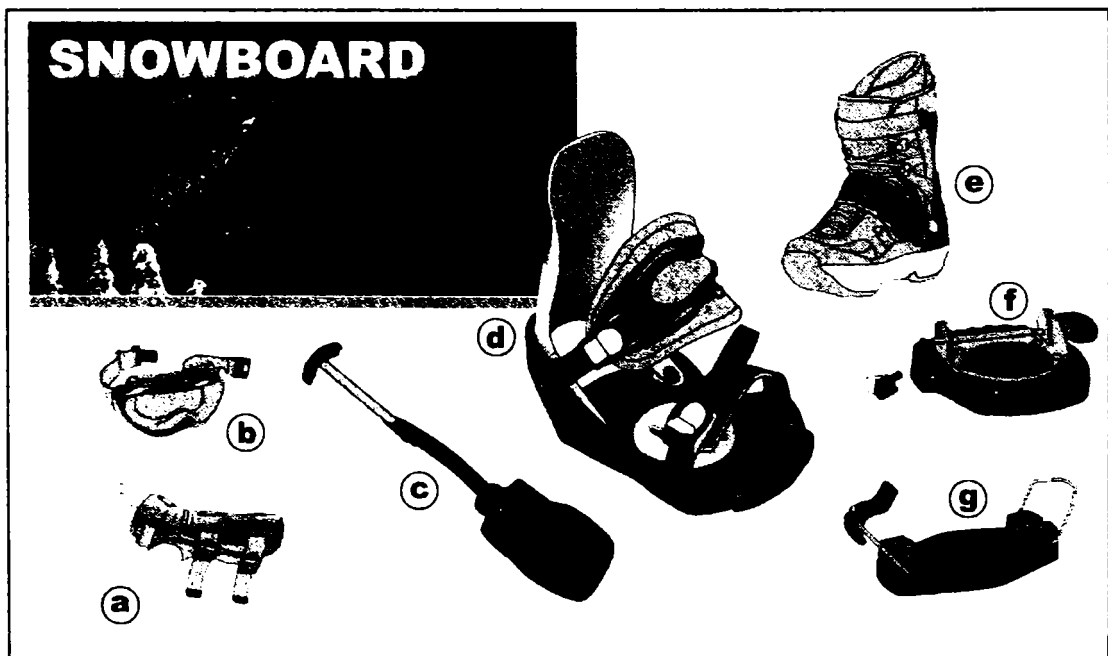


Fig.1.8 Snowboard [2]: a-mănușă de protecție; b-ochelari de protecție; c-lopată de zăpadă; d-legături de snowboard; e-ghete de snowboard; f-legături cu reglare treptată; g-legături fixe.

f) Legături cu reglare treptată (fig.1.8,f)

- placă de bază – POM/PA
- blocator – POM

g) Legături fixe (fig.1.8,g)

- blocator – POM/PA
- placă de bază – PA

Pe lângă aceste mari domenii de articole sportive, polimerii tehnici sunt regăsiți și în motociclism și automobilism ca echipament de protecție (cască, genunchiere, cotiere), în călărie (șei), scutere de zăpadă, rachete de zăpadă [25,26], tir sportiv (arbalet) [27], etc.

După cum se poate sesiza, polimerii tehnici cei mai des întâlniți în majoritatea articolelor sportive de performanță sunt: POM, PA, TPU, PC și PP.

Pentru acești polimeri se vor prezenta, în continuare, principalele proprietăți care-i fac utilizabili în condițiile extreme de solicitare pe care le presupun articolele sportive.

1.3 Principalele proprietăți ale polimerilor utilizați în articole sportive de înaltă performanță

1.3.1 Proprietățile polioximetilenilor

Polioximetilenii, uneori denumiți și poliacetali, sunt compuși macromoleculari înalt cristalini, având o structură regulată de eteri metilenici. Polioximetilenii sunt utilizați în domeniul considerat datorită proprietăților remarcabile pe care le au [28,29,30,31]:

- excepțională stabilitate dimensională;
- bună rigiditate;
- rezistență deosebită la oboseală;
- rezistență deosebită la impacturi repetate la temperaturi scăzute (-40°C);
- rezistență la frecare și uzură;
- echilibru bun între rigiditate și elasticitate;
- excepționale rezistențe la umiditate, petrol, solvenți;
- autolubrifiere;
- rezistență la acțiunea razele ultraviolete;
- largă paletă de culori;
- prelucrare ușoară;
- larg interval de utilizare (între -50°C și $+90^{\circ}\text{C}$ iar intermitent până la $+160^{\circ}\text{C}$).

Datorită acestor proprietăți excepționale, polioximetilenii au ajuns să înlocuiască metalele din multe articole sportive de performanță.

1.3.1.1 Stabilitatea dimensională

Stabilitatea dimensională a polioximetilenilor este influențată de temperatura și de umiditatea relativă din mediul înconjurător. Polioximetilenii absorb o mică cantitate de apă ce afectează foarte puțin dimensiunile piesei. Fig.1.9 prezintă

relația dintre modificarea dimensională a unei epruvete cu grosime de 3 mm din polioximetileni de tip Delrin – 100 și Delrin – 500, în funcție de temperatura și de conținutul de umiditate relativă din aer.

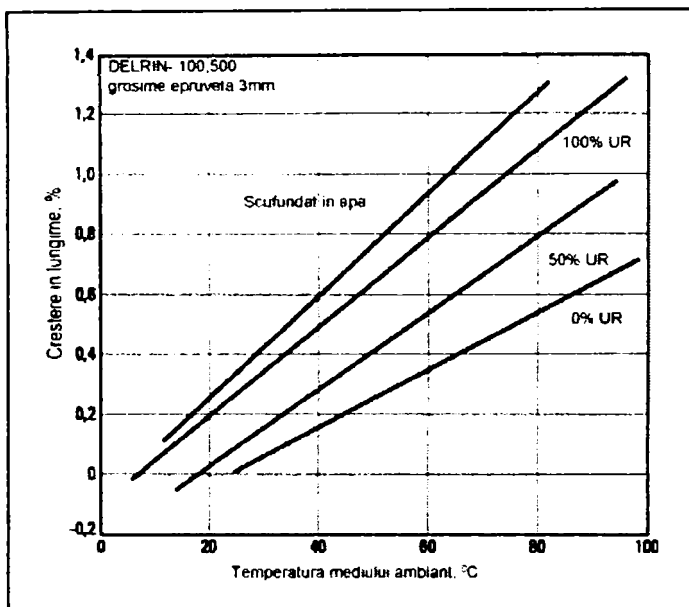


Fig.1.9 Modificarea dimensională a Delrinului în funcție de temperatură și de umiditate [29].

Se observă că atât temperatura cât și umiditatea afectează foarte puțin stabilitatea dimensională a POM.

Modificările dimensionale ale epruvetelor din Delrin 100 și Delrin 500 sunt identice în funcție de temperatură și de conținutul de umiditate din aer.

Derlin 100: denumire comercială a polioximetilenului injectabil fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate înaltă,
- indice de curgere a topiturii (ICT), la 190°C/2,16 kg = 2,3 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 3,1 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 14 Kj/m².

Derlin 500: denumire comercială a polioximetilenului injectabil fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate medie,
- ICT, la 190°C/2,16 kg = 14 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 3,2 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 9 Kj/m².

Viteza de absorbție a apei de către POM, în diferite condiții de temperatură și umiditate, este prezentată în fig.1.10. Se poate observa că polioximetilenul de tip Delrin, la o umiditate relativă în aer de 50% și la o temperatură de 25°C, absoarbe doar 0,2% apă în 80 de zile, iar dacă epruveta este scufundată în apă la 100°C, absorbția maximă de apă este de 1,7%, după 15 zile. Vitezele de absorbție a apei pentru epruvetele de POM de tip Delrin 100 și Delrin 500 sunt identice.

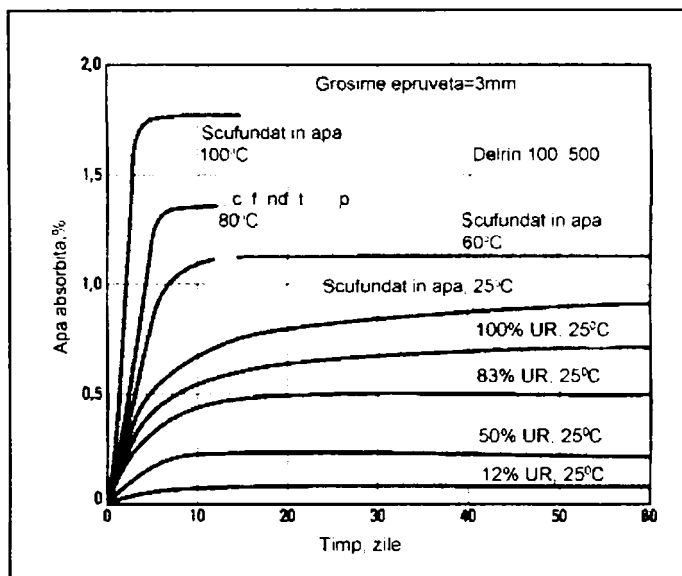


Fig.1.10 Viteza de absorbție a apei de către Delrin în diferite condiții de temperatură și de umiditate [29].

1.3.1.2 Proprietățile mecanice

Polioximetileni prezintă rezistențe mecanice deosebite și o rigiditate foarte bună. Comportarea lor la solicitările mecanice, ca a tuturor materialelor termoplastice, depinde de: tipul de material, de mărimea efortului, de durata solicitării, de temperatură, de natura chimică a mediului în care se face solicitarea și de timpul acordat solicitării [29,30,31].

Solicitările pot fi: solicitări de scurtă durată la viteze mici (întindere, comprimare, flexiune și torsionare), solicitări de scurtă durată la viteze mari (încercarea de rezistență la șoc) și solicitări de lungă durată (fluaaj, relaxarea efortului).

Comportarea POM la solicitări de scurtă durată

• Curba efort-deformare

Solicitările de scurtă durată la o viteză mică de deformare, sunt ilustrate de curbele tipice efort-deformare. Se observă că valoarea efortului necesar unei deformări depinde de tipul de material (fig.1.11) și de temperatura mediului (fig.1.12). Cu cât temperatura este mai ridicată cu atât efortul necesar unei deformări este mai mic și cu cât temperatura este mai scăzută cu atât valoarea efortului necesar aceleiași deformări va fi mai mare.

Derlin 500T: denumire comercială a polioximetilenului fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate medie,
- ICT, la 190°C/2,16 kg = 12 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 2,5 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 14 Kj/m².

Derlin 100ST: denumire comercială a polioximetilenului fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate înaltă,
- ICT, la $190^{\circ}\text{C}/2,16 \text{ kg} = 2,0 \text{ g}/10\text{min}$,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C , $1\text{mm}/\text{min} = 1,5 \text{ GPa}$,
- rezistență la șoc Izod, la $23^{\circ}\text{C} = 90 \text{ KJ}/\text{m}^2$.

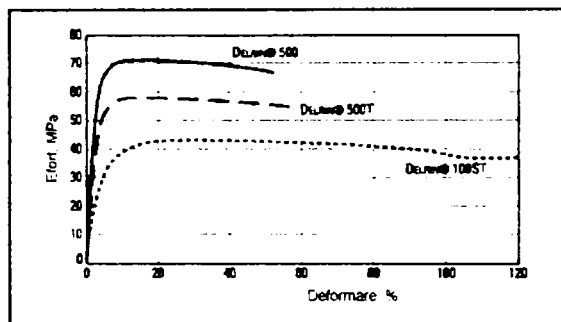


Fig.1.11 Curbele tipice efort-deformare pentru trei tipuri de polioximetileni (viteza de deformare 50 mm/min) [29].

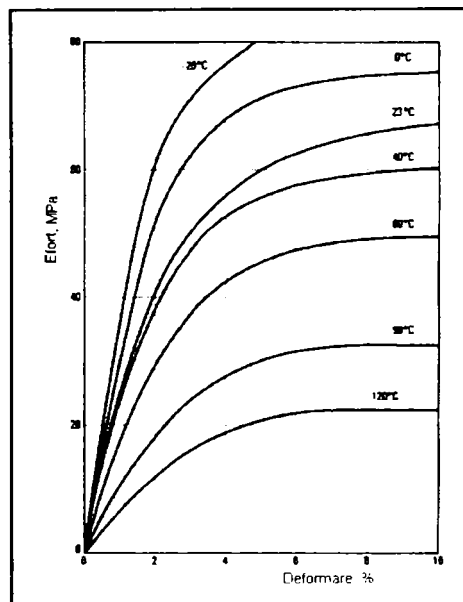


Fig.1.12 Curba efort-deformare în cazul polioximetilenului de tip Derlin 500 la diferite temperaturi [29].

Viteza solicitării la efort, influențează proprietățile mecanice ale polioximetilenilor (fig.1.13). Se poate observa că creșterea vitezei de solicitare la efort (viteza de întindere a epruvetei) duce la scăderea deformării (alungirea la rupere).

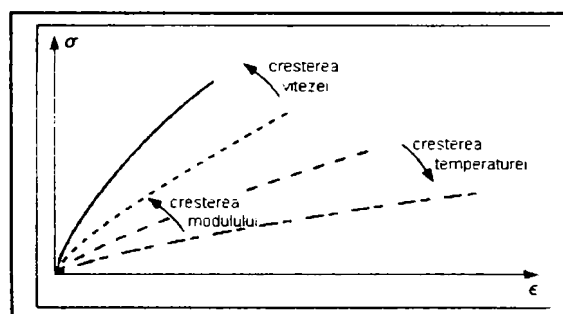


Fig.1.13 Influența vitezei solicitării asupra proprietăților mecanice pentru polioximetileni [1].

- Întinderea și comprimarea

În general, curba efort-deformare a polioximetilenului de tip Delrin atât la întindere cât și la comprimare, făcută la 23°C cu o viteză de 1 mm/min, arată că rezistența la comprimare este mai mare decât rezistența la întindere, în timp ce modulele de elasticitate sunt aproximativ egale.

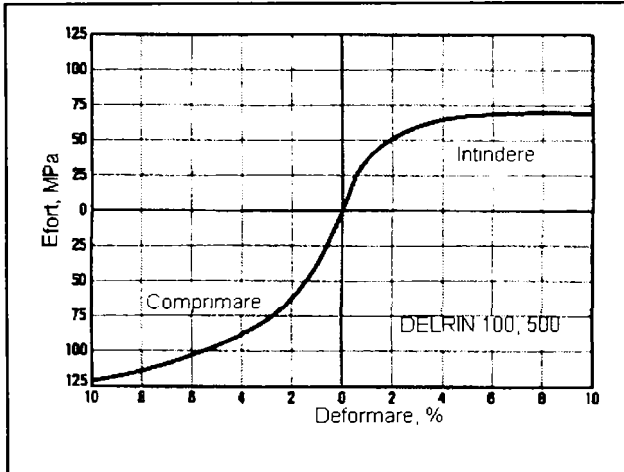


Fig.1.14 Curba efort-deformare a Delrinului atât la întindere cât și la comprimare, la 23°C [29].

Se observă că pentru obținerea unei deformări la întindere de 10% este nevoie de un efort de aproximativ 73 MPa, pe când pentru obținerea aceleiași valori a deformării la comprimare este nevoie de un efort, de aproximativ 125 MPa.

- Modulele de elasticitate

Modulul de elasticitate este o măsură fundamentală a rigidității unui material.

Cu cât valoarea lui este mai mare cu atât materialul este mai rezistent la întindere. Modulele de elasticitate la întindere și torsiune ale polioximetilenilor sunt influențate semnificativ de schimbările de temperatură [29,30,31,32].

Fig.1.15 prezintă dependența modulului de elasticitate la întindere a trei tipuri de polioximetileni în funcție de variația temperaturii.

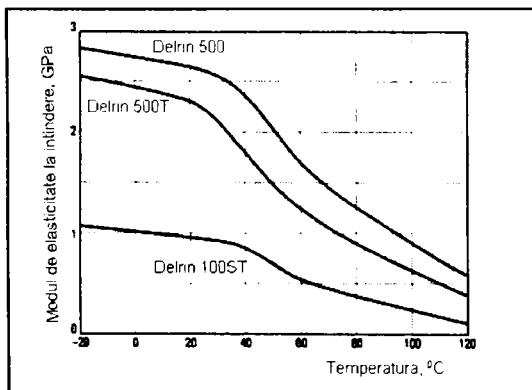


Fig.1.15 Dependența modulului de elasticitate al polioximetilenului de tip Delrin de temperatură (viteză de 5 mm/min)[29].

Se observă că creșterea temperaturii duce la o scădere a modulului de elasticitate. Se poate afirma că la temperaturi cuprinse între -20°C și +20°C modulele de elasticitate la întindere rămân aproape constante. Valorile mari ale modulelor de elasticitate ale polioximetilenilor la temperaturi scăzute fac ideală utilizarea lor în fabricarea echipamentelor de schi și snowboard.

- Rezistență la impact (rezistență la șoc).

Factorii care influențează rezistența la șoc a polioximetilenilor sunt: temperatura, masa molară și geometria piesei.

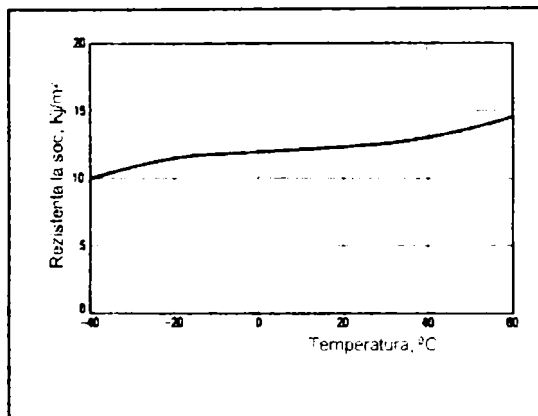


Fig.1.16 Rezistența la șoc Izod în funcție de temperatură pentru polioximetilenul de tip Delrin 100 [29].

- vâscozitate mică,
- ICT, la 190°C/2,16 kg = 25 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 3,2 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 7 KJ/m².

Derlin 500P: denumire comercială a polioximetilenului fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate medie,
- ICT, la 190°C/2,16kg = 14 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 3,2 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 9 KJ/m².

Derlin 311DP: denumire comercială a polioximetilenului fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate medie,
- ICT, la 190°C/2,16 kg = 7 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 3,3 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 10 KJ/m².

Derlin 100P: denumire comercială a polioximetilenului fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

- vâscozitate înaltă,
- ICT, la 190°C/2,16 kg = 2,3 g/10min,
- modulul de elasticitate la flexiune, la 23°C, 1mm/min = 3,0 GPa,
- rezistență la șoc Izod, la 23°C = 14 KJ/m².

În comparație cu alți polimeri tehnici, polioximetilenii prezintă avantajul unei rezistențe deosebite la șoc la temperaturi foarte scăzute (-30°C) [29,31], ceea ce face posibilă utilizarea lor în articole sportive de performanță exploatate în condiții de temperaturi scăzute (fig.1.16).

Rezistența la șoc, crește cu creșterea masei, respectiv cu scăderea ICT-ului (fig.1.17).

Derlin 900P: denumire comercială a polioximetilenului fabricat de firma DuPont De Nemours. Este caracterizat prin:

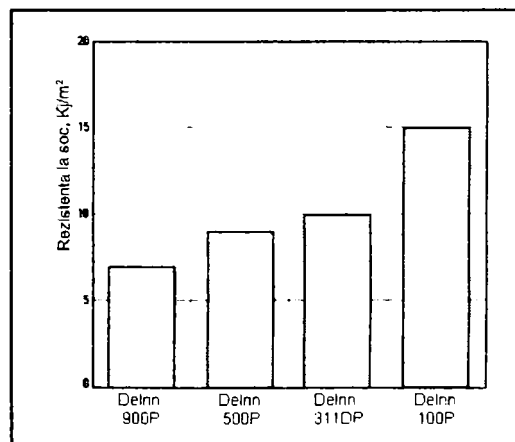


Fig.1.17 Rezistența la șoc Charpy, la temperatura camerei, pentru diferite tipuri de polioximetileni [29].

Comportarea POM la solicitări de lungă durată

Când se analizează procesul de echilibru al deformării polimerilor din punct de vedere termodinamic, trebuie să se țină seama de faptul că noțiunea de "echilibru" este relativă dacă este caracterizată în sensul timpului necesar de atingere a echilibrului. Această noțiune devine clară atunci când se ține seama de noțiunea de vâscoelasticitate, respectiv cât de mare este rezistența vâscoasă față de mișcarea segmentelor, deoarece mărirea ei aduce o deformare elastică mai lentă. Este important de știut cât va dura până când proba de polimer va ajunge în starea de echilibru. Tranziția unui sistem din starea de neechilibru la cea de echilibru se definește ca relaxare [33]. Dacă starea sistemului este caracterizată de modificări de efort, se vorbește de relaxarea efortului.

Cele mai răspândite căi de studiu pentru fenomenele de relaxare sunt relaxarea efortului, fluajul, curba efort-deformare și deformările ciclice multiple (rezistența la oboseală) [33,34,35,36]. Fluajul și relaxarea efortului sunt influențate de temperatură, de timp, de mărimea efortului și de masa molară [1,29,30].

- Relaxarea efortului

Proba de polioximetilen este deformată rapid la o valoare prestabilită ϵ și se păstrează în această stare, iar în timp se măsoară variația efortului. Aceasta semnifică $\epsilon = \text{constant}$ și $\sigma = f(t)$.

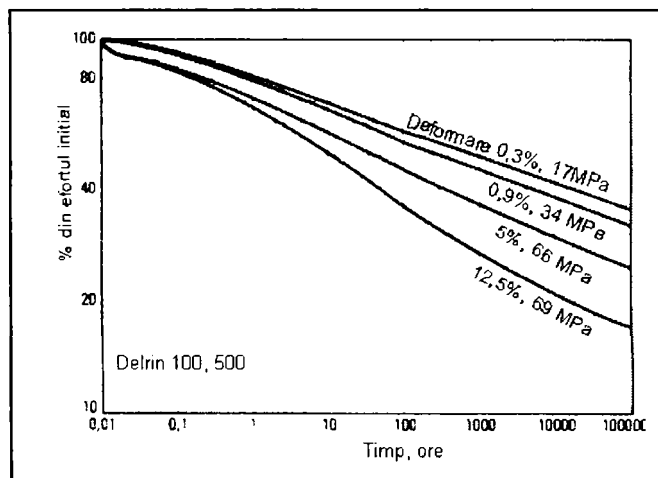


Fig.1.18 Relaxarea efortului la diferite tipuri de polioximetileni, la 23°C [29].

Fig.1.18 arată modificarea efortului de întindere în timp pentru două probe de POM (Delrin 100 și Delrin 500) păstrându-se constantă deformarea (determinarea s-a făcut la patru valori diferite ale efortului). Comportarea celor două probe în cazul relaxării efortului este identică chiar dacă tipurile de POM diferă între ele prin ICT.

Comportamentul polioximetilenilor la fenomenul de relaxare a efortului este important din considerații ce privesc asamblarea pieselor prin presare forțată în articolele sportive de performanță. POM având un comportament foarte bun la relaxarea efortului sunt tot mai des utilizați în injecția reperelor ce vin asamblate prin presare.

- Fluajul

O altă cale de studiere a fenomenului de relaxare este de a încărca rapid o probă și urmărirea cursului deformării de întindere sub acțiunea sarcinii aplicate. Fluajul este condus în condiții de $\sigma = \text{constant}$, iar deformarea ϵ este măsurată ca funcție de timp.

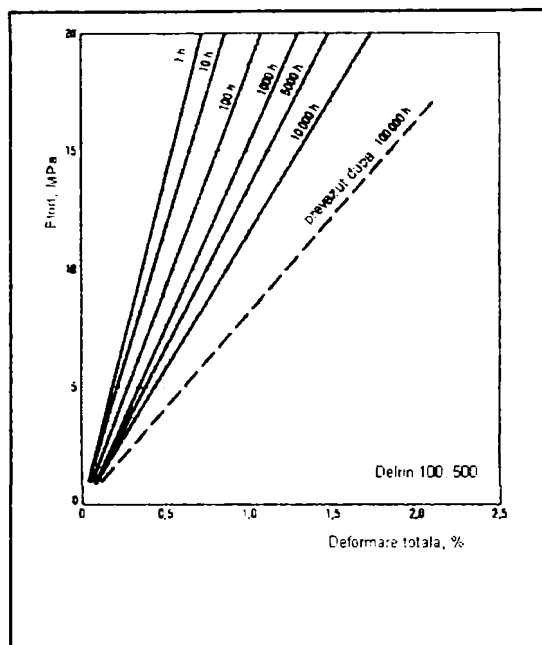


Fig.1.19 Curbele simultane efort-deformare ale POM în cazul solicitării la fluaj la 23°C [29].

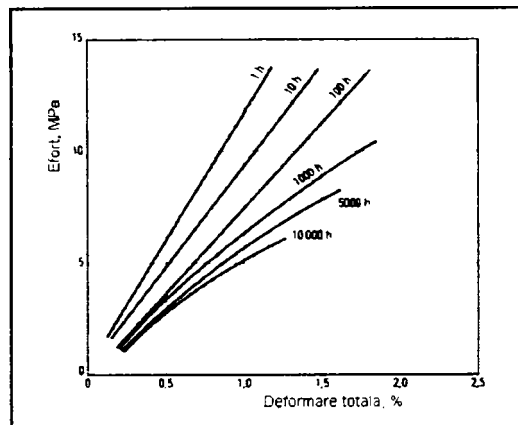


Fig.1.20 Curbele simultane efort-deformare ale POM în cazul solicitării la fluaj la 85°C [29].

Polioximetilenii au cea mai bună comportare la fluaj dintre toți polimerii neranforșați, ceea ce îi face utilizabili în multe domenii de articole sportive de performanță. Fluajul polioximetilenilor este dependent de nivelul efortului aplicat, de temperatură și de timpul alocat solicitării [31].

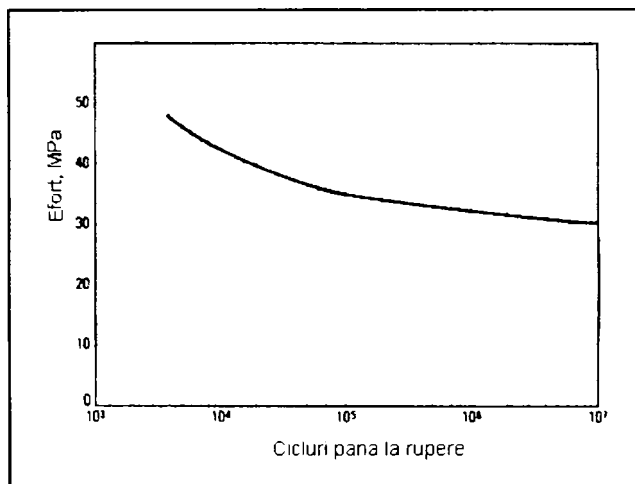
În fig.1.19 și fig.1.20 sunt prezentate curbele simultane efort-deformare ale Delrinului în cazul solicitărilor la fluaj în diferite condiții de temperatură. Delrin 100 și Delrin 500 au un comportament identic la fluaj, chiar dacă au ICT diferit.

Din cele două reprezentări grafice se poate trage concluzia că fluajul polioximetilenilor este puțin influențat de timpul alocat solicitării și de temperatura la care se face solicitarea. Deformarea Delrinului la o solicitare constantă la efort de 15 MPa după o oră este de 0,6% iar după 10000 de ore este de 1,0%. La fel se poate observa că la un efort constant de 5 MPa, la 23°C, deformarea polioximetilenilor după 100 de ore este de 0,3% pe când la o temperatură de 85°C, în aceleași condiții, deformarea este de 0,6%. Această comportare excepțională la fluaj face ca polioximetilenii să aibă multe aplicații în fabricarea articolelor sportive de performanță.

- Rezistența la oboseală

Când materialele plastice sunt supuse la solicitări ciclice, la valori mari ale solicitării, ele tind spre micșorarea nivelului efortului până la o valoare sub rezistența la rupere. Acest fenomen este denumit rezistența la rupere la oboseală.

Polioximetilenii au o înaltă rezistență la rupere la oboseală într-un larg interval de temperatură (-40°C / $+80^{\circ}\text{C}$). Rezistența la oboseală a polioximetilenilor este influențată puțin de prezența apei, a uleiurilor naturale și a grăsimilor.



Rezistența polioximetilenilor la oboseală este reprezentată în fig.1.21.

Datele din fig.1.21 au fost obținute pe o epraveă de POM supusă la efort constant la o frecvență de 1800 de cicluri pe minut (30 Hz), la 23°C . Epravea se rupe după 1000000 de cicluri de solicitare când valoarea efortului ajunge la 32 MPa.

Fig.1.21 Rezistența la oboseală a Delrinului 100, la 23°C și 50% UR[29].

Valoarea rezistenței la rupere la oboseală a POM este mai mare decât a policarbonaților sau a polipropilenei, când probele solicitate sunt supuse la aceleași condiții.

- Rezistența polioximetilenilor la frecare și uzură

Alegerea polioximetilenilor în fabricarea articolelor sportive de performanță ce sunt supuse la uzuri și frecări mari este de bun augur. Polioximetilenii nemodificați au o frecare și o uzură mai mică decât a oțelului ceea ce se poate observa și din fig.1.22. Duritatea suprafeței metalului este mai mare decât duritatea suprafeței polioximetilenilor. Ungerea naturală a polioximetilenilor îi face să fie utilizați în multe aplicații din domeniul articolelor sportive de performanță (angrenaje de biciclete, cuzineți, etc.).

Factorii care influențează uzura la frecare sunt:

- presiunea de contact;
- viteza relativă;
- temperatura;
- geometria mecanismului;
- frecvența mișcării;
- gradul de finisare a suprafeței;
- ungerea.

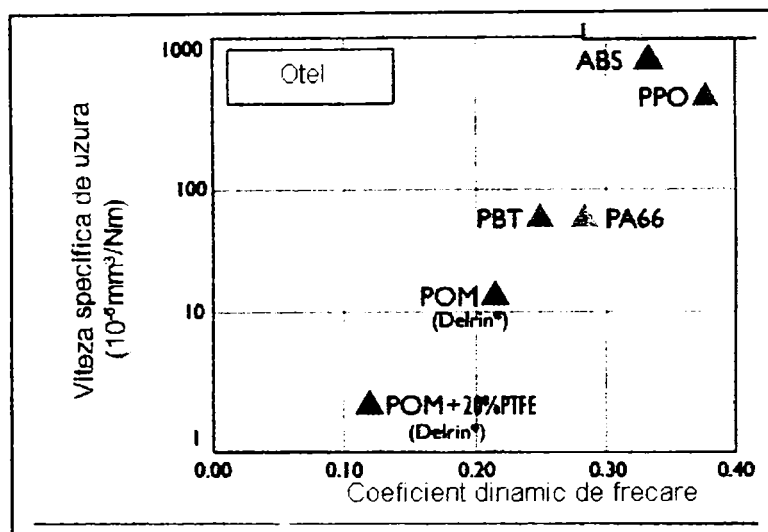


Fig.1.22 Comportarea la uzură și la frecare a polioximetilenilor în comparație cu alte materiale [30].

1.3.2 Proprietățile poliamidelor

Poliamidele sunt compuși macromoleculari semicristalini ce au o largă plajă de utilizare în diverse domenii tehnice, atât ca poliamide nearmate cât și ca poliamide armate cu fibre de sticlă, fibre de carbon, bisulfură de molibden, bioxid de siliciu, fibre metalice, etc. [1,37,38,39].

Poliamidele se folosesc și în industria articolelor sportive de performanță datorită următoarelor proprietăți [5,40,41,42]:

- sunt materiale cu bune rezistențe mecanice;
- au o rigiditate moderată;
- sunt rezistente la șocuri;
- sunt rezistente în exploatare la temperaturi scăzute;
- sunt rezistente la uzură și la frecare, mai ales când sunt ranforsate cu bisulfură de molibden sau cu grafit;
- aderă bine pe oțel;
- se prelucrează ușor;
- au un aspect plăcut al suprafeței.

1.3.2.1 Stabilitatea dimensională a poliamidelor nearmate

Poliamidele absorb umiditatea din aer până ce ajung la echilibru [40,41,42,43]. La păstrare în condiții normale de umiditate relativă (50%UR), poliamida 6.6 absorbe din aer 2,5% apă la echilibru. Când este păstrată în condiții de umiditate relativă maximă (100%UR), poliamida 6.6 absorbe 8,5% apă la echilibru.

Absorbția de apă este funcție de raportul $-CH_2-/-CONH-$, și anume, cu cât acest raport este mai mare cu atât absorbția de apă este mai mică.

Totodată, absorbția de apă descrește cu creșterea cristalinității poliamidei.

Fig.1.23 prezintă conținutul în umiditate la echilibru a trei tipuri de poliamide în funcție de umiditatea relativă din aer și de raportul $-CH_2-/-CONH-$. O atmosferă prea uscată face ca poliamidele să devină prea casante, iar o atmosferă prea umedă duce la plastifierea lor. În ambele cazuri apar și mici modificări dimensionale.

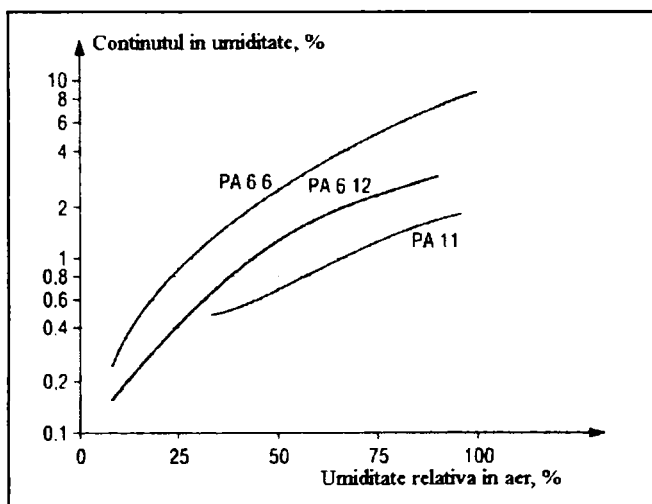


Fig.1.23 Conținutul în umiditate la echilibru a PA 6.6, PA 11 și PA 6.12 în funcție de umiditatea relativă [1].

Modificările dimensionale ce apar în piesele injectate din poliamide în funcție de umiditatea relativă din aer sunt foarte mici și afectează foarte puțin stabilitatea dimensională a piesei (fig.1.24). Această proprietate face ca poliamidele să fie folosite pe scară largă în fabricarea articolelor sportive de performanță.

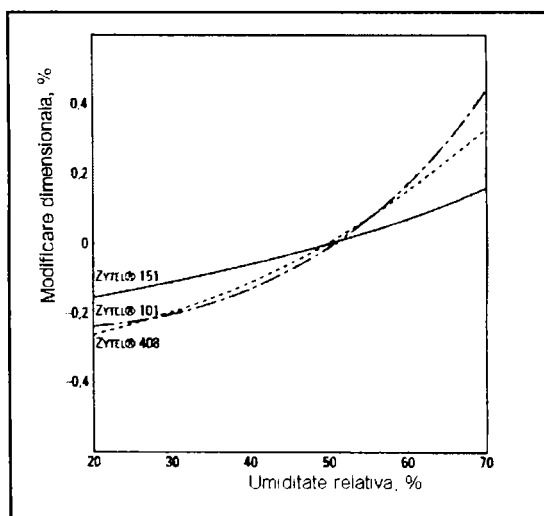


Fig.1.24 Modificări dimensionale în piesele de poliamidă în funcție de variația umidității relative din aer [40].

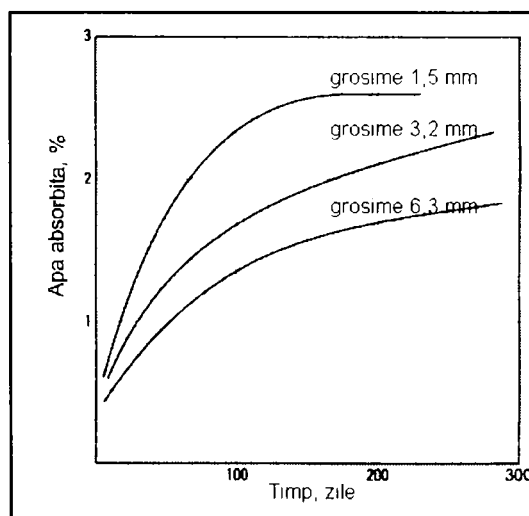


Fig.1.25 Dependența dintre apa absorbită și timp în cazul poliamidei de tip Zytel 101F, pentru trei probe de grosimi diferite într-o atmosferă cu 50% UR, la 23°C [40].

Zytel 151 este denumirea comercială a poliamidei 6.12 nearmate, cu modulul de elasticitate, $E = 1700$ MPa (testat la 23°C și la o viteză de 1 mm/min), fabricată de firma DuPont De Nemours.

Zytel 101 este denumirea comercială a poliamidei 6.6 nearmate, cu o rezistență la șoc Charpy de 5 KJ/m² și cu $E = 1200$ MPa, fabricată de firma DuPont De Nemours.

Zytel 408 este denumirea comercială a poliamidei 6.6 nearmate, cu o rezistență la șoc Charpy de 20 KJ/m² și cu $E = 1100$ MPa, fabricată de firma DuPont De Nemours.

Zytel 101F este denumirea comercială a poliamidei 6.6 nearmate, rezistentă la carburanții lichizi, flexibilă și care se poate utiliza între -40°C și $+150^{\circ}\text{C}$. Este fabricată de firma DuPont De Nemours și are un modul $E = 1200$ MPa.

Dependența grafică dintre procentul de apă absorbit în timp pentru piesele injectate din poliamida, de grosimi diferite, este reprezentată în fig.1.25. Absorbția de apă la piesele cu grosimi mai mari este mai mică în timp decât la piesele cu grosimi mai mici.

Pentru mărirea stabilității dimensionale poliamidele se ranfursează cu materiale pulverulente, ca talcul, caolinul, etc.

1.3.2.2 Proprietăți mecanice ale poliamidelor nearmate

Rezistențele mecanice și rigiditatea poliamidelor sunt afectate de umiditate și de temperatură.

- Curba efort-deformare

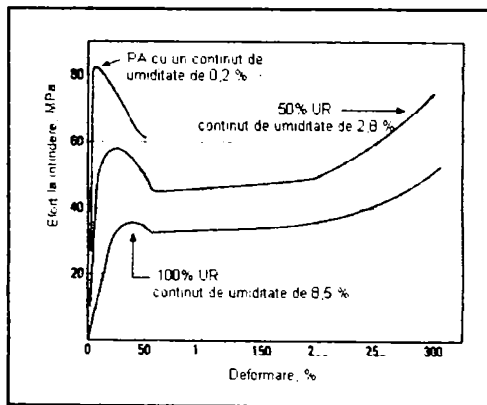


Fig.1.26 Influența umidității absorbite de poliamida de tip Zytel 101, la 23°C , asupra curbei efort-deformare [40].

Efectul pe care îl are umiditatea asupra curbei efort-deformare a poliamidelor este reprezentat în fig.1.26. Creșterea procentului de apă conținut în poliamidă duce la creșterea flexibilității (scad modulele de elasticitate) și a rezistenței la șoc dar în același timp duce la micșorarea rezistenței la întindere.

- Întinderea și comprimarea

În unele cazuri, este important pentru proiectantul articolelor sportive să cunoască comportarea materialului plastic atât la întindere cât și la comprimare, deoarece multe articole sportive de performanță sunt solicitate la ambele tipuri de efort. Curba efort-deformare ce prezintă comportarea poliamidei nearamate atât la întindere cât și la comprimare este reprezentată în fig.1.27. Experimentul s-a efectuat pe o poliamidă de tip Zytel 101, la 23°C.

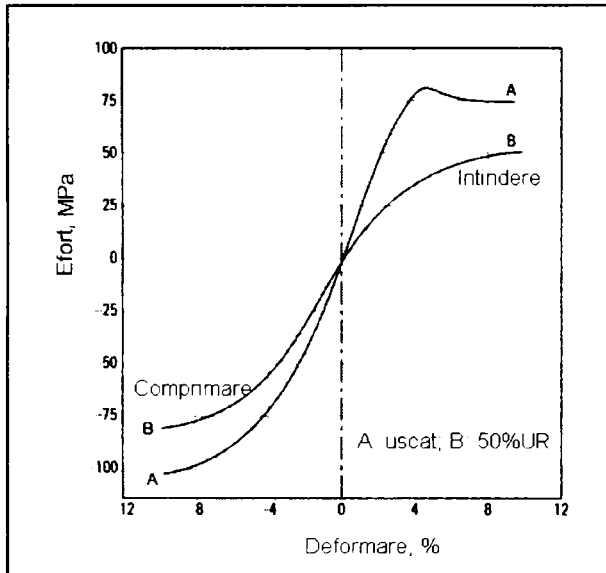


Fig.1.27 Curbele efort-deformare la întindere și comprimare în cazul poliamidei de tip Zytel 101 (PA 6.6), la 23°C [40].

Într-un domeniu larg al deformării, se observă că efortul necesar comprimării este mai mare decât efortul necesar întinderii. De exemplu la proba B, pentru o deformare la întindere de 8% este necesar un efort de 50 MPa pe când pentru aceeași deformare la comprimare efortul este de 75 MPa.

La valori mici ale deformării, curbele efort-deformare la întindere și comprimare sunt identice.

La deformări mici, modulul de elasticitate la comprimare este egal cu modulul de elasticitate la întindere.

- Modulul de elasticitate la flexiune

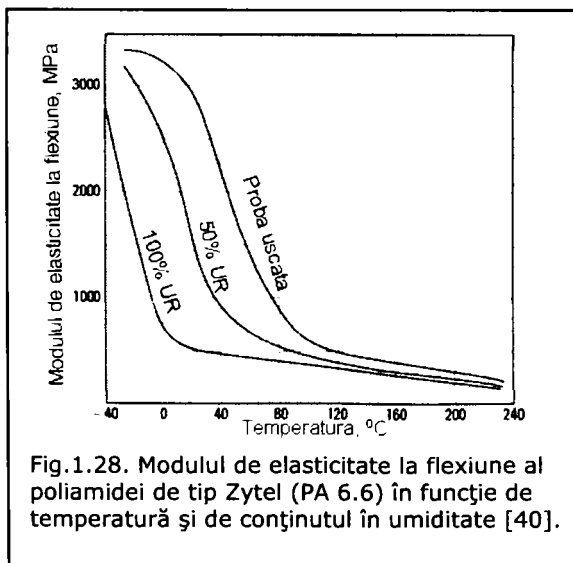


Fig.1.28. Modulul de elasticitate la flexiune al poliamidei de tip Zytel (PA 6.6) în funcție de temperatură și de conținutul în umiditate [40].

Modulul de elasticitate la flexiune al poliamidelor nearamate este influențat de temperatură și de umiditate [40,41].

Fig.1.28 reprezintă grafic dependența valorilor modulului de elasticitate la flexiune de temperatură, pentru poliamida 6.6 de tip Zytel 101, în diferite condiții de umiditate.

Cu cât temperatura este mai scăzută cu atât valoarea modulului de elasticitate este mai mare, adică poliamida are o rigiditate mai ridicată. Aceste valori fac posibilă utilizarea poliamidelor în diverse articole sportive de

performanță ce sunt solicitate la temperaturi scăzute (legături de snowboard, patine de gheață, etc.).

- Rezistența la șoc

Rezistența la impact a poliamidelor este afectată de temperatură și de umiditate. Creșterea umidității duce la creșterea elasticității poliamidei, respectiv la mărirea rezistenței la șoc, deoarece absorbția de energie necesară ruperii este mai mare.

Creșterea temperaturii duce de asemenea la creșterea rezistenței la șoc a poliamidelor.

Rezistența la șocuri repetate a poliamidelor este mai mare decât a multor altele materiale plastice. Ranforsarea poliamidelor cu 35% fibre de sticlă constituie un optim al gradului de ranforsare [11].

- Fluajul

La solicitări de lungă durată, comportarea poliamidelor este caracterizată de fluaj. Fluajul este condus în condiții de efort (σ) constant, iar deformarea (ϵ) este măsurată ca funcție de timp.

Viteza fluajului este dependentă de tipul de poliamidă (de compoziția structurală a poliamidei), de temperatură, de umiditate și de mărirea efortului aplicat [40,45].

Deformarea în timp a poliamidelor, la un efort constant este foarte mică, ceea ce face posibilă utilizarea lor în fabricarea articolelor sportive de performanță [13]. Reprezentarea grafică a fluajului poliamidei de tip Zytel 101, la două valori de solicitare la efort, la 23°C și 50% UR este prezentată în fig.1.29.

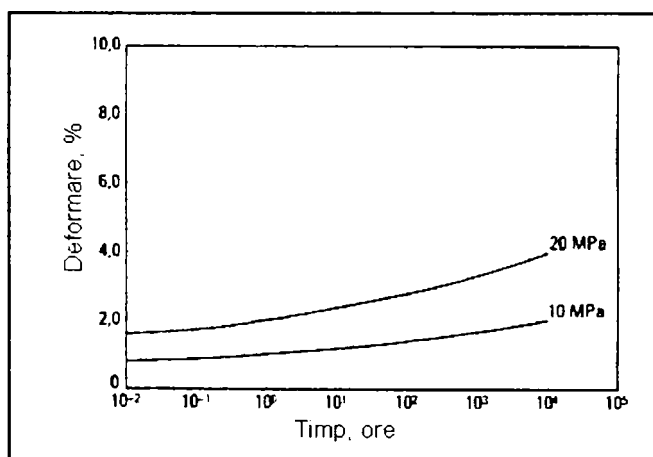


Fig.1.29 Fluajul poliamidei de tip Zytel 101F, la două nivele de solicitare la efort, la 23°C și 50% UR [40].

- Rezistența la oboseală

Rezistența la oboseală a poliamidelor este mai mică decât cea a polioximetilenilor și este influențată de umiditate și de temperatură.

Influența umidității asupra rezistenței la oboseală este reprezentată grafic în fig.1.30 iar efectul temperaturii asupra rezistenței la oboseală este reprezentat grafic în fig.1.31.

Creșterea umidității sau a temperaturii în probele de poliamidă duce la scăderea rezistenței la oboseală.

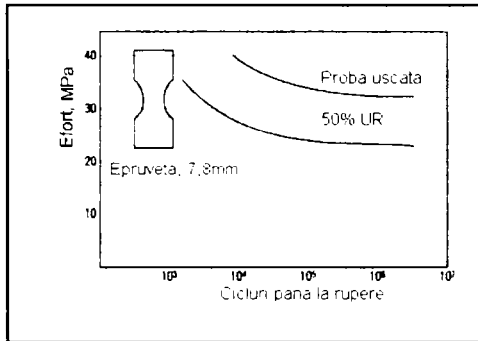


Fig.1.30 Efectul umidității asupra rezistenței la oboseală a poliamidei de tip Zytel 101, la 23°C și la o frecvență de 1800 cicluri/min. [40].

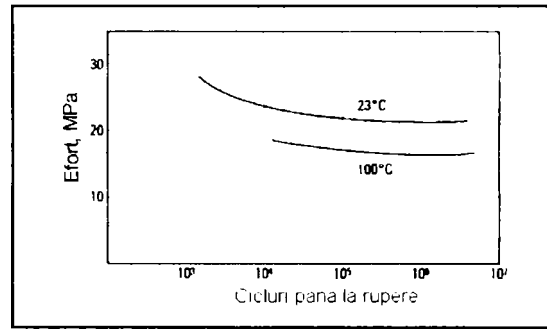


Fig.1.31 Efectul temperaturii asupra rezistenței la oboseală a poliamidei de tip Zytel 101, la 23°C și la 100°C la o frecvență de 1800 cicluri/min. [40].

1.3.2.3 Proprietățile mecanice ale poliamidelor armate (ranforsate)

Mărirea rezistențelor mecanice ale poliamidelor se face prin armarea lor cu fibre de sticlă, fibre de carbon sau cu agenți de ranforsare pulverulenți anorganici (silice, talc, mică, azbest, fulgi metalici, microsferă de sticlă). Se obțin în final materiale compozite cu matrice organică poliamidică, mai ușoare și mai rezistente la diferite solicitări. Aceste tipuri de materiale compozite sunt din ce în ce mai mult utilizate în injectarea articolelor sportive de înaltă performanță.

• Curba efort-deformare

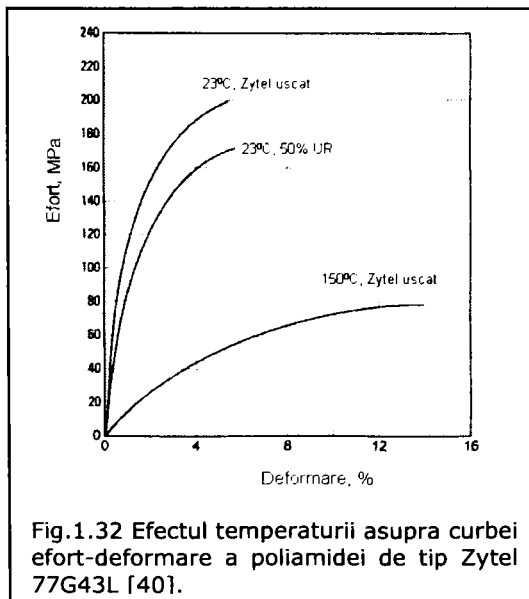


Fig.1.32 Efectul temperaturii asupra curbei efort-deformare a poliamidei de tip Zytel 77G43L [40].

Comparând efortul necesar deformării unei poliamide naramate (fig.1.26) cu efortul necesar deformării unei poliamide armate (fig.1.32) se sesizează că în al doilea caz efortul este cu mult mai mare, iar deformarea până la rupere este mai mică.

Efectul temperaturii asupra curbei efort-deformare este reprezentat în fig.1.27.

Zytel 77G43L este un material compozit pe bază de poliamidă 6.12 armată cu 43% fibre de sticlă, având un modul de elasticitate ridicat ($E = 7900$ MPa), rezistent în medii chimice și este fabricat de firma DuPont De Nemours.

Ridicarea temperaturii duce la micșorarea efortului la întindere.

- Rezistența de rupere la întindere

Ca și în cazul altor proprietăți mecanice, rezistența la întindere (la tracțiune) a poliamidelor este dependentă de umiditate, temperatură și de agentul de ranforsare.

Efectul umidității relative asupra rezistenței de rupere la întindere, în cazul a trei tipuri de poliamide ranforsate, este reprezentat în fig.1.33.

Rezistența de rupere la întindere, în cazul celor trei tipuri de poliamide ranforsate, scade cu creșterea umidității relative, respectiv cu creșterea conținutului de umiditate din probe. În cazul de față, o probă este denumită *uscată* atunci când ea este scoasă din matriță și are un conținut în umiditate mai mic decât 0,2 %. *50% UR* semnifică 50% umiditate relativă în aer sau un conținut în umiditate al probei de 2,8%. *100% UR* semnifică 100% umiditate relativă în aer și un conținut în umiditate al probei de 8,5%.

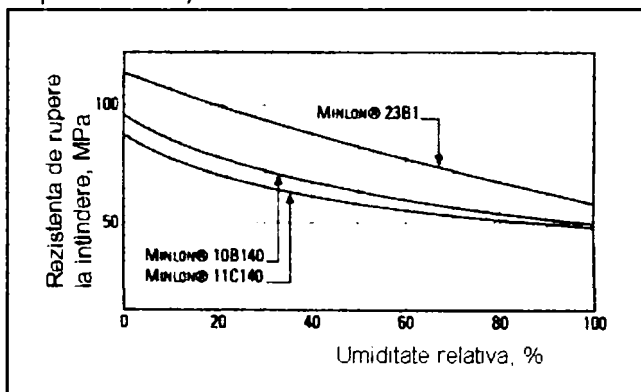


Fig.1.33 Efectul umidității asupra rezistenței de rupere la întindere în cazul poliamidelor de tip Minlon, la 23°C [40].

Minlon 23B1 este un material compozit injectabil pe bază de poliamidă 6.6 armat cu 28% agenți de ranforsare pulverulenți anorganici (minerali) și cu 9% fibre de sticlă. Este caracterizat prin $E = 4000$ MPa și printr-o alungire la rupere de 10%. Este fabricat de firma DuPont De Nemours.

Minlon 10B140 este un material compozit injectabil pe bază de poliamidă 6.6

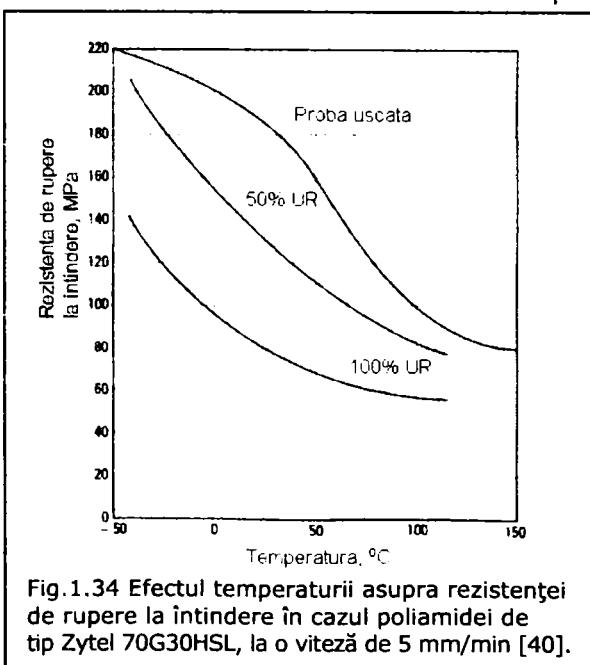


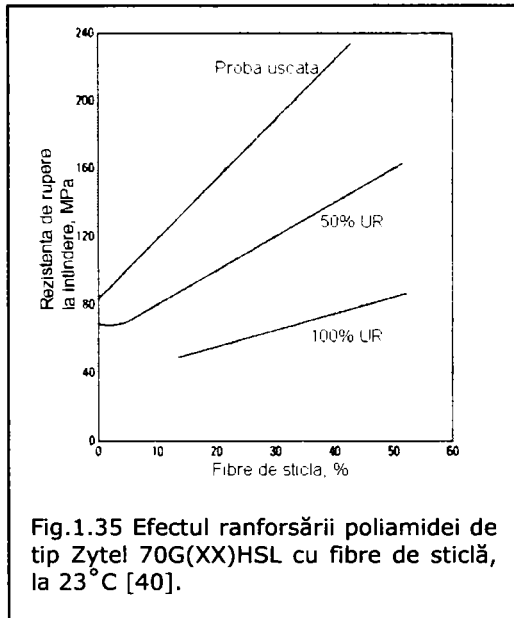
Fig.1.34 Efectul temperaturii asupra rezistenței de rupere la întindere în cazul poliamidei de tip Zytel 70G30HSL, la o viteză de 5 mm/min [40].

armată cu 40% agenți de ranforsare pulverulenți anorganici și este caracterizat prin $E = 3500$ MPa și o alungire la rupere de 9%. Este fabricat de firma DuPont De Nemours.

Minlon 11C140 este un material compozit pe bază de copolimer poliamidă 6.6/6 armat cu 40% agenți de ranforsare pulverulenți anorganici și este caracterizat printr-un modul de elasticitate $E = 2500$ MPa și o alungire la rupere de 24%. Este fabricat de firma DuPont De Nemours.

Efectul temperaturii asupra rezistenței de rupere la întindere, în cazul unei poliamide armate cu fibre de sticlă, este reprezentat grafic în fig.1.34.

Încercarea s-a făcut pe o poliamidă de tip Zytel 70G30HSL. Zytel 70G30HSL este o poliamidă 6.6 armată cu 30% fibre de sticlă, rezistentă în mediu umed și la temperaturi înalte. Este caracterizată printr-un modul de elasticitate, $E = 7200$ MPa. Este fabricată de firma DuPont De Nemours.



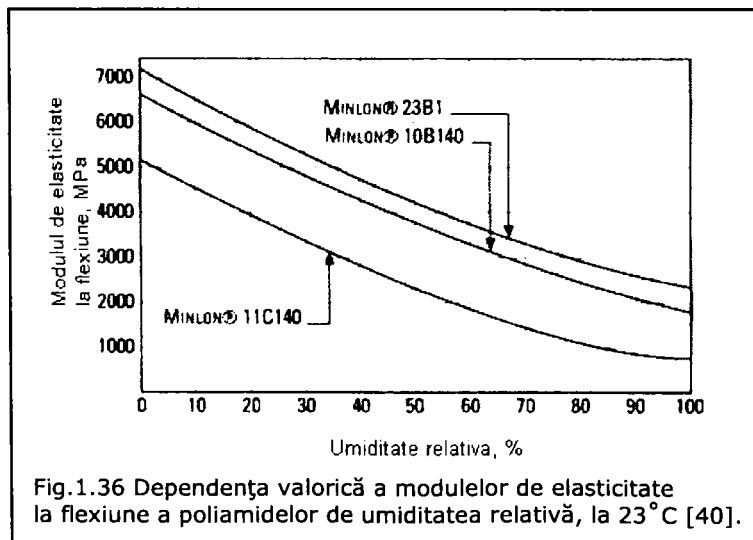
Se observă că cu cât crește temperatura, rezistența de rupere la întindere scade, respectiv cu cât temperatura este mai scăzută cu atât rezistența de rupere la întindere este mai mare. Acest comportament al poliamidelor la temperaturi scăzute le face să se regăsească într-o largă gamă de articole sportive de performanță solicitate la eforturi de întindere la temperaturi scăzute (alpinism – corzi, hamuri). Și rezistența la flexiune a poliamidelor este dependentă de temperatură, creșterea temperaturii duce la scăderea rezistenței la flexiune [44].

Efectul ranforsării poliamidei cu fibre de sticlă asupra rezistenței de rupere la întindere este reprezentat grafic în fig.1.35.

Creșterea procentului de fibre de sticlă în poliamide duce la creșterea rezistenței de rupere la întindere.

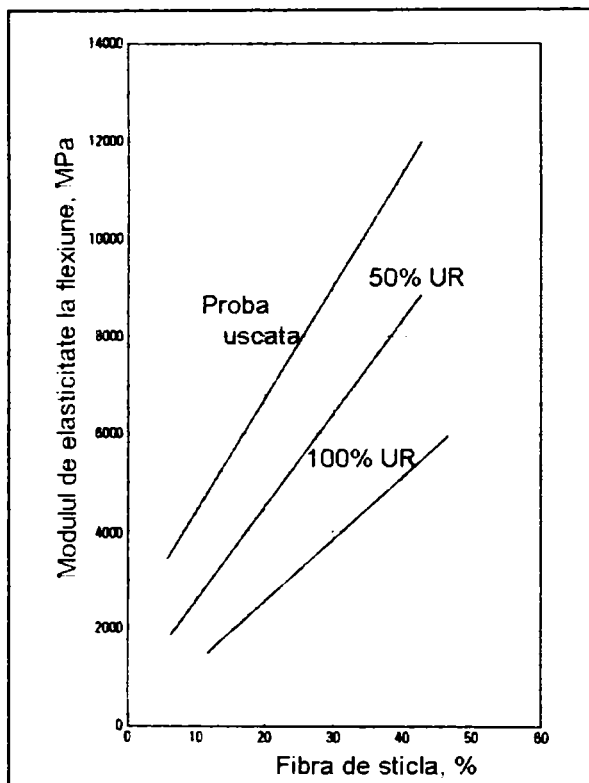
- Modulul de elasticitate la flexiune

Influența umidității relative asupra modului de elasticitate la flexiune, în cazul a trei tipuri de poliamide armate, este reprezentată grafic în fig.1.36.



Creșterea umidității relative duce la scăderea modulelor de elasticitate ale poliamidelor armate, respectiv la scăderea rigidității.

Pentru creșterea valorilor modulelor de elasticitate la flexiune poliamidele se ranfursează cu fibre de sticlă. Dependența modulelor de elasticitate de conținutul de fibre de sticlă din poliamide este reprezentată grafic în fig.1.37.



Se observă din reprezentarea grafică că odată cu creșterea procentului de fibre de sticlă din poliamide cresc și valorile modulelor de elasticitate la flexiune, adică rigiditatea piesei crește.

Fig.1.37 Dependența modulelor de elasticitate la flexiune de conținutul în fibre de sticlă al poliamidelor de tip Zytel 70G%HSL, la 23°C [40].

1.3.3 Proprietățile policarbonaților

Utilizarea policarbonaților în fabricarea articolelor sportive de performanță se face datorită următoarelor proprietăți:

- o excelentă transparentă;
 - o rezistență la șocuri deosebită la temperaturi scăzute;
 - o bună stabilitate dimensională;
 - utilizare într-un larg interval de temperatură;
 - produsele din policarbonați își păstrează intacte majoritatea proprietăților mecanice până în apropierea temperaturii de vitrifiere (150°C).
- Stabilitatea dimensională

Policarbonații ca și toți polimerii amorfii prezintă o contracție redusă la prelucrare ($\leq 0,7\%$) [46].

Absorbția redusă de apă din atmosferă le asigură o bună stabilitate dimensională într-o atmosferă umedă [47]. Într-o atmosferă cu 50% UR, policarbonații absorb maxim 0,15% apă la echilibru iar într-o atmosferă cu 100% UR policarbonații absorb maxim 0,35% apă.

• Curba efort-deformare

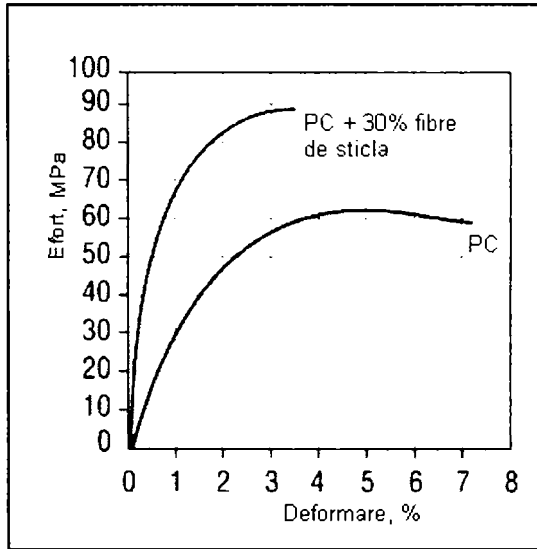


Fig.1.38 Curba efort-deformare în cazul policarbonatului neranforsat și al policarbonatului ranforsat cu fibre de sticlă [1].

Policarbonații prezintă o mică deformare până la rupere. Fig.1.38 reprezintă grafic dependența între deformare (alungire) și efort (la întindere) pentru un policarbonat neranforsat și pentru un policarbonat ranforsat cu 30% fibre de sticlă.

Variația curbei efort-deformare în funcție de temperatură, pentru un policarbonat de tip Xantar 18UR, este reprezentată în fig.1.39.

Xantar 18UR este un sortiment de policarbonat fabricat de firma DSM Engineering Plastics ce este caracterizat prin ICT = 23 g/10 min (în condiții de testare: 3 mm/1,5 kg) și printr-un modul de elasticitate, $E = 2800$ MPa.

Cu cât temperatura la care se face solicitarea este mai mică, cu atât efortul de întindere necesar alungirii probei până la rupere este mai mare.

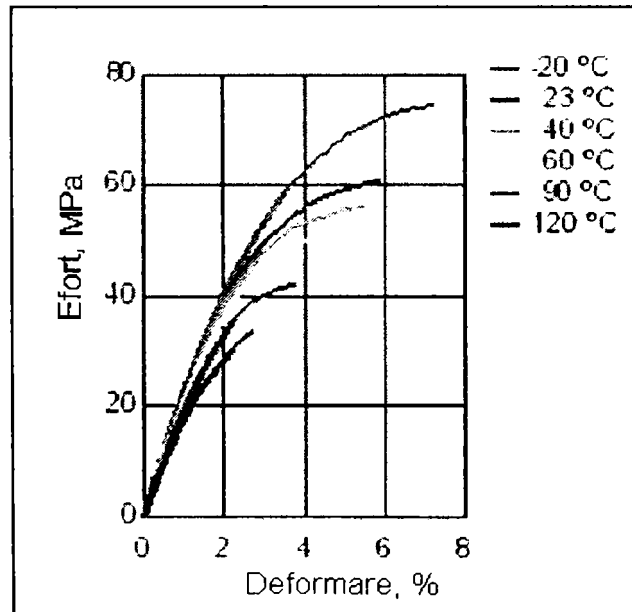


Fig.1.39 Curba efort-deformare în funcție de temperatură în cazul policarbonatului de tip Xantar 18UR [48].

- Modulul de elasticitate

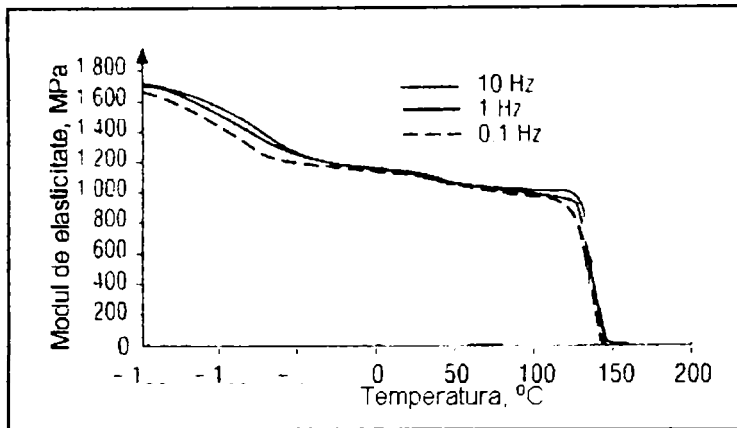


Fig.1.40 Variația modului de elasticitate al policarbonaților cu temperatura, la diferite frecvențe [1].

Din fig.1.40 se poate observa că într-un larg interval de temperatură (-150°C / +150°C) policarbonatul prezintă un bun modul de elasticitate, cu valori cuprinse între 1000-1700 MPa, dar când se apropie de temperatura de tranziție vitroasă, valoarea modului de elasticitate scade brusc.

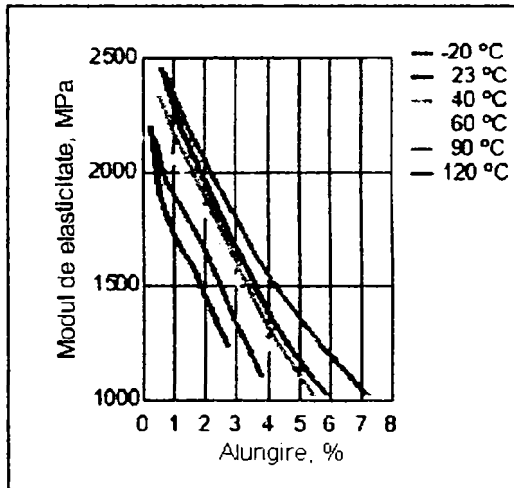


Fig.1.41 Variația modului de elasticitate cu alungirea, la diferite temperaturi pentru policarbonatul de tip Xantar 18UR [48].

Păstrarea rigidității și în general a proprietăților mecanice ale policarbonaților în acest interval larg de temperatură fac posibilă utilizarea lor în fabricarea articolelor sportive de performanță.

Variația modului de elasticitate cu alungirea la diferite temperaturi, pentru policarbonatul de tip Xantar 18UR este reprezentată în fig.1.41.

Cu cât alungirea este mai mare, cu atât valoarea modului de elasticitate este mai mică. O alungire la rupere mai mare o au probele de policarbonat solificate la temperaturi mai scăzute.

- Rezistența la șoc

Policarbonații prezintă o foarte bună rezistență la șoc, chiar și la temperaturi foarte scăzute (-80°C). Fig.1.42 prezintă o comparație între rezistența la șoc a mai multor polimeri tehnici industriali.

Se poate observa că, policarbonații prezintă cea mai bună rezistență la șoc dintre toți polimerii industriali și datorită ei sunt utilizați în fabricarea clapelor de închidere de la clăpări, a protecției vârfurilor schiurilor și a snowboardurilor, etc.

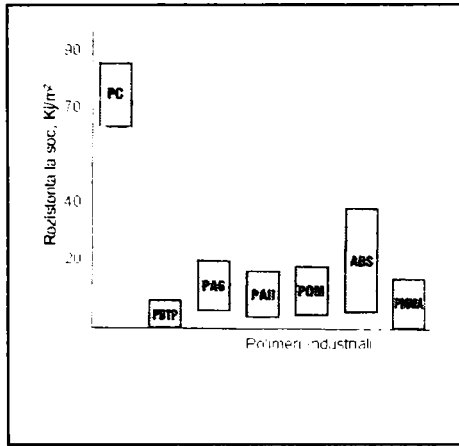


Fig.1.42 Comparația polimerilor industriali cu policarbonații în privința rezistenței la șoc [1].

• Temperatura de utilizare

Intervalul de temperatură de utilizare al produselor fabricate din policarbonați este foarte larg și în comparație cu alți polimeri este mai mare.

O comparație între diverși polimeri industriali și policarbonați în ceea ce privește temperatura de utilizare este reprezentată în fig.1.43.

Se observă că produsele fabricate din policarbonați sunt utilizate într-un interval de temperatură de la -80°C la $+135^{\circ}\text{C}$ mai larg în comparație cu produsele fabricate din poliamide sau din polioxi-metileni.

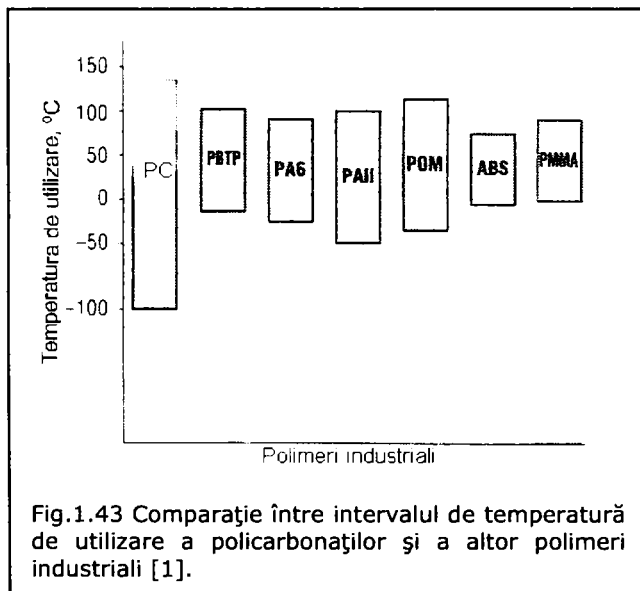


Fig.1.43 Comparație între intervalul de temperatură de utilizare a policarbonaților și a altor polimeri industriali [1].

• Transparența

Policarbonații sunt polimeri amorfi cu o excelentă transparență. Transmisia de lumină se face în proporție de 88-90%. La produsele injectate cu pereți groși, policarbonații își schimbă puțin culoarea luând o nuanță gălbuie. Indicile de refracție al unui policarbonat transparent și incolor este foarte ridicat (1,584).

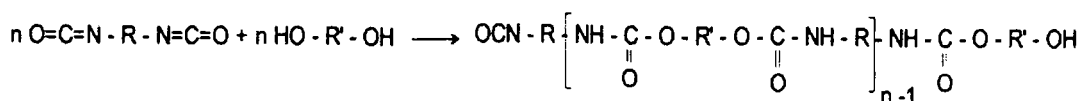
Policarbonații nu au o bună stabilitate la radiațiile UV și de aceea pentru produsele utilizate în exterior sunt tratați cu stabilizatori UV.

Gradul mare de transparență al policarbonaților îi fac să fie

utilizați în fabricarea ochelarilor de soare, ochelarilor de protecție, a vizierelor caștilor din ciclism, a protecției transparente a legăturilor de schi, etc.

1.3.4 Proprietățile poliuretanilor termoplastici

Poliuretanii termoplastici se obțin în urma reacției dintre diizocianați și polioli difuncționali [39,49]:



Poliolii pot fi dioli cu lanțuri lungi și dioli cu lanțuri scurte [50]. În urma reacției de poliadiție dintre cei trei componenți (diizocianat, diol cu lanț lung și diol cu lanț scurt) se formează poliuretanul liniar. Diolii cu lanț lung formează segmentul flexibil al poliuretanului. Combinația dintre diizocianat și diolul cu lanț scurt produce segmentul rigid al poliuretanului (fig.1.44).

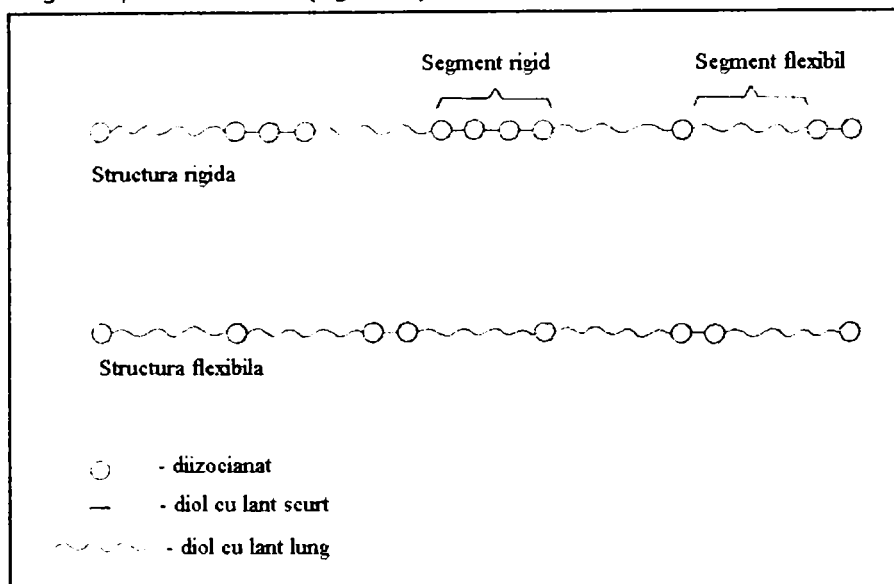


Fig.1.44 Structura poliuretanului termoplastic [50].

Proprietățile poliuretanului termoplastic depind de natura și de proporția componentelor inițiale și de condițiile de reacție. Tipurile de polioli utilizate la obținerea poliuretanului au o mare influență asupra proprietăților poliuretanului obținut în final. În chimia obținerii poliuretanilor se utilizează în mod curent două tipuri de polioli: poliesterii și polieterii cu grupări terminale –OH [1, 50].

Poliuretanii termoplastici pe bază de poliesteri-dioli prezintă [50]:

- înalte proprietăți mecanice,
- rezistențe înalte la căldură,
- sunt foarte rezistenți în uleiuri minerale și în fluide hidraulice,
- principalul lor dezavantaj este faptul că prezintă tendința de hidroliză ceea ce duce la scăderea rezistențelor mecanice în condiții severe de umiditate [1].

Poliuretanii termoplastici pe bază de polieteri-dioli prezintă:

- rezistență mărită la hidroliză,
- flexibilitate la temperaturi scăzute,
- rezistență la degradare microbiologică.

Toate tipurile de poliuretan conțin și diverși aditivi ce facilitează prelucrarea și procesarea sau măresc anumite proprietăți specifice. Ranforsarea cu fibre de sticlă a poliuretanului se face în scopul creșterii rigidității materialului. Un adaos de 5-30% mică duce la îmbunătățirea proprietăților mecanice (mărirea durtății, creșterea rezistenței la frecare) [51].

Poliuretanii termoplastici sunt utilizați în fabricarea echipamentelor sportive (ciăpări, protecții vârfuri schiuri, sănii, arbalete, etc.) [10,22,27].

- Rigiditatea

Chimia obținerii poliuretanului face posibilă producerea mai multor tipuri de poliuretan de diferite rigidități. Modulul de elasticitate este o mărime ce caracterizează rigiditatea materialelor plastice. Modulul de elasticitate este influențat de:

- temperatură,
- procentul de umiditate,
- orientarea macromoleculilor,
- raportul și durata de acționare a efortului,
- geometria epruvetelor de testare și de
- tipul echipamentelor de testare.

Fig.1.45 prezintă o comparație între modulele de elasticitate ale poliuretanilor termoplastici și ale altor materiale. Modulele de elasticitate ale poliuretanilor termoplastici variază între 10 MPa și 5000 MPa, deci se poate sesiza că unele tipuri de poliuretani prezintă module de elasticitate scăzute, asemănătoare cauciucului, iar alte tipuri de poliuretani prezintă module de elasticitate ridicate asemănătoare poliamidelor și policarbonaților.

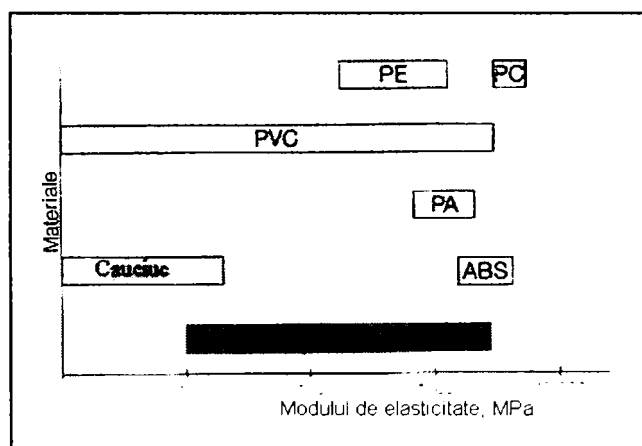


Fig.1.45 Comparație între modulele de elasticitate caracteristice mai multor tipuri de materiale [50].

Modulele de elasticitate sunt influențate de temperatură. De exemplu, influența temperaturii asupra modulelor de elasticitate ale poliuretanilor termoplastici pe bază de polieter este reprezentată grafic în fig.1.46.

Elastollan 1164D: poliuretan termoplastic, fabricat de firma Elastogran GmbH-grup BASF, pe bază de polieter cu duritatea de 64 Shore D, caracterizat printr-un efort de întindere la rupere de 50 MPa și printr-o alungire la rupere de 350%.

Elastollan 1195A: poliuretan termoplatic, fabricat de firma Elastogran GmbH-grup BASF, pe bază de polieter cu duritatea de 95 Shore A, caracterizat printr-un efort de întindere la rupere de 55 MPa și printr-o alungire la rupere de 500%.

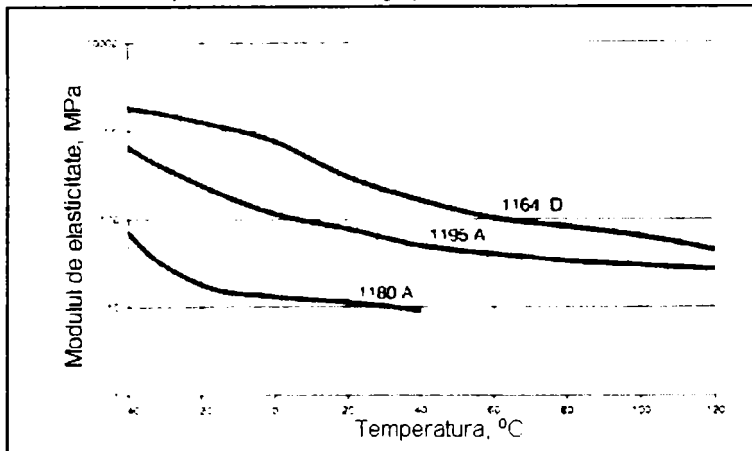


Fig.1.46 Influența temperaturii asupra modulelor de elasticitate la poliuretanii de tip Elastollan 1164 D, 1195 A și 1180 A [50].

Elastollan 1180A: poliuretan termoplatic, fabricat de firma Elastogran GmbH-grup BASF, pe bază de polieter cu duritatea de 80 Shore A, caracterizat printr-un efort de întindere la rupere de 45 MPa și printr-o alungire la rupere de 650%.

Creșterea temperaturii duce la scăderea valorilor modulelor de elasticitate atât la poliuretanii pe bază de poliesteri cât și la cei pe bază de polieteri. Rigiditatea poliuretanilor scade cu creșterea temperaturii.

- Duritatea

Duritatea poliuretanului termoplatic se micșorează pe măsură ce temperatura crește. Fig.1.47 arată variația durității cu temperatura pentru diferite tipuri de poliuretani.

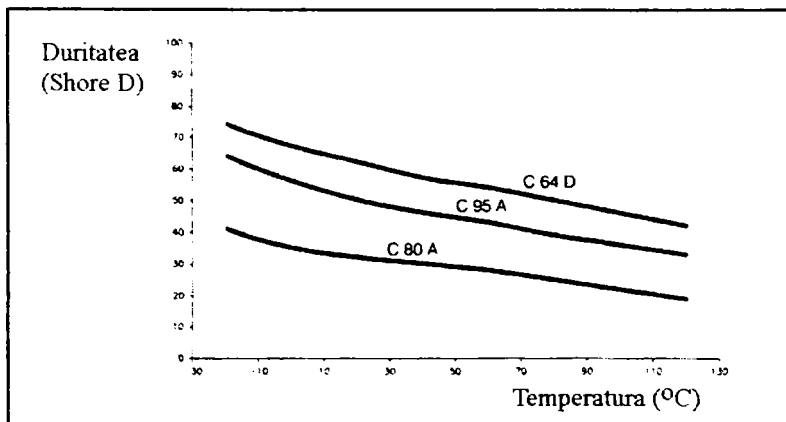


Fig.1.47 Influența temperaturii asupra durității poliuretanilor [50]:

C 64 D: Elastollan pe bază de poliester cu duritatea de 64 Shore D; C 95 A: Elastollan pe bază de poliester cu duritatea de 95 Shore A; C 80 A: Elastollan pe bază de poliester cu duritatea de 80 Shore A.

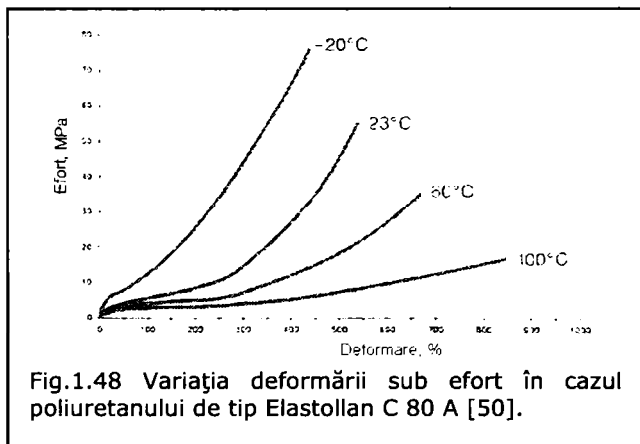
Elastollan C 64 D: poliuretan termoplasic, fabricat de firma Elastogran GmbH-grup BASF, pe bază de poliester cu duritatea de 64 Shore D, caracterizat printr-un efort de întindere la rupere de 45 MPa și printr-o alungire la rupere de 400%.

Elastollan C 95 A: poliuretan termoplasic, fabricat de firma Elastogran GmbH-grup BASF, pe bază de poliester cu duritatea de 95 Shore A, caracterizat printr-un efort de întindere la rupere de 55 MPa și printr-o alungire la rupere de 550%.

Elastollan C 80 A: poliuretan termoplasic, fabricat de firma Elastogran GmbH-grup BASF, pe bază de poliester cu duritatea de 80 Shore A, caracterizat printr-un efort de întindere la rupere de 50 MPa și printr-o alungire la rupere de 650%.

- Curba efort-deformare

Curba efort-deformare a poliuretanilor termoplastici este dependentă de temperatură.



Curbele ce reprezintă variația deformării în funcție de efortul aplicat pe o epruvetă de poliuretan termoplasic neranforsat, la mai multe temperaturi, sunt reprezentate grafic în fig.1.48.

Ceșeele se deformează la o deformare mai mare la un efort mai mic.

- Rezistență pe

Rezistența la rupere este termenul ce definește rezistența unei epruvete la propagarea

rupurii. Poliuretanii termoplastici sunt din acest punct de vedere mult mai rezistenți decât majoritatea materialelor termoplastice.

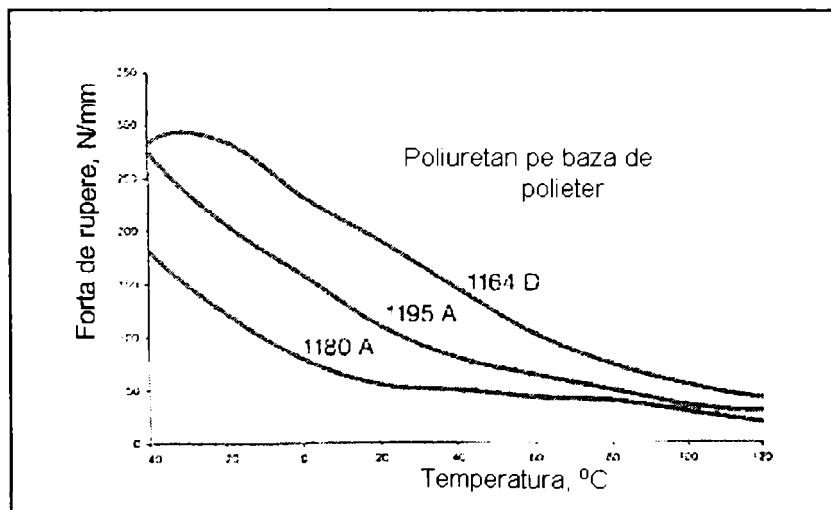


Fig.1.49 Variația rezistenței la rupere cu temperatura, în cazul poliuretanilor pe bază de polieteri (Elastollan 1164 D, 1195 A și 1180 A) [50].

Rezistența la rupere a poliuretanilor termoplastici este influențată de temperatură (fig.1.49).

- Rezistența la șoc

Rezistența la șoc a poliuretanilor termoplastici este o măsură a tenacității sau a fragilității lor. Poliuretanii termoplastici neranforsați, la temperatura camerei, sunt foarte rezistenți la șoc.

Tipurile de Elastollan pe bază de poliester ce au duritatea de 64 Shore D se rup la șoc doar la temperaturi mai mici de -10°C , iar mostrele pe bază de polieter ce au aceeași duritate se rup la șoc doar la temperaturi mai mici decât -20°C .

Se poate observa că poliuretanii pe bază de polieter au o flexibilitate mai mare la temperaturi scăzute decât poliuretanii pe bază de poliesteri. Există și tipuri speciale de poliuretani rezistenți la șocuri și la temperaturi mai scăzute decât -30°C .

- Rezistența la frecare (abraziune)

Poliuretanii injectabili prezintă o abraziune foarte scăzută. Pentru majoritatea tipurilor pierderea în urma abraziunii este mai mică decât 35 mm^3 . Abraziunea depinde de preuscarea eficientă a granulelor de poliuretan înaintea prelucrării.

1.3.5 Proprietățile polipropilenei

La fabricarea articolelor sportive care nu necesită rezistențe mecanice mari, rigiditate, rezistențe la șocuri la temperaturi scăzute se utilizează și polipropilena.

Polipropilena este un polimer termoplastic ce prezintă următoarele avantaje:

- excelent raport pret/calitate [52];
- se poate colora într-o largă paletă de culori;
- este usoară, având o densitate de $900\text{-}1020\text{ kg/m}^3$;
- stabilitatea dimensională nu este influențată de umiditate;
- se prelucrează ușor.

Polipropilena a fost utilizată în anii `70-`80 în fabricarea clăparilor, dar datorită rezistenței slabe la șoc la temperaturi scăzute a fost înlocuită cu poliuretanii termoplastici și cu poliamidele. Rezistența la șoc Izod, a polipropilenei, la -30°C , este foarte scăzută și are valoarea de $1,4\text{ KJ/m}^2$.

Polipropilena este utilizată la fabricarea tălpicilor din interiorul pantofilor de sport [53], a inserțiilor din pantofii de fotbal, a pedalelor bicicletelor, la dispozitivele de reglare a înălțimii pentru trotinete, etc.

1.3.5.1 Proprietățile fizice

Polipropilena este un material termoplastic cu un grad de cristalinitate de 60-70%, la grosimi mari este opacă, iar la grosimi mici este translucidă.

Aspectul polipropilenei, ca și al altor poliolefine, este alb lăptos iar la pipăit se aseamănă cu ceara.

Densitatea polipropilenei este de $900\text{-}1020\text{ kg/m}^3$ sau poate depăși 1020 kg/m^3 la piesele ranforsate cu fibre de sticlă, mică sau talc.

Creșterea gradului de cristalinitate la polipropilenă se traduce printr-o diminuare a solubilității și difuzibilității (permeabilității) difuzanților, deoarece transportul lor se face prin faza amorfă.

1.3.5.2 Proprietățile mecanice

La temperatura mediului ambiant (23°C), polipropilena semicristalină se găsește situată deasupra intervalului temperaturii de tranziție vitroasă (-10°C ÷ +10°C).

Proprietățile mecanice depind de masa molară, ca și la alți compuși macromoleculari.

Polipropilena este sensibilă la orientare, adică proprietățile mecanice sunt îmbunătățite dacă macromoleculele sunt orientate în direcția solicitării. Această orientare a macromoleculor în stare topită poate duce la o creștere a gradului de cristalizare. Această orientare poate fi prevăzută în cazul injectării polipropilenei prin alegerea judicioasă a punctului de injecție în vederea alimentării și curgerii topiturii în matrită.

Sunt de evitat tăieturile în piesele injectate deoarece ele slăbesc rezistența la șoc. Copolimerul polipropilenă-etilenă are o rezistență la șoc cu mult mai bună decât homopolimerul PP, deoarece secvențele -CH₂ - CH₂- din copolimer îi conferă acestuia o mare capacitate de amortizare [54].

- Curba efort – deformare

Deformarea sub efort a polipropilenei, la temperatura de 23°C, este prezentată în fig.1.50.

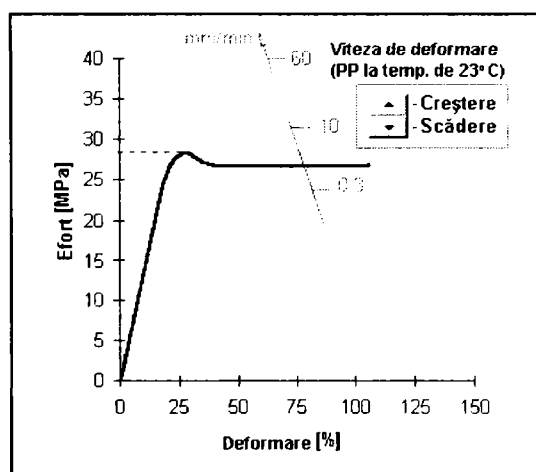


Fig.1.50 Curba efort-deformare pentru polipropilenă la temperatura de 23°C [60].

Creșterea vitezei de deformare a polipropilenei (la 23°C) duce la scăderea alungirii la rupere și la mărirea efortului.

Ca și în cazul celorlalți tehnopolimeri și în cazul polipropilenei, curba efort-deformare este influențată de temperatură [61,62]. Creșterea temperaturii duce la scăderea efortului necesar ruperii epruvetei.

Comparând efortul necesar rupei epruvetei la întindere în cazul polipropilenei cu efortul necesar rupei epruvetelor din POM, PA sau PC se observă că valoarea efortului în cazul polipropilenei este cu mult mai mică decât în cazul celorlalți tehnopolimeri (fig.1.51).

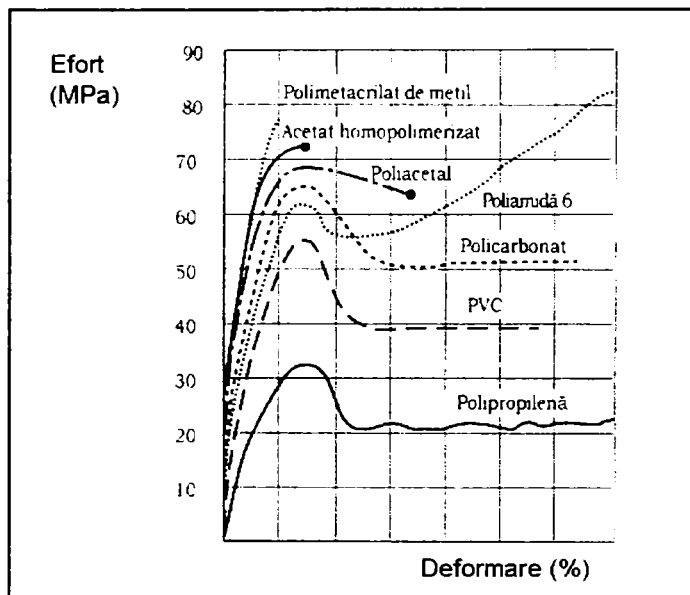
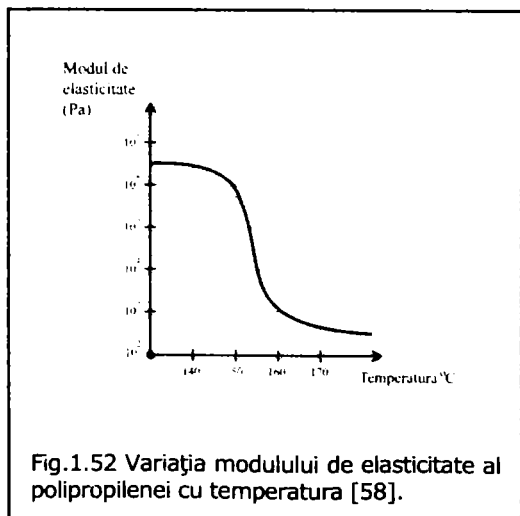


Fig.1.51 Diagrama efort-deformare pentru mai multe tipuri de tehnopolimeri [59].

• Modulul de elasticitate

Modulul de elasticitate al polipropilenei este influențat de temperatură (fig.1.52). Creșterea temperaturii duce la scăderea modulului de elasticitate al polipropilenei. Scăderea bruscă a modulului de elasticitate se regăsește în vecinătatea temperaturii de topire a polipropilenei (162°C) [1], respectiv în intervalul de temperatură cuprins între 145-155°C [58].



Materialele de ranforsare sunt mult utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale polipropilenei [55]. Prin introducerea silicatului de magneziu în polipropilenă crește rezistența la rupere la întindere, rigiditatea și rezistența la impact [56]. Prin introducerea fibrelor de sticlă (30%) în polipropilenă, rezistența la rupere la întindere se dublează iar modulul de elasticitate la întindere și rezistența la oboseală cresc [57].

- Rezistența la oboseală

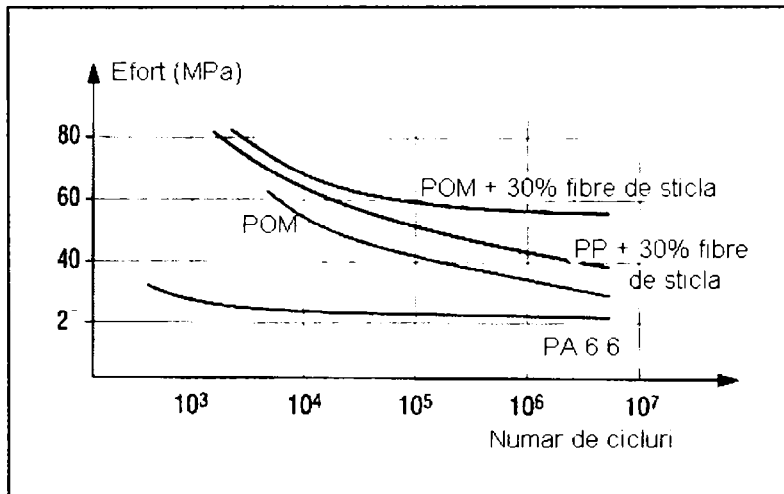


Fig.1.53 Exemple de comportare la oboseală pentru mai multe tipuri de tehnopolimeri [1].

În fig.1.53 se prezintă comparativ rezistența la oboseală pentru polioximetilenul neranforsat, polioximetilenul ranforsat cu 30% fibre de sticlă, poliamida 6.6 neranforsată și pentru polipropilena ranforsată cu 30% fibre de sticlă.

Prin introducerea unui procent de 40% talc în polipropilena homopolimer modulul de elasticitate crește de la aproximativ 1500 MPa la 4300 MPa.

Polipropilena prezintă o rezistență la frecare mai scăzută chiar decât polietilena.

Cap.2. Caracterizarea polimerilor prin metode termice. Considerații generale

2.1 Metode de analiză termică

În cele de mai jos, se va utiliza terminologia recomandată de *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)* [64].

Conform acestei terminologii, prin *analiză termică* se înțelege un grup de tehnici prin care se monitorizează, funcție de timp sau de temperatură, o proprietate fizico-chimică a probei investigate, atunci când temperatura probei, într-o anumită atmosferă, este programată. Programarea poate implica încălzirea sau răcirea conform unei funcții de variație a temperaturii în timp (program de temperatură) sau menținerea constantă a temperaturii. O enumerare extensivă a tehnicilor de analiză termică este prezentată în tabelul 2.1 [65].

Tabelul 2.1 Tehnici de analiză termică [65].

Nr. crt.	Tehnica	Abreviere	Proprietate	Utilizare
1	Termogravimetrie (Analiza termogravimetrică)	TG TGA	Masa	Descompuneri Oxidări Deshidratări
2	Analiza termică diferențială	DTA	Diferența de temperatură	Tranziții de fază Reacții chimice
3	Calorimetrie diferențială dinamică	DSC	Flux termic	Capacitate calorică Tranziții de fază Reacții chimice Calorimetrie
4	Analiza termomecanică	TMA	Deformări	Schimbări mecanice Dilatări, contracții
5	Analiza mecanică dinamică	DMA	Module	Tranziții de fază Reticularea polimerilor
6	Analiza termică dielectrică	DETA	Permitivitatea	Tranziții de fază Transformări ale polimerilor
7	Analiza gazelor emanate	EGA	Gaze	Descompuneri Reacții catalitice și de suprafață
8	Termofotometria		Proprietăți optice	Tranziții de fază Reacții de suprafață Schimbări de culoare
9	Termosonimetria	TS	Sunet	Procese mecanice și chimice
10	Termomagnetometria	TM	Magnetică	Variația proprietăților magnetice Puncte Curie

11	Termoluminescența	TL	Lumina emisă	Defecte în material
12	Analiza termică a emanațiilor	ETA	Degajări de gaz	Schimbări structurale
13	Analize termice simultane	STA		Una sau mai multe tehnici simultane
14	Analiza termică cu viteză controlată	CRTA	Viteza de variație a propr. este constantă	Cinetica proceselor chimice

Cele mai frecvent utilizate sunt tehnicile TG, DTA, DSC și DMA. Aceste tehnici sunt folosite pentru caracterizarea polimerilor tehnici [66,67,68].

Aparatele ce înregistrează curbele TG, trasează simultan și curba termogravimetrică derivată (DTG).

2.1.1 Analiza termică gravimetrică

Analiza termogravimetrică constă în înregistrarea masei probei în funcție de temperatură sau de timp ($m = f(T)$; $m = f(t)$) atunci când, într-o anumită atmosferă, temperatura probei variază după un anumit program (cel mai frecvent se utilizează programe liniare de temperatură, când proba se încălzește sau se răcește cu viteză constantă). Curba obținută se numește curbă termogravimetrică (TG), de piroliză sau termogramă (fig.2.1 și fig.2.2). Pentru a pune în evidență etapele procesului investigat, majoritatea aparatelor de analiză TG trasează simultan și curba termogravimetrică derivată (DTG) - ($dm/dT = f(T)$) [65, 69 - 71].

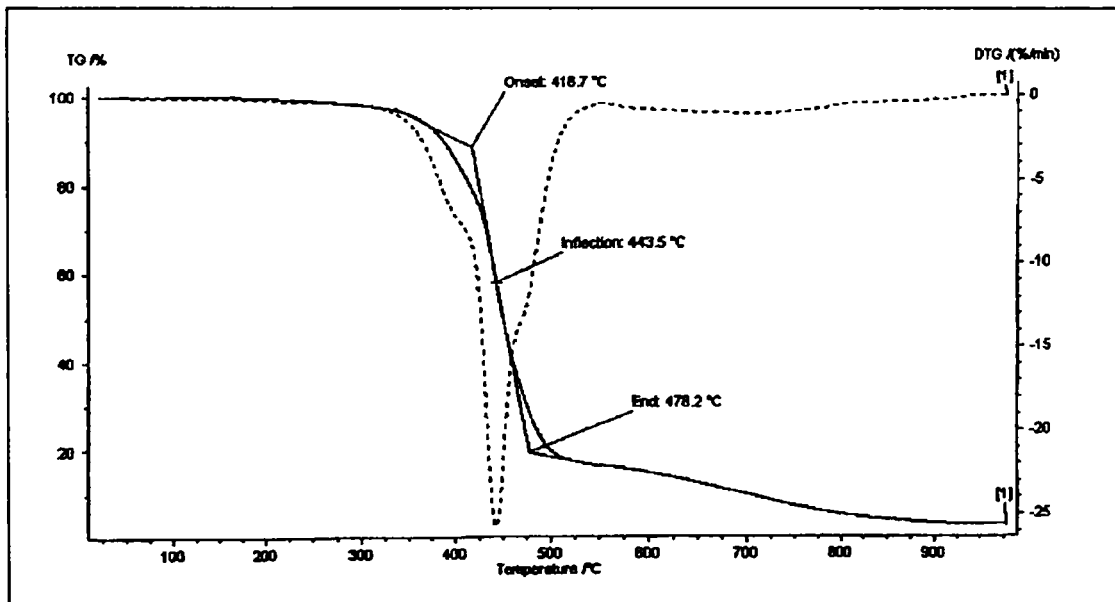
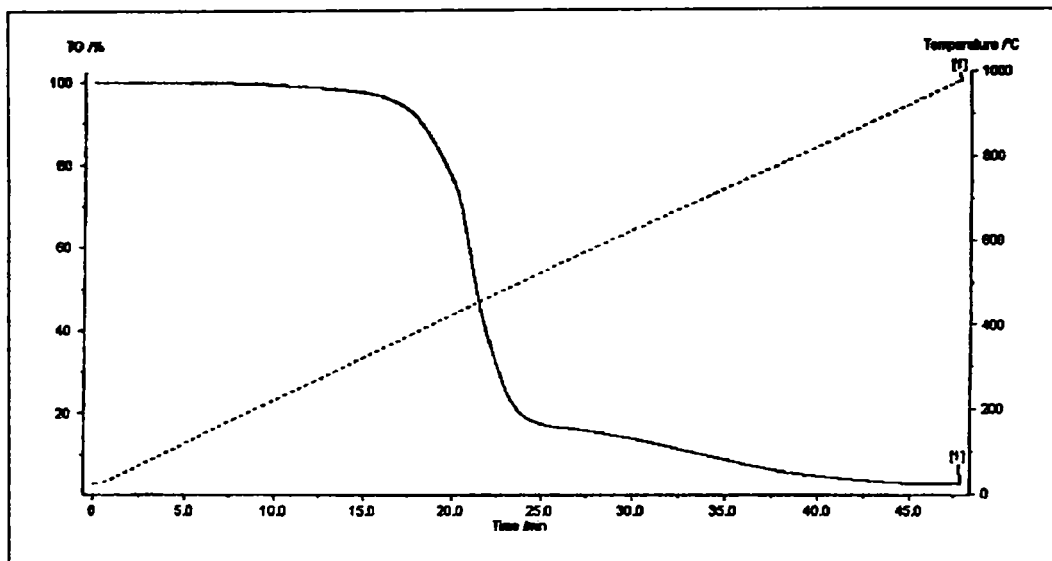


Fig.2.1 Curbă termogravimetrică [$m = f(T)$].

Fig.2.2 Curbă termogravimetrică [$m = f(t)$].

2.1.2 Analiza termică diferențială (DTA) și DSC

Analiza termică diferențială (DTA) constă în măsurarea și înregistrarea diferenței ΔT dintre temperatura probei de cercetat și temperatura unui material inert de referință, în condițiile în care temperatura cuptorului urmează un anumit program.

Tehnica DSC este similară cu tehnica DTA, cu menționarea faptului că în această tehnică se măsoară diferența de flux termic între proba de analizat și proba de referință.

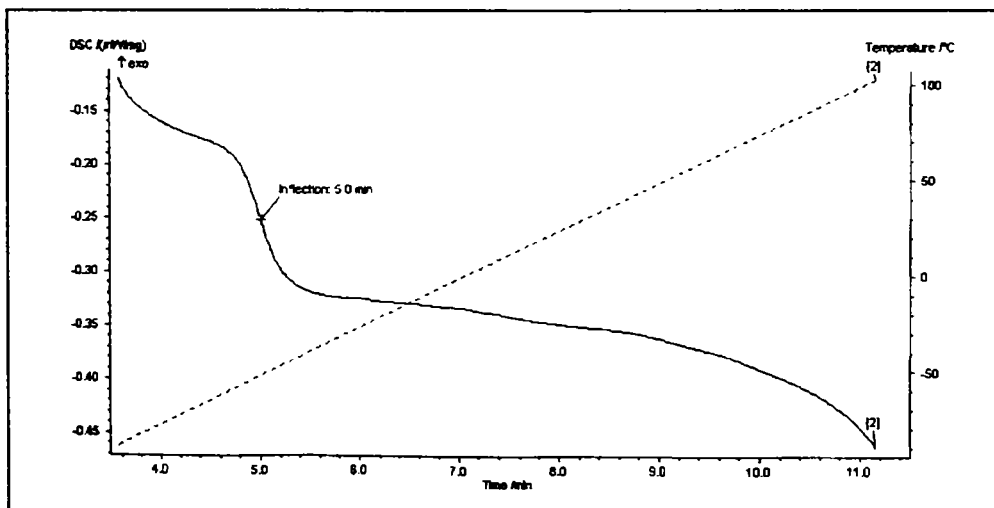


Fig.2.3 Curbă DSC.

2.1.3 Principiul analizei mecanice dinamice (DMA)

Fig.2.4 prezintă cicluri de deformare consecutive pentru aceeași probă de polimer. Aria buclei de histereză (pierdere mecanică) se observă că scade de la ciclu la ciclu.

După un timp lung (mai multe cicluri), ea devine minimă și practic încetează să se modifice [32]. Se poate afirma că după un număr definit de deformări ciclice se instalează condițiile de stare staționară a deformării.

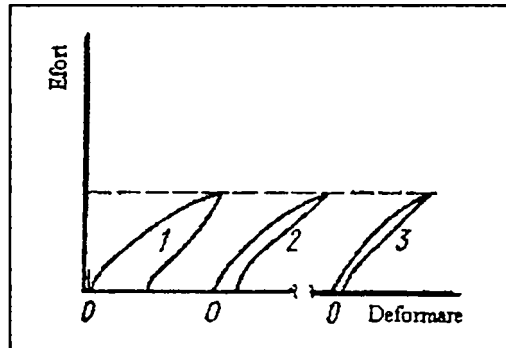


Fig.2.4 Reducerea suprafeței pierderii de histereză la repetarea ciclurilor întindere-contrație (1, 2 și 3). După un număr (n) de cicluri aria buclei devine stabilizată [33].

Pentru studiul proprietăților de relaxare a polimerilor este interesant să se măsoare capacitatea lor de relaxare în aceste condiții. Este de dorit ca valoarea deformării limită pe parcursul unui ciclu să fie minimă. Aceasta permite ca investigarea să fie realizată pe un polimer virtual nedeformat în regiunea liniară a elasticității. Aceasta face mai ușoară determinarea unei relații cantitative între proprietățile și structura polimerului, relații care se modifică la deformări mari (de sute de procente). Este de dorit să se poată modifica durata unui ciclu în timpul testului, adică a avea posibilitatea de modificări apreciable a frecvenței acțiunii forței asupra probei.

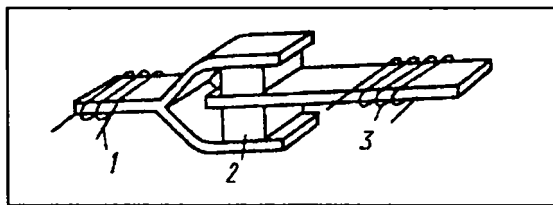


Fig.2.5 Unitate de lucru a unui instrument pentru supunerea unei probe la o sarcină cu frecvență mare [33]: curentul este alimentat în bobina (1) care produce vibrații în proba (2), care sunt transmise la o bobină de măsurare (3).

Pentru acest caz este imposibilă utilizarea dinamometrelor. Acestea se utilizează pentru obținerea curbelor efort-deformare pentru cicluri cu durată de secunde sau chiar minute. De aceea pentru scopul urmărit este convenabilă utilizarea unui instrument cum este cel prezentat în fig.2.5.

Proba 2 sub formă a două bare subțiri este lipită de două plăci, una rectangulară și una sub formă de furcă. Dacă se trece un curent alternativ prin bobina 1, al cărui miez este coada plăcii sub formă de furcă, aceasta va vibra într-un plan orizontal. Operarea pe aparat poate fi astfel organizată încât placa sub formă de furcă să aplice asupra probei un efort de compresie care variază sinusoidal. În bobina 3 se induce un curent care poate fi utilizat la caracterizarea valorii deformației probei. O modificare sinusoidală în efort va produce o modificare sinusoidală în deformare. Este posibil și reversul, să se producă o deformare sinusoidală și să se măsoare efortul sinusoidal. Aceasta nu va afecta rezultatele.

Reprezentarea sinusoidală a efortului și a deformării este prezentată în fig.2.6, pentru un corp elastic ideal, unul vâscos ideal și pentru un polimer vâscoelastic.

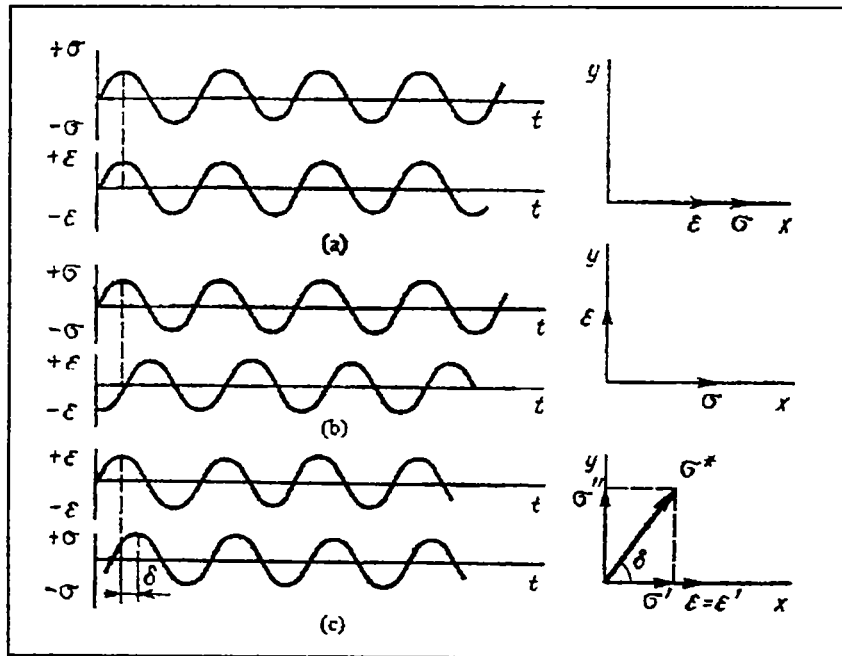


Fig.2.6 Sinusoidele efort și deformare și diferența de fază între ele pentru deformări la frecvență mare [33]: a) corpuri elastice; b) corpuri vâscoase; c) corpuri vâscoelastice.

Dacă se consideră deformarea unui corp elastic, sinusoida deformării are forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \quad (2.1)$$

Având în vedere că după legea lui Hooke $\sigma = G \cdot \varepsilon$, se obține pentru efort expresia:

$$\sigma = G \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \quad (2.2)$$

Efortul, ca și deformarea, variază sinusoidal și nu este diferență de fază între ele (ecuațiile 2.1 și 2.2) deoarece ambele conțin $\sin \omega t$. Aceasta înseamnă că un corp elastic reacționează instantaneu la un efort exterior (fie efort sau deformare). Maximul amplitudinii efortului σ_0 corespunde cu maximul amplitudinii deformării ε_0 . La o deformare sinusoidală a unui corp elastic unghiul de defazare între efort și deformare este 0° .

Pentru un lichid ideal la aplicarea unui efort care variază sinusoidal avem:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \quad (2.3)$$

Conform legii lui Newton pentru curgerea lichidelor vâscoase:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.4)$$

Combinând relațiile (2.3) și (2.4) se obține:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_o}{\eta} \cdot \sin \omega t \quad (2.5)$$

Integrarea ecuației (2.5) conduce la:

$$\varepsilon = -\frac{\sigma_o}{\eta \cdot \omega} \cdot \cos \omega t = \frac{\omega_o}{\eta \cdot \omega} \cdot \sin(\omega t - \pi/2) \quad (2.6)$$

Comparând ecuațiile (2.3) și (2.6) rezultă că într-un lichid vâscos deformările după o lege sinusoidală, cauzează un efort care variază tot sinusoidal, dar sinusoida deformării este în urma celei de efort cu un unghi de $\pi/2$. Se poate observa din fig.2.6 *b* că la amplitudine zero a deformării corespunde maximul efortului, altfel spus la acest punct se observă maximul vitezei de deformare.

Dacă la deformarea unui corp elastic defazajul este 0, iar pentru un corp vâscos este $\pi/2$, atunci pentru un corp vâscoelastic defazajul va fi mai mare decât zero dar mai mic decât $\pi/2$. Defazajul efortului față de deformare este rezultatul procesului de relaxare. La fiecare valoare dată a deformării sau efortului, este necesar un timp ca celălalt parametru să atingă valoarea sa, funcție de natura polimerului, adică dependent de timpul de relaxare. Din punct de vedere al defazajului dintre efort și deformare unghiul este δ ($0 < \delta < \pi/2$), deci se poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \cdot \sin \omega t \quad \text{și} \quad \sigma = \sigma_o \cdot \sin(\omega t - \delta) \quad (2.7)$$

Examinarea fig.2.6 *c* arată că dacă vectorul deformare este de-a lungul axei x , atunci vectorul efort este defazat cu un unghi δ . Fig.2.6 *c* amintește de diagrama care prezintă defazajul între tensiune și curent într-un circuit electric cu rezistență și reactanță inductivă.

Realizând proiecțiile vectorului efort pe axele $x - y$ se obțin valorile σ' și respectiv σ'' . Prin urmare vectorul efort poate fi exprimat printr-un număr complex (prin analogie cu diagrama tensiune - curent pentru un circuit de curent alternativ):

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (2.8)$$

unde σ' este partea reală și $i\sigma''$ este partea imaginară. Dacă sinusoida deformării este stabilită inițial, atunci vectorul ε coincide cu partea sa reală, adică:

$$\varepsilon = \varepsilon' \quad (2.9)$$

Având în vedere ecuațiile (2.8) și (2.9), se obține următoarea expresie pentru modulul corpurilor vâscoelastice supuse la o sarcină sinusoidală:

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + i \cdot \frac{\sigma''}{\varepsilon} \quad (2.10)$$

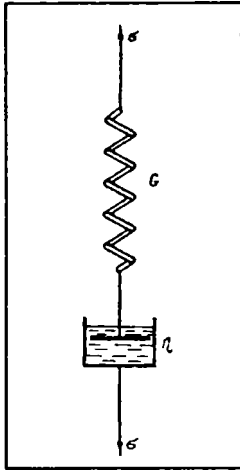
și de aici:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.11)$$

Se poate utiliza fig.2.6 *c* pentru stabilirea unghiului de defazaj:

$$\text{tg } \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.12)$$

Se observă că efortul apărut la o deformare sinusoidală a unui corp vâscoelastic se exprimă printr-un număr complex. Modulul este și el deci un număr complex (ecuația 2.11).



Se utilizează modelul Maxwell (fig.2.7) pentru aprecierea cantitativă a celor două componente ale modulului complex, G' și G'' . Modelul Maxwell este un model simplu utilizat în studiul corpurilor vâscoelastice și este format dintr-un resort de oțel și un amortizor, legați în serie. Se cunoaște că un număr complex z se poate exprima nu numai ca $z = x + iy$, ci și prin $z = a \cdot e^{bi}$.

Se va utiliza a doua cale de scriere pentru exprimarea deformării, care de altfel variază cu timpul, adică $\varepsilon(t)$:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.13)$$

Din această relație se determină viteza deformării:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

Introducând ecuația 2.14 în ecuația generală de deformare a unui model pentru un corp vâscoelastic (2.15):

Fig.2.7 Modelul Maxwell [33].

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.15)$$

la deformarea modelului Maxwell se obține:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{G}{\eta} \cdot \sigma(t) = i \cdot G \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.16)$$

Aici G este modulul resortului, η este vâscozitatea lichidului din amortizor, iar efortul variază cu timpul, $\sigma = f(t)$.

Se știe că modelul Maxwell exprimă o vâscoelasticitate liniară, adică la o anumită viteză de acțiune a forței efortul din model este direct proporțional cu deformarea. Aceasta este valabil de asemenea pentru un efort și o deformare variabile în timp, când factorul de proporționalitate, modulul, depinde de frecvență ($i\omega$):

$$\sigma(t) = G^*(i\omega) \cdot \varepsilon(t) \quad (2.17)$$

Introducând în ecuația 2.16 valorile pentru $\sigma(t)$ și $d\sigma/dt$ din ecuația 2.17, după transformări se obține:

$$(i \cdot \eta \cdot \omega + G) \cdot G^*(i\omega) = i \cdot G \cdot \eta \cdot \omega \quad (2.18)$$

și apoi valoarea modulului complex ca funcție de frecvență:

$$G^*(i\omega) = \frac{i \cdot G \cdot \eta \cdot \omega}{G + i \cdot \eta \cdot \omega} \cdot \frac{G - i \cdot \eta \cdot \omega}{G - i \cdot \eta \cdot \omega} = \frac{\eta^2 \cdot \omega^2 \cdot G}{G^2 + \eta^2 \cdot \omega^2} + i \cdot \frac{\eta \cdot \omega \cdot G^2}{G^2 + \eta^2 \cdot \omega^2} \quad (2.19)$$

Din compararea ecuațiilor 2.19 și 2.11 se obține:

$$G' = \frac{\eta^2 \cdot \omega^2 \cdot G}{G^2 + \eta^2 \cdot \omega^2} \quad \text{iar} \quad G'' = \frac{\eta \cdot \omega \cdot G^2}{G^2 + \eta^2 \cdot \omega^2} \quad (2.20)$$

Fig.2.8 prezintă dependența de frecvență a valorilor G' și G'' descrise de ecuația 2.20. Derivata lui G'' în funcție de ω determină valoarea sa maximă pentru $\omega = G/\eta$. Introducând această valoare a lui ω în ecuația 2.20 pentru G'' , se obține înălțimea picului ca fiind egală cu $G/2$. Punctul de inflexiune al curbei $G' = f(\omega)$ coincide cu maximumul curbei $G'' = f(\omega)$.

Se poate calcula lucrul pierdut în fiecare ciclu în mod similar (timpul se modifică de la 0 la t):

$$W = \int_0^t \sigma \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot dt = \frac{\pi \cdot G^2 \cdot \eta \cdot \omega \cdot \varepsilon_0^2}{G^2 + \eta^2 \cdot \omega^2} \quad (2.21)$$

Dacă se presupune pentru simplificare că $\varepsilon_0 = 1$, se observă din ecuația (2.21) că

$$W = \pi \cdot G'' \quad (2.22)$$

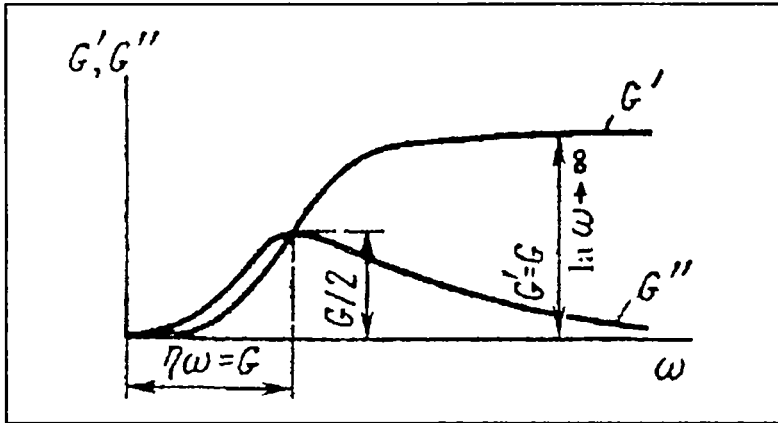


Fig.2.8 Dependența de frecvență a componentelor G' și G'' din modulul complex [33].

Astfel s-a explicat sensul fizic al expresiei (2.11) pentru modulul complex: G''

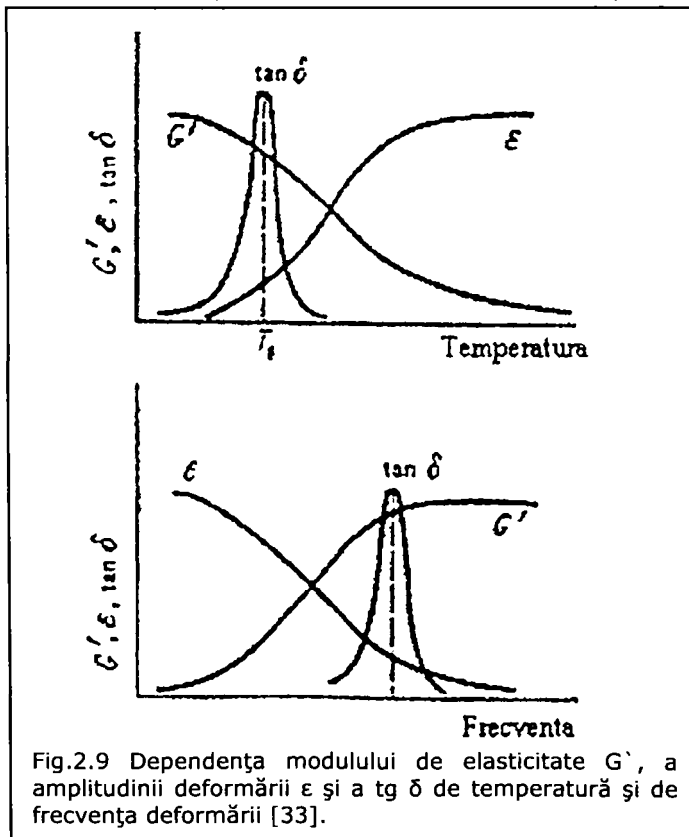


Fig.2.9 Dependența modulului de elasticitate G' , a amplitudinii deformării ε și a $\tan \delta$ de temperatură și de frecvența deformării [33].

este măsura lucrului pierdut (consumat ireversibil) într-un ciclu; în consecință G' este o măsură a elasticității polimerului. Se poate spune că G' arată că energia acumulează polimerul la o deformare dată, care apoi este cedată când sarcina este îndepărtată.

Aceasta explică numele compo. e. telor modulului complex, modulul de înmagazinare (G') și modulul de pierdere (G'').

S-a văzut că pierderea maximă de energie (pierderea de histereză) corespunde maximului valorii G'' , care are loc la o frecvență $\omega = G/\eta$. Frecvența este reciproca timpului, $\omega = 1/t$, și se știe că timpul de relaxare al polimerului este $\tau = \eta/G$. Pierderea de histereză

maximă are loc la $t = \tau$, adică când durata forței (determinate de frecvența ω) coincide ca valoare cu timpul de relaxare a polimerului și de aici rezultă numărul $D = 1$. Numărul D este denumit criteriul sau numărul Deborah și reprezintă raportul dintre timpul de relaxare și durata de acționare a forței, τ/t .

Numărul D se poate modifica nu numai când t (sau τ) se modifică, ci și când τ se modifică pentru un t constant. Timpul de relaxare, τ , poate fi modificat prin utilizarea de temperaturi diferite. Fig.2.9 arată cum G'' , $\tan \delta$ și amplitudinea deformării ϵ depind de frecvența ω și de temperatura T .

În practică este adesea convenabilă caracterizarea pierderilor de histereză nu prin valoarea G'' , ci de tangenta pierderii $\tan \delta$ determinată de ecuația (2.12). Dependența lui $\tan \delta$ de T sau ω este caracterizată tot de o curbă cu un maxim. Acest maxim este foarte apropiat de punctul pentru care $D = 1$.

Maximul pe curba lui $\tan \delta$ funcție de T practic coincide cu temperatura de vitrifiere (T_v), fapt pentru care T_v este adesea determinată din poziția picului pe curba tangentei pierderii.

2.2 Aplicații ale analizei termice

2.2.1 Informații obținute prin tehnicile DTA, DSC și DMA

Principalele fenomene fizice și chimice ce pot fi detectate prin utilizarea tehnicilor DTA și DSC sunt sumarizate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2 Fenomene fizice și chimice detectabile prin DTA și DSC [65].

Fenomen	Efect termic endoterm	Efect termic exoterm
Fizic		
Topire	+	
Cristalizare		+
Vaporizare	+	
Sublimare	+	
Tranziție vitroasă	Nu există efect termic, ci schimbarea liniei de bază	Nu există efect termic, ci schimbarea liniei de bază
Tranziții cristaline	+	+
Chimic		
Deshidratare	+	
Descompunere	+	(+)
Degradare oxidativă		+
Reacții în fază solidă	+	+
Combustie		+
Polimerizare		+
Reticulare		+

Menționăm că, prin tehnicile DTA și DSC se pot pune în evidență și procesele de degradare termică și degradare termo-oxidativă a materialelor de natură anorganică și de natură organică. Degradarea termică constă în descompunerea materialului în compuși cu masă moleculară mai mică și este caracterizată prin picuri endoterme. Degradarea termo-oxidativă constă în interacția materialului cu oxigenul și este caracterizată prin picuri exoterme.

Prin tehnicile DTA și DSC se poate evalua *domeniul de stabilitate chimică* a unui material, adică domeniul de temperatură în care, printr-o tehnică analitică rapidă (cum ar fi DTA și DSC), nu este pus în evidență un proces de degradare termică sau termo-oxidare.

Curba DTA sau DSC este specifică fiecărui material. De aceea, fiecare din aceste metode poate fi considerată drept o *spectroscopie termică* prin care se poate identifica un material. Aplicarea acestei metode de identificare a materialelor necesită standardizarea metodelor de analiză termică [65], ceea ce este o sarcină dificilă datorită influenței factorilor operaționali asupra rezultatelor DTA și DSC.

Prin tehnica DMA se obțin curbe grafice ce redau variația modulului de înmagazinare în funcție de temperatură și frecvență, curbe ce redau variația energiei de activare pentru procesul de tranziție vitroasă și curba din care se poate identifica temperatura de vitrifiere a polimerului analizat, din maximul tangentei pierderii ($\text{tg } \delta$).

2.2.2 Aplicații ale termogravimetriei

Menționăm că fiecare material prezintă o curbă TG specifică ce poate fi utilizată pentru identificare. Totuși, și în cazul analizei TG, apare problema standardizării care este dificil de rezolvat, având în vedere influența factorilor operaționali asupra rezultatelor termogravimetrice.

Cele mai importante aplicații ale analizei termogravimetrice în domeniul materialelor sunt:

- determinarea stabilității termice relative;
- determinarea conținutului de apă sau alte ingrediente volatile ale materialelor de sinteză sau naturale;
- analiza cantitativă a diferitelor sisteme de materiale și amestecuri;
- studiul reactivității materialelor și compușilor solizi.

2.2.3 Aplicații ale tehnicilor cuplate (simultane sau combinate) în cazul investigării degradării polimerilor și materialelor compozite

Procesele ce au loc la încălzirea polimerilor sau a materialelor compozite sunt complexe. Astfel degradarea termică sau degradarea termo-oxidativă poate consta din mai multe reacții chimice consecutive, simultane, reversibile sau înlănțuite. De aceea, pentru elucidarea acestor probleme trebuie utilizate mai multe tehnici cuplate (simultane sau combinate).

Există aparate în care metodele de analiză termică sunt cuplate simultan. Investigarea polimerilor și materialelor compozite cu acest aparat prezintă următoarele avantaje:

- se poate face distincția între tranzițiile de fază și procesele de descompunere sau termo-oxidare;
- analizele TG și DTA sunt efectuate în aceleași condiții, înlăturându-se astfel factorii operaționali ce ar putea fi diferiți atunci când analizele se efectuează separat;
- se poate asocia direct variația masei probei cu efectul termic.

Pentru o investigație mai aprofundată a proceselor ce au loc la încălzirea polimerilor și a materialelor compozite, tehnicile de analiză termică sunt cuplate cu alte tehnici, cum ar fi cromatografia de gaze, cromatografia de lichide, spectroscopia IR, spectroscopia UV, spectroscopia de masă, spectroscopia RMN.

În fig.2.10 este reprezentată o schemă ce ilustrează posibilitățile de utilizare a unor tehnici cuplate în studiul degradării polimerilor sau a compozitelor.

Degradarea termică și termo-oxidativă a materialelor polimerice poate fi efectuată în aparate de analiză termică (TG, DTA sau DSC) în care se poate lucra în atmosferă controlată (atmosferă inertă – pentru degradarea termică; atmosferă oxidantă – pentru degradarea termo-oxidativă).

Prin utilizarea tehnicilor cuplate de studiu al degradării polimerilor și materialelor compozite se pot determina:

- etapele procesului de degradare;
- natura produșilor rezultați prin degradare;
- influența diferiților factori asupra structurii și morfologiei probelor investigate, care la rândul lor determină comportarea la degradare.

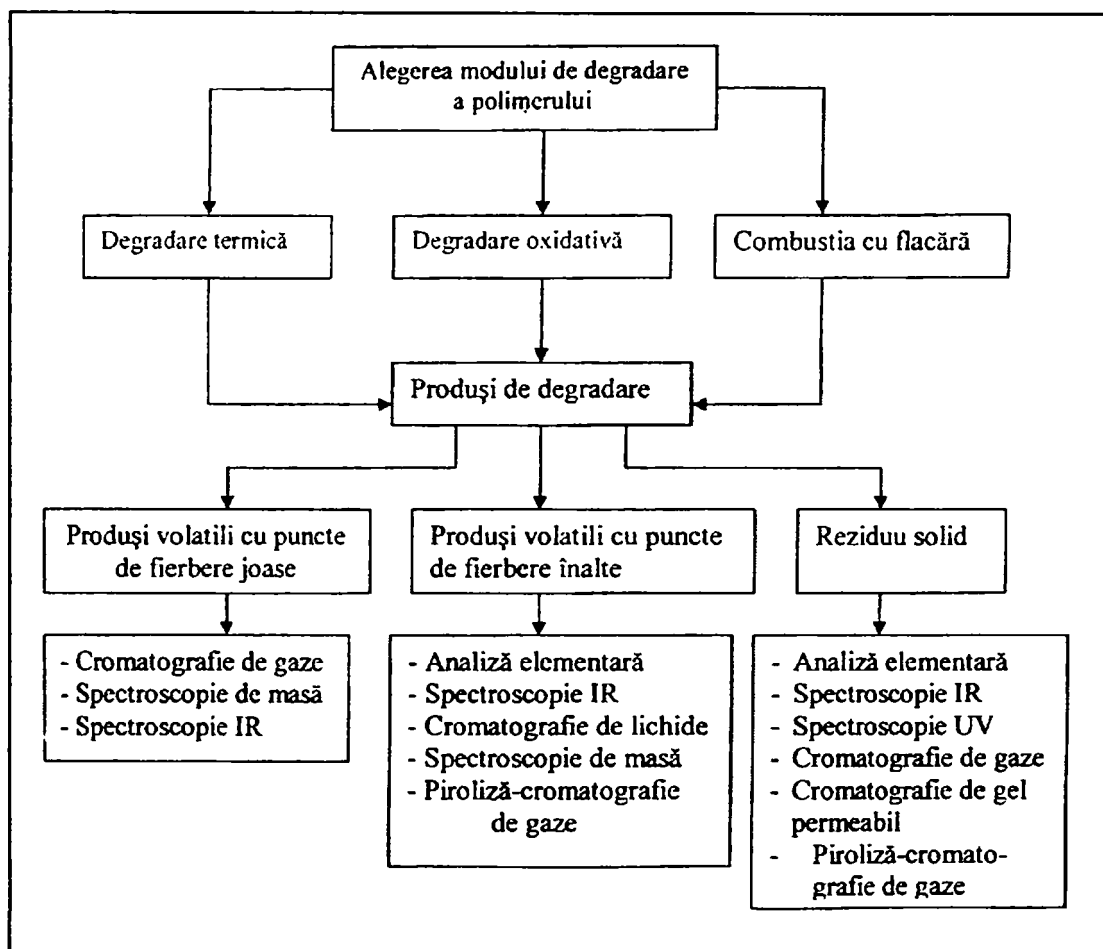


Fig.2.10 Posibilități de utilizare a unor tehnici cuplate în studiul degradării polimerilor.

B. CONTRIBUȚII EXPERIMENTALE

Scopul lucrării

Studiul experimental și-a propus urmărirea unor modificări aparute în polimeri ca urmare a condițiilor de prelucrare prin injecție, în special influența temperaturii.

În vederea realizării acestui studiu s-au ales cinci tehnopolimeri reprezentativi pentru domeniul articolelor sportive de înaltă performanță.

Etapele de desfășurare ale studiului au presupus prelucrarea prin injecție a acestora cu variația controlată a temperaturii și analizele termice adecvate pentru stabilirea efectului variației temperaturii de injecție asupra principalelor caracteristici fizice ale polimerilor cercetați.

Cap.3. Materiale folosite

Materialele plastice utilizate în injectarea probelor necesare părții experimentale a lucrării, au fost următoarele tipuri de tehnopolimeri:

- Tenac 2013A (polioximetilen),
- TECHNYL A 221 (Dry) (poliamidă 6.6),
- Xantar 18 UR (policarbonat),
- Desmopan KA 8377 (poliuretan termoplast),
- Homopolymer Resin 100-GBO6 (polipropilenă).

Toate cele cinci tipuri de tehnopolimeri sunt polimeri fără materiale de umplutură. Ele au fost alese în acest mod pentru ca materialele de umplutură să nu altereze posibilitatea de interpretare corectă a datelor experimentale.

În continuare sunt prezentate proprietățile specifice fiecărui tip de tehnopolimer utilizat.

3.1 Tenac 2013A

3.1.1 Firmă producătoare

Asahi Kasei Corporation

3.1.2 Proprietățile specifice

Tabelul 3.1 Proprietățile polioximetilenului de tip Tenac 2013A [72,73].

Fizice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Densitate	1420	Kg/m ³	ASTM D792
Indicele de curgere a topiturii (ICT) (190 °C/2,16 kg)	1,70	g/10 min	ASTM D1238
Contractie liniară	0,018/0,022	cm/cm	ASTM D955
Contractie transversală	0,018/0,022	cm/cm	ASTM D955
Absorbție de apă la saturație	0,20	%	ASTM D570
Mecanice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Rezistența de rupere la întindere (5 mm/min)	67,0	MPa	ASTM D638
Alungirea la rupere la întindere (5 mm/min)	70	%	ASTM D638
Modulul de elasticitate la flexiune	2740	MPa	ASTM D790
Rezistența de rupere la flexiune (îndoire)	93	MPa	ASTM D790
Rezistența la frecare (1000 cicluri)	13,0	mg	ASTM D1044
Rezistența la șoc Izod	127	J/m	ASTM D256
Duritate Rockwell, scara M	94		ASTM D785
Duritate Rockwell, scara R	120		ASTM D785

Termice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Temperatura de îndoire sub o sarcină de 0,455 MPa	172	°C	ASTM D648
Temperatura de îndoire sub o sarcină de 1,82 MPa	136	°C	ASTM D648
Coeficientul liniar de dilatare termică	0,000100	cm/cm/°C	ASTM D696

3.2 TECHNYL A 221 (Dry)

3.2.1 Firmă producătoare

Rhodia Engineering Plastics SA.

3.2.2 Proprietățile specifice

Tabelul 3.2 Proprietățile poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry) [74].

Fizice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Densitate	1140	Kg/m ³	ASTM D792
Absorbție de apă în 24 ore	1,1	%	ASTM D570
Absorbție de apă la echilibru într-un mediu cu UR 100%	8,5	%	ISO 62
Absorbție de apă la echilibru într-un mediu cu UR 50%	2,2	%	ISO 62
Mecanice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Modulul de elasticitate la întindere (23°C, 50% UR)	3200	MPa	ASTM D638 ISO 527-1,-2
Rezistența de rupere la întindere	95,0	MPa	ASTM D638
Alungirea la rupere la întindere	35	%	ASTM D638
Modulul de elasticitate la flexiune	3150	MPa	ASTM D790
Rezistența de rupere la flexiune	125	MPa	ASTM D790
Rezistența la șoc Izod, pe epruvete crestate	50,2	J/m	ASTM D256
Rezistența la șoc Izod, pe epruvete necrestate	Nu se rupe	J/m	ASTM D256
Rezistența la șoc Charpy, pe epruvete crestate (23°C)	4	KJ/m ²	ISO 179/1eA
Rezistența la șoc Charpy, pe epruvete necrestate (23°C)	Nu se rupe	KJ/m ²	ISO 179/1eU
Duritate Rockwell, scara R	120		ASTM D785
Termice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Temperatura de topire (10°C/min)	260	°C	ISO 11357-1, -3
Temperatura de îndoire sub o sarcină de 0,455 MPa	230	°C	ISO 75-1, -2

Temperatura de îndoire sub o sarcină de 1,82 MPa	80	°C	ISO 75-1, -2
Coeficient liniar de dilatare termică	0,000065	cm/cm/°C	ISO 11359-1, -2
Electrice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Rezistivitate volumică	$4 \cdot 10^{15}$	ohm·cm	ASTM D257
Rigiditate dielectrică	27,0	kV/mm	ASTM D149
Constanta dielectrică (50 Hz)	4,100		ASTM D150
Constanta dielectrică (10^6 Hz)	2,900		ASTM D150
Factor de pierderi dielectrice (50 Hz)	0,015		ASTM D150
Factor de pierderi dielectrice (10^6 Hz)	0,029		ASTM D150

3.3 Xantar 18 UR

3.3.1 Firmă producătoare DSM Engineering Plastics.

3.3.2 Proprietățile specifice

Tabelul 3.3 Proprietățile policarbonatului de tip Xantar 18 UR [48,75].

Fizice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Densitate	1200	Kg/m ³	ISO 1183
Absorbție de apă	0,35	%	ISO 62
Indicele de curgere a topiturii (ICT) (300°C/1,2 kg)	23,0	g/10min	ISO 1133
Mecanice la 23°C și 50% UR	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Modulul de elasticitate la întindere	2300	MPa	ISO 527-1, -2
Rezistența de rupere la întindere	60,0	MPa	ISO 527-1, -2
Deformație la limita de elasticitate	6	%	ISO 527-1, -2
Alungirea la rupere la întindere	>50,0	%	ISO 527-1, -2
Termice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Temperatura de înmuiere (50°C/h, 50N)	145	°C	ISO 306
Coeficient liniar de dilatare termică	0,000065	cm/cm/°C	ISO 11359-1, -2
Electrice la 23°C și 50% UR	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Rezistivitate volumică	$1 \cdot 10^{13}$	ohm·m	IEC 60093
Rigiditate dielectrică	29,0	kV/mm	IEC 60243-1
Constanta dielectrică (100 Hz)	3,0		IEC 60250
Constanta dielectrică (10^6 Hz)	2,9		IEC 60250
Factor de pierderi dielectrice (100 Hz)	0,00066		IEC 60250
Factor de pierderi dielectrice (10^6 Hz)	0,092		IEC 60250

3.4 Desmopan KA 8377

3.4.1 Firmă producătoare

Bayer AG.

3.4.2 Proprietățile specifice

Tabelul 3.4 Proprietățile poliuretanului termoplastice de tip Desmopan KA 8377 [76,77].

Fizice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Densitate	1180	Kg/m ³	ISO 1183
Mecanice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Modulul de elasticitate la flexiune (2mm/min)	330	MPa	ISO 178
Modulul de elasticitate la torsiune (-20°C)	760	MPa	ISO 6721-2
Modulul de elasticitate la torsiune (23°C)	206	MPa	ISO 6721-2
Modulul de elasticitate la torsiune (70°C)	64	MPa	ISO 6721-2
Rezistența de rupere la întindere (500mm/min)	140	kN/m	ISO 34-1
Duritate Shore, scara D	60-64		

3.5 Homopolymer Resin 100-GB06

3.5.1 Firmă producătoare

Innovene.

3.5.2 Proprietățile specifice

Tabelul 3.5 Proprietățile polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GB06 [78].

Fizice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Indice de curgere a topiturii (ICT) (230°C/2,16 kg)	6,0	g/10min	ISO 1133
Mecanice la 23°C	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Modulul de elasticitate la flexiune	1450	MPa	ISO 178
Rezistența de rupere la întindere	34	MPa	ISO 527-1, -2
Rezistența la șoc Izod, pe epruvete crestate	35	KJ/m ²	ISO 180/1A
Rezistența la șoc Charpy, pe epruvete crestate	4	KJ/m ²	ISO 179/1eA
Termice	Valoare	Unități de măsură	Metoda de testare
Temperatura de înmuiere (10N)	155	°C	ISO 306/A
Temperatura de topire	163	°C	ASTM D 3417

Cap.4. Modul de lucru

În partea experimentală a lucrării se urmărește influența parametrilor de injecție, în principal a temperaturii, asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale produselor injectate. Pentru aceasta s-au injectat toate probele pe aceeași mașină de injecție, în aceleași condiții, respectiv toți parametrii ce afectează ciclul de injecție au fost păstrați constanți, modificându-se doar temperaturile de injecție.

4.1 Utilajul folosit

Mașina de injecție utilizată este o mașină de injecție orizontală.

Denumirea mașinii: ENGEL

Versiune: G/11/10/116/3

Anul de fabricație: 2002

Tip: VC 500/110 TECH

Constructor: ENGEL – Maschinenbau Gesellschaft m.b.H. A-4311 Schwertberg [79].

Numărul zonelor de încălzire pe cilindrului de injecție este de patru. Zona 1 de încălzire este situată în vecinătatea pâlniei de alimentare iar zona 4 este situată pe duza cilindrului de injecție. Zonele 2 și 3 sunt zone de încălzire intermediare (fig.4.1).

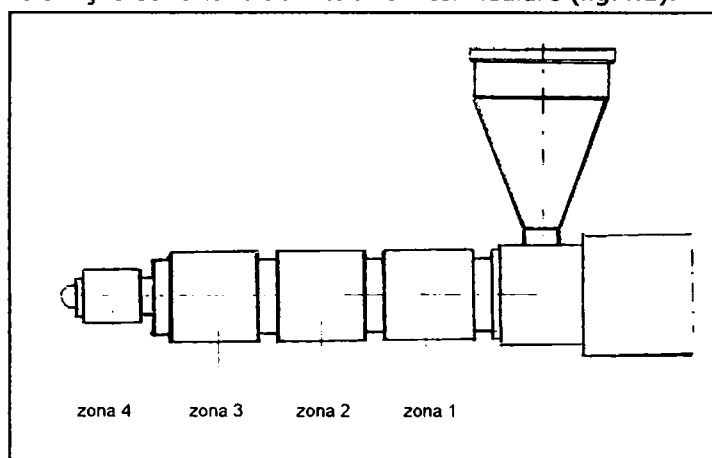


Fig.4.1 Zonele de încălzire de pe cilindrul de injecție.

Pentru determinarea *temperaturii reale de injecție* (T_{ri}) (temperatura topiturii la ieșirea din cilindru) s-a folosit o termocuplă de tip DYNISCO MODEL TI422J, ce a fost amplasată pe duză și cu ajutorul căreia s-au înregistrat temperaturile din mijlocul jetului de topitură. Termocupla de tip DYNISCO MODEL TI422J măsoară temperaturile pe o scară cuprinsă între -40°C și $+860^{\circ}\text{C}$, cu o precizie de 1°C . Amplasarea termocuplei și tipul de termocuplă utilizat sunt inițiative proprii, deoarece mașina de injecție nu era prevăzută cu un asemenea dispozitiv. În fig.4.2 este reprezentată duza cilindrului de injecție (a) (zona 4 de încălzire), termocupla de tip DYNISCO MODEL TI422J (b) și o mică parte din cilindrul de injecție prevăzută cu zona 3 de încălzire (c).

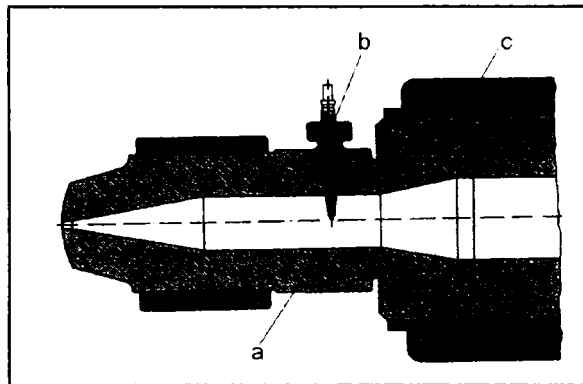


Fig.4.2 Secțiune prin duza cilindrului de injecție, prevăzută cu colier de încălzire și cu termocuplă (b) de măsurare a temperaturii reale a topiturii de polimer.

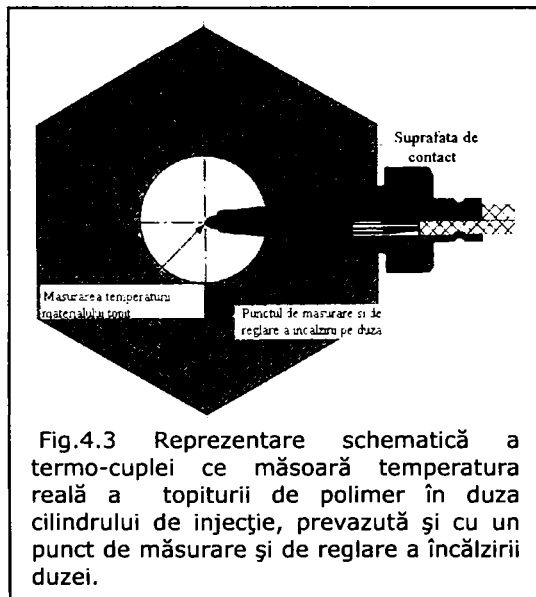


Fig.4.3 Reprezentare schematică a termo-cuplei ce măsoară temperatura reală a topiturii de polimer în duza cilindrului de injecție, prevăzută și cu un punct de măsurare și de reglare a încălzirii duzei.

În fig.4.3 este reprezentată schematic termocupla de tip DYNISCO MODEL TI422J ce măsoară temperatura reală a topiturii de polimer în duza cilindrului de injecție. Ea este prevăzută și cu un punct de măsurare și de reglare a încălzirii duzei.

Termoreglarea matricei are un rol determinant în calitatea pieselor formate prin injecție [1,46,59,80,81,82,83]. Ea poate să influențeze anumite proprietăți ca: tensiunea internă, deformarea, toleranțele dimensionale, greutatea și calitatea suprafețelor pieselor. În injecția probelor, pentru pătrunderea constantă a temperaturii amprentelor din matrice s-a folosit un regulator de temperatură. Cu ajutorul acestui aparat toate probele, injectate la temperaturi diferite, au fost eliminate din matrice la aceeași temperatură.

Pentru determinarea temperaturii reale a amprentei (T_{ra}), la sfârșitul fiecărui ciclu de injecție temperatura a fost măsurată cu o sondă de temperatură cu termocuplă, model 2024 T, produsă de Digitron Instrumentation Ltd. Mead Lane Herford Herts SG 13 7 AW Englad. Această sondă de temperatură poate înregistra valori ale temperaturii cuprinse între -199°C și $+199^{\circ}\text{C}$ cu o precizie de $0,1^{\circ}\text{C}$. Temperatura reală a amprentei a fost măsurată atât pe partea mobilă cât și pe partea fixă a matricei, după eliberarea reperului injectat din matrice.

Pic-ul de presiune, respectiv presiunea maximă din interiorul matricei (amprenta matricei) a fost determinat cu un traductor model IDA produs de Dynisco Europe GmbH.

4.2 Condițiile de injecție

Ținându-se seama de documentația existentă în injectarea materialelor plastice și de caracteristicile specifice fiecărui tehnopolimer injectat, s-a efectuat injectarea probelor în intervalele de temperatură trecute în tabelul 4.1:

Tabelul 4.1 Condiții de injecție

<i>Tehnopolimer</i>	<i>Interval de temperatură de prelucrare prin injecție</i>
Polioximetilen de tip Tenac 2013A	180 - 240 °C
Poliamidă 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)	270 - 345 °C
Policarbonat de tip Xantar 18 UR	280 - 340 °C
Poliuretan termoplastice de tip Desmopan KA8377	200 - 240 °C
Polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100-GB06	220 - 300 °C.

4.2.1 Fișa de reglaj a polioximetilenului de tip Tenac 2013A

MAȘINA DE INJECȚIE: Engel	MATERIAL: Tenac 2013A
Versiune: G/11/10/116/3 Tip: VC 500/110 TECH Diametrul melcului: 40mm	Colorant: 0% Material măcinat: 0% Uscare: nu
TEMPERATURI PE CILINDRUL DE INJECȚIE	
Cilindru	Probe
	1 2 3 4 5 6 7
Zona 1 (°C)	180 190 200 210 220 230 240
Zona 2 (°C)	180 190 200 210 220 230 240
Zona 3 (°C)	180 190 200 210 220 230 240
Zona 4 (°C)	200 200 200 210 220 230 240
Tri (°C)	
MATRIJĂ	COMPACTIZARE
Denumire piesă: inserție pantof fotbal Număr matriță: SA248 Număr de cuiburi (amprente): 4	Presiune ulterioară: 800 bari Timp de menținere a presiunii ulterioare: 5s Timp de răcire: 20s
PLASTIFIERE	TEMPERATURĂ MATRIJĂ**
Cursa de dozare: 45mm Viteza de dozare: 60rot/min Contrapresiune: 5bari Decomprimare înainte de dozare: 0 mm Decomprimare după dozare: 5mm	Parte fixă: 80 °C Parte mobilă: 80 °C Temperatura reală a amprentei: 65 °C
INJECTARE	DUZĂ
Presiune de injecție*: 1900bari Viteza de injecție: 20mm/s	Model: conică Lungime: 20mm Diametru: 4mm

* = Presiunea de injecție mai este denumită și presiune exterioară și este presiunea exercitată asupra materialului plastic în cilindrul mașinii de injecție [59].

** = Temperatura matriței reprezintă temperatura agentului de răcire la ieșirea lui din matriță, atât din partea fixă a matriței cât și din partea mobilă a matriței.

4.2.2 Fișa de reglaj a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

MAȘINA DE INJECȚIE: Engel		MATERIAL: TECHNYL A 221 (Dry)				
Versiune: G/11/10/116/3 Tip: VC 500/110 TECH Diametrul melcului: 40mm		Colorant: 0% Material măcinat: 0% Uscare: 6 ore la 90°C				
TEMPERATURI PE CILINDRUL DE INJECȚIE						
Cilindru	Probe					
	1	2	3	4	5	6
Zona 1 (°C)	270	285	300	315	330	345
	270	285	300	315	330	345
Zona 2 (°C)	270	285	300	315	330	345
	270	285	300	315	330	345
Zona 3 (°C)	270	285	300	315	330	345
	270	285	300	315	330	345
Zona 4 (°C)						
Tri (°C)						
MATRIȚĂ		COMPACTIZARE				
Denumire piesă: inserție pantof fotbal Număr matriță: SA248 Număr cuiburi (amprente): 4		Presiune ulterioară: 300 bari Timp de menținere a presiunii ulterioare: 2s Timp de răcire: 15s				
PLASTIFIERE		TEMPERATURĂ MATRIȚĂ**				
Cursa de dozare: 50mm Viteza de dozare: 60rot/min Contrapresiune: 5bari Decomprimare înainte de dozare: 0 mm Decomprimare după dozare : 5mm		Parte fixă: 80°C Parte mobilă: 80°C				
INJECTARE		Temperatura reală a ampretei : 65°C				
Presiune de injecție*: 1200bari Viteza de injecție: 20mm/s		DUZĂ				
		Model : conică Lungime: 20mm Diametru: 4mm				

* = Presiunea de injecție mai este denumită și presiune exterioară și este presiunea exercitată asupra materialului plastic în cilindrul mașinii de injecție [59].

** = Temperatura matriței reprezintă temperatura agentului de răcire la ieșirea lui din matriță, atât din partea fixă a matriței cât și din partea mobilă a matriței.

4.2.3 Fișa de reglaj a policarbonatului de tip Xantar 18 UR

MAȘINA DE INECȚIE: Engel Versiune: G/11/10/116/3 Tip: VC 500/110 TECH Diametrul melcului: 40mm		MATERIAL: Xantar 18 UR Colorant: 0% Material măcinat: 0% Uscare: 4 ore la 100°C			
TEMPERATURI PE CILINDRUL DE INECȚIE					
Cilindru	Probe				
	1	2	3	4	5
Zona 1 (°C)	280	295	310	325	340
Zona 2 (°C)	280	295	310	325	340
Zona 3 (°C)	280	295	310	325	340
Zona 4 (°C)	280	295	310	325	340
Tri (°C)					
MATRIȚĂ Denumire piesă: inserție pantof fotbal Număr matriță: SA248 Număr cuiburi (amprente): 4		COMPACTIZARE Presiune ulterioară: 700 bari Timp de menținere a presiunii ulterioare: 2s Timp de răcire: 15s			
PLASTIFIERE Cursa de dozare: 50mm Viteza de dozare: 60rot/min Contrapresiune: 10bari Decomprimare înainte de dozare: 0 mm Decomprimare după dozare: 5mm		TEMPERATURĂ MATRIȚĂ** Parte fixă: 80°C Parte mobilă: 80°C Temperatura reală a amprentei: 65°C			
INJECTARE Presiune de injecție*: 1600bari Viteză de injecție: 25mm/s		DUZĂ Model: conică Lungime: 20mm Diametru: 4mm			

* = Presiunea de injecție mai este denumită și presiune exterioară și este presiunea exercitată asupra materialului plastic în cilindrul mașinii de injecție [59].

** = Temperatura matriței reprezintă temperatura agentului de răcire la ieșirea lui din matriță, atât din partea fixă a matriței cât și din partea mobilă a matriței.

4.2.4 Fișa de reglaj a poliuretanului termoplastic de tip Desmopan KA 8377

MAȘINA DE INJECȚIE: Engel		MATERIAL: Desmopan KA 8377				
Versiune: G/11/10/116/3 Tip: VC 500/110 TECH Diametrul melcului: 40mm		Colorant: 0% Material măcinat: 0% Uscare: nu				
TEMPERATURI PE CILINDRUL DE INJECȚIE						
Cilindru	Probe					
	1	2	3	4	5	
Zona 1 (°C)	200	210	220	230	240	
Zona 2 (°C)	200	210	220	230	240	
Zona 3 (°C)	220	220	220	220	220	
Zona 4 (°C)	200	210	220	230	240	
Tri (°C)						
MATRIȚĂ		COMPACTIZARE				
Denumire piesă: inserție pantof fotbal Număr matriță: SA248 Număr cuiburi (amprente): 4		Presiune ulterioară: 450 bari Timp de menținere a presiunii ulterioare: 5s Timp de răcire: 20s				
PLASTIFIERE		TEMPERATURĂ MATRIȚĂ**				
Cursa de dozare: 45mm Viteza de dozare: 60rot/min Contrapresiune: 5bari Decomprimare înainte de dozare: 0 mm Decomprimare după dozare: 5mm		Parte fixă : 80°C Parte mobilă: 80°C Temperatura reală a ampretei: 67°C				
INJECTARE		DUZĂ				
Presiune de injecție*: 1600bari Viteza de injecție: 20mm/s		Model : conică Lungime: 20mm Diametru: 4mm				

* = Presiunea de injecție mai este denumită și presiune exterioară și este presiunea exercitată asupra materialului plastic în cilindrul mașinii de injecție [59].

** = Temperatura matriței reprezintă temperatura agentului de răcire la ieșirea lui din matriță, atât din partea fixă a matriței cât și din partea mobilă a matriței.

4.2.5 Fișa de reglaj a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GB06

MAȘINA DE INJEȚIE: Engel Versiune: G/11/10/116/3 Tip: VC 500/110 TECH Diametrul melcului: 35mm		MATERIAL: Homopolymer Resin 100-GB06 Colorant: 0% Material măcinat: 0% Uscare: nu			
TEMPERATURI PE CILINDRUL DE INJEȚIE					
Cilindru	Probe				
	1	2	3	4	5
Zona 1 (°C)	220	240	260	280	300
	220	240	260	280	300
Zona 2 (°C)	220	240	260	280	300
	220	240	260	280	300
Zona 3 (°C)	220	240	260	280	300
	220	240	260	280	300
Zona 4 (°C)					
Tri (°C)					
MATRIȚĂ Denumire piesă: placă de fixare Număr matriță: SA310 Număr cuiburi (amprente): 8		COMPACTIZARE Presiune ulterioară: 500 bari Timp de menținere a presiunii ulterioare: 5s Timp de răcire: 20s			
PLASTIFIERE Cursa de dozare: 41mm Viteza de dozare: 50rot/min Contrapresiune: 5bari Decomprimare înainte de dozare: 0 mm Decomprimare după dozare: 5mm		TEMPERATURĂ MATRIȚĂ** Parte fixă: 40°C Parte mobilă: 40°C Temperatura reală a amprentei: 35°C			
INJEȚARE Presiune de injecție*: 1600bari Viteza de injecție: 20mm/s		DUZĂ Model: conică Lungime: 20mm Diametru: 3mm			

* = Presiunea de injecție mai este denumită și presiune exterioară și este presiunea exercitată asupra materialului plastic în cilindrul mașinii de injecție [59].

** = Temperatura matriței reprezintă temperatura agentului de răcire la ieșirea lui din matriță, atât din partea fixă a matriței cât și din partea mobilă a matriței.

Cap.5. Rezultate și discuții

5.1 Polioximetilen – Tenac 2013A

5.1.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție

5.1.1.1 Influența temperaturii reale de injecție (*Tri*) asupra pic-ului de presiune, la polioximetilenul de tip Tenac 2013A

În urma injectării probelor de polioximetilen de tip Tenac 2013A, la diferite temperaturi, păstrând toți ceilalți parametri de injecție constanți de-a lungul unui ciclu, se sesizează apariția unei dependențe clare a pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție. Pic-ul de presiune reprezintă valoarea maximă a presiunii din interiorul matriței (din amprenta matriței). În tabelul 5.1 este prezentată dependența pic-ului de presiune de *Tri* în cazul celor șapte probe injectate.

Tabel 5.1 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție în cazul injectării probelor de polioximetilen de tip Tenac 2013A.

Probe	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5	Proba 6	Proba 7
<i>Tri</i> (°C)	180	190	200	210	220	230	240
Pic de presiune (bari)	1900	1900	1900	1900	1850	1800	1700

Reprezentarea grafică a acestei dependențe, în intervalul de temperatură examinat cuprins între 180°C și 240°C se regăsește în fig.5.1.

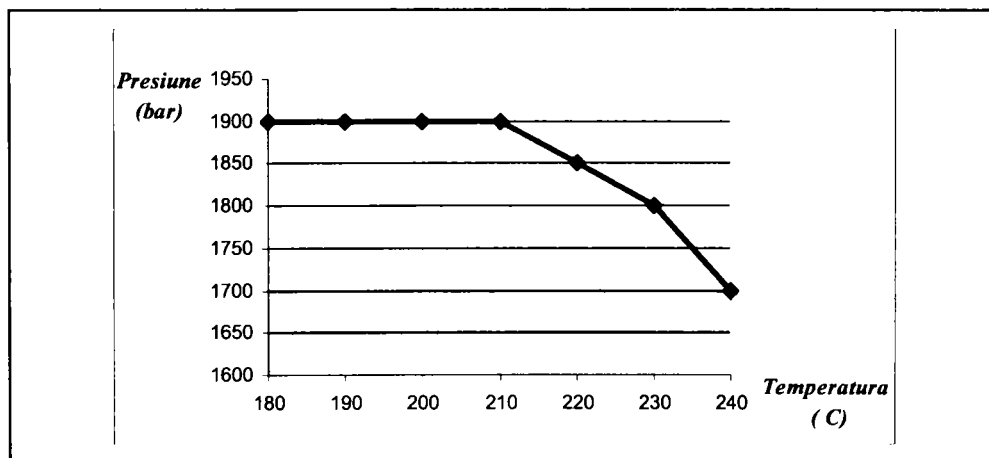


Fig.5.1 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție, la polioximetilenul de tip Tenac 2013A.

Odată cu creșterea temperaturii de injecție, pic-ul de presiune, respectiv presiunea maximă necesară compactizării materialului în amprentă, scade, ajungându-se la o valoare de 1700 bari la o temperatură de 240°C. Această scădere a presiunii din amprentă se datorează micșorării vâscozității topiturii, odată cu ridicarea temperaturii de prelucrare.

5.1.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din polioximetilen de tip Tenac 2013

Imaginile vizuale ale probelor injectate din POM de tip Tenac 2013A, în intervalul de temperatură 180 - 240°C, sunt prezentate în fig.5.2.

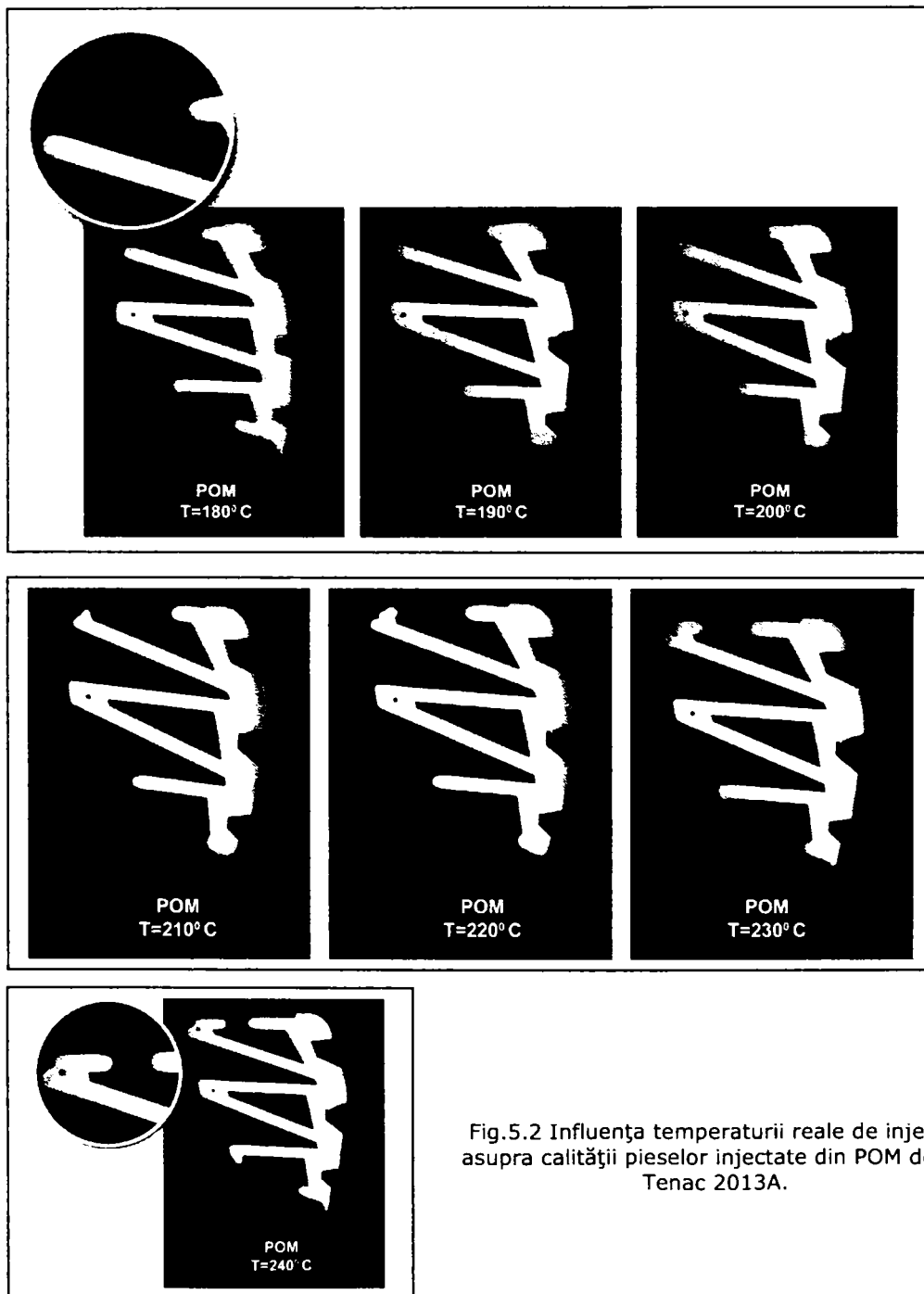


Fig.5.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din POM de tip Tenac 2013A.

Se observă că nici o piesă nu este completă și că creșterea temperaturii de injecție duce la un procent de umplere a amprentei tot mai mare, ca urmare a micșorării vâscozității materialului. Deși nu s-a ajuns la condițiile de umplere completă a matriței, în intervalul studiat, evoluția procesului de curgere a topiturii reiese clar din variația pic-ului de presiune odată cu temperatura (vezi fig.5.1).

Din piesele injectate s-au prelevat eşantioanele pentru analizele termice.

5.1.2 Analize termice

Aparatura folosită pentru analizele termice a celor cinci tehnopolimeri utilizați (POM, PA 6.6, PC, PU și PP) a fost :

1. Pentru analiza termogravimetrică (TG):
 - aparat de tip NETZSCH TG 209,
 - firma producătoare NETZSCH,
 - an de fabricație 2000.
2. Pentru analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC):
 - aparat de tip NETZSCH DSC 204,
 - firma producătoare NETZSCH,
 - an de fabricație 2000.
3. Pentru analiza mecanică dinamică (DMA):
 - aparat de tip NETZSCH DMA 242C,
 - firma producătoare NETZSCH,
 - an de fabricație 2000.

5.1.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a polioximetilenului de tip Tenac 2013A

Prin metoda de analiză TG s-au determinat pierderile de masă ale probelor de polioximetilen analizate în anumite intervale de temperatură și punctele de inflexiune ale curbelor ce reprezintă temperaturile la care descompunerea are o viteză maximă.

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea s-a efectuat în intervalul de temperatură 20 - 990°C, cu o
- viteză de încălzire de 5 K/min.

S-au analizat trei probe, respectiv POM granule (neprelucrat, considerat etalon), POM prelucrat la 180°C și POM prelucrat la 240°C. Pierderile de masă au fost analizate în trei intervale de temperatură:

- intervalul I, 20 - 200°C,
- intervalul II, 20 - 300°C și
- intervalul III, 20 - 400°C.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2 Rezultate TG la probele de polioximetilen de tip Tenac 2013A

Determinări TG	Unități de măsură	POM granule	POM prelucrat la 180°C	POM prelucrat la 240°C
Punct de inflexiune	°C	354,9	318,0	344,7
Pierdere de masă în intervalul 20 - 200°C	%	0,13	0,13	0,10
Pierdere de masă în intervalul 20 - 300°C	%	12,04	34,60	27,51
Pierdere de masă în intervalul 20 - 400°C	%	99,56	99,52	99,66

Din valorile obținute se observă că probele de POM injectate la 180°C sau la 240°C, se descompun mai repede decât proba de POM granule. Temperatura la care descompunerea are o viteză maximă în cazul granulelor de POM este de 354,9°C, cu mult mai mare decât temperatura la care descompunerea are o valoare maximă în cazul POM prelucrat la 180°. Acest lucru se poate sesiza și din fig.5.3 ce reprezintă curbele TG a probei de POM granule și a probei de POM prelucrat la 180°C. Diferența între punctele de inflexiune este vizibilă din grafic, POM prelucrat la 180°C descompunându-se mai repede decât POM granule.

În cazul probei de POM prelucrate la temperatura de 180°C, degradarea materialului se datorează într-o mare măsură degradării mecanice ce a avut loc în cilindrul mașinii de injecție. Solicitățile de natură mecanică accelerează degradarea polimerilor. La această temperatură scăzută de prelucrare vâscozitatea topiturii este mare. Materialul plastic aflat în canalul melcului, datorită frecării de peretele cilindrului, este împiedicat de a lua parte la rotația melcului și din acest motiv este transportat axial, adică spre vârful melcului. Cu cât mișcarea axială a materialului este frânată mai puternic (la temperaturi mici de prelucrare datorită vâscozității mari), cu atât mai intens este forfecat materialul între cele două straturi marginale, considerate aderente la peretele cilindrului, respectiv la fundul canalului melcului [46,59].

În cazul probei de POM prelucrate la 240°C degradarea termică este mai puternică decât degradarea mecanică, vâscozitatea este mai mică, iar materialul se degradează datorită ridicării temperaturii (vezi tabelul 5.2).

Se poate afirma că la temperaturi de prelucrare mai scăzute, degradarea materialului este influențată mai mult de degradarea mecanică din cilindrul de injecție iar la temperaturi de prelucrare mai mari de ridicarea temperaturii.

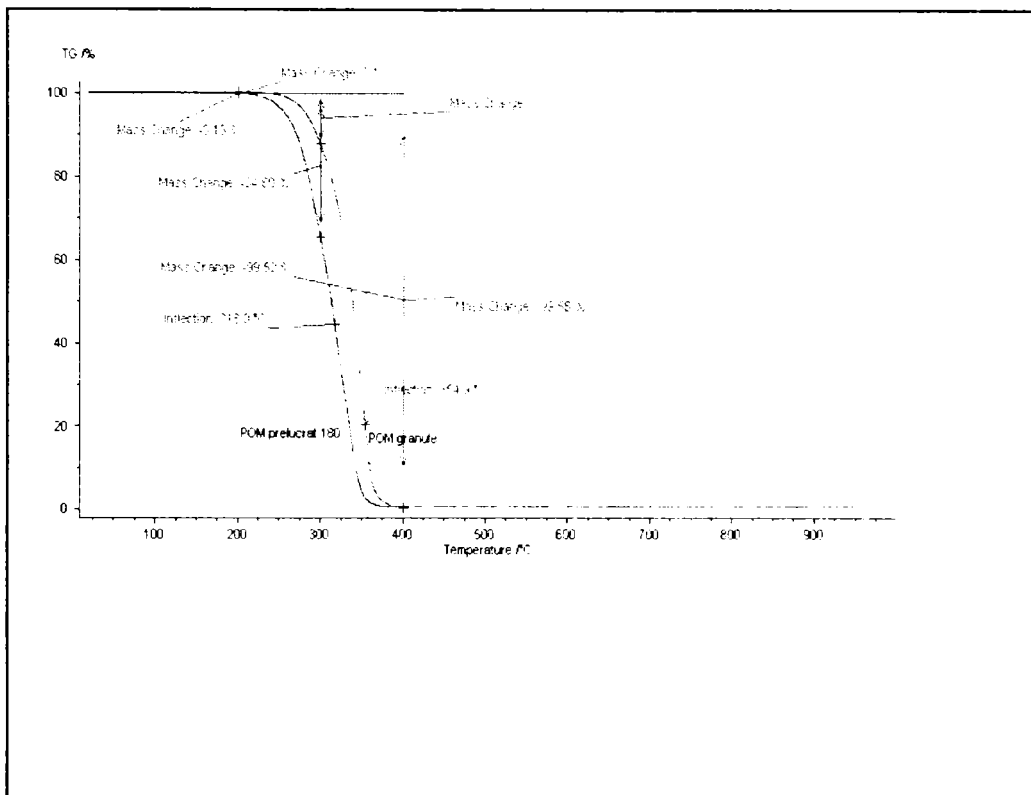


Fig.5.3 Diagrammele TG pentru probele de POM granule și POM prelucrat la 180°C.

Din alura curbelor prezentate în fig.5.3 se poate observa că ridicarea temperaturii duce la creșterea pierderilor de masă atât la proba de POM granule cât și la proba de POM prelucrat la 180°C.

Se sesizează că pierderea de masă în intervalul de temperatură 20 - 200°C, atât pentru POM granule cât și pentru POM prelucrat la 180°C, este foarte mică (0,13%) și este identică la ambele probe. În intervalul de temperatură 20 - 300°C pierderea de masă crește dar nu în același mod pentru cele două probe. POM-ul sub formă de granule are o pierdere de masă de doar 12,04% pe când POM-ul prelucrat la 180°C are o pierdere de masă cu mult mai accentuată, respectiv de 34,60%. Proba de POM prelucrată la 240°C are o pierdere de masă în intervalul de temperatură cuprins între 20 - 300°C de 27,51%. Se poate afirma că pierderea de masă este mai accentuată la probele prelucrate prin injecție la 180°C și la 240°C decât la proba de POM granule, iar creșterea temperaturii de prelucrare, în anumite limite, scade pierderile de masă.

Pierderea de masă în intervalul de temperatură 20 - 400°C este aproximativ identică la cele trei probe analizate (99,6%).

În concluzie, POM-ul se descompune mai repede după o prelucrare necorespunzătoare.

5.1.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a polioximetilenului de tip Tenac 2013A

Prin metoda de analiză DMA s-a determinat variația modului de înmagazinare (E') în funcție de temperatură și de frecvența solicitării, s-a determinat $\tan \delta$ în funcție de temperatură și de frecvența solicitării și energia de activare pentru procesul de tranziție vitroasă a polimerului analizat. Maximul pe curba $\tan \delta$ funcție de temperatură, practic coincide cu temperatura de vitrifiere a polimerului analizat.

Condiții de testare:

- atmosferă de aer,
- frecvențe de deformare: 0,5 Hz, 1,0 Hz, 2,0 Hz, 5 Hz și 10 Hz,
- viteză de încălzire de 1 K/min.

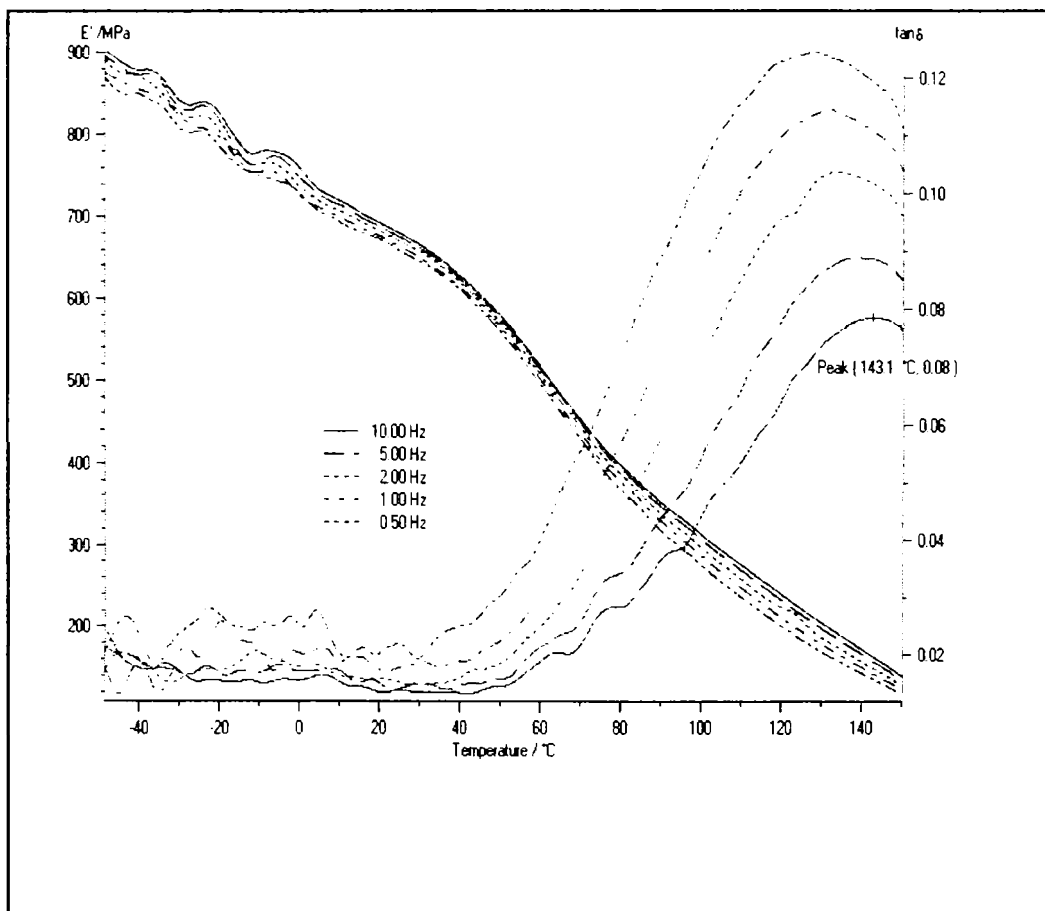


Fig.5.4 Diagrama DMA pentru proba de POM prelucrat la 240°C.

Nu s-au făcut determinări pe granulele de POM deoarece obținerea epruvetelor presupune prelucrarea lor prin injecție. Această observație este valabilă pentru determinările DMA la toți polimerii examinați. S-au analizat două probe, respectiv POM prelucrat la 180°C și POM prelucrat la 240°C.

Fig.5.4 redă diagrama DMA a probei de POM prelucrate la 240°C și reprezintă variația modulului de înmagazinare și a tg δ în funcție de temperatură și frecvență, iar fig.5.5 redă variația energiei de activare pentru proba de POM prelucrată la 240°.

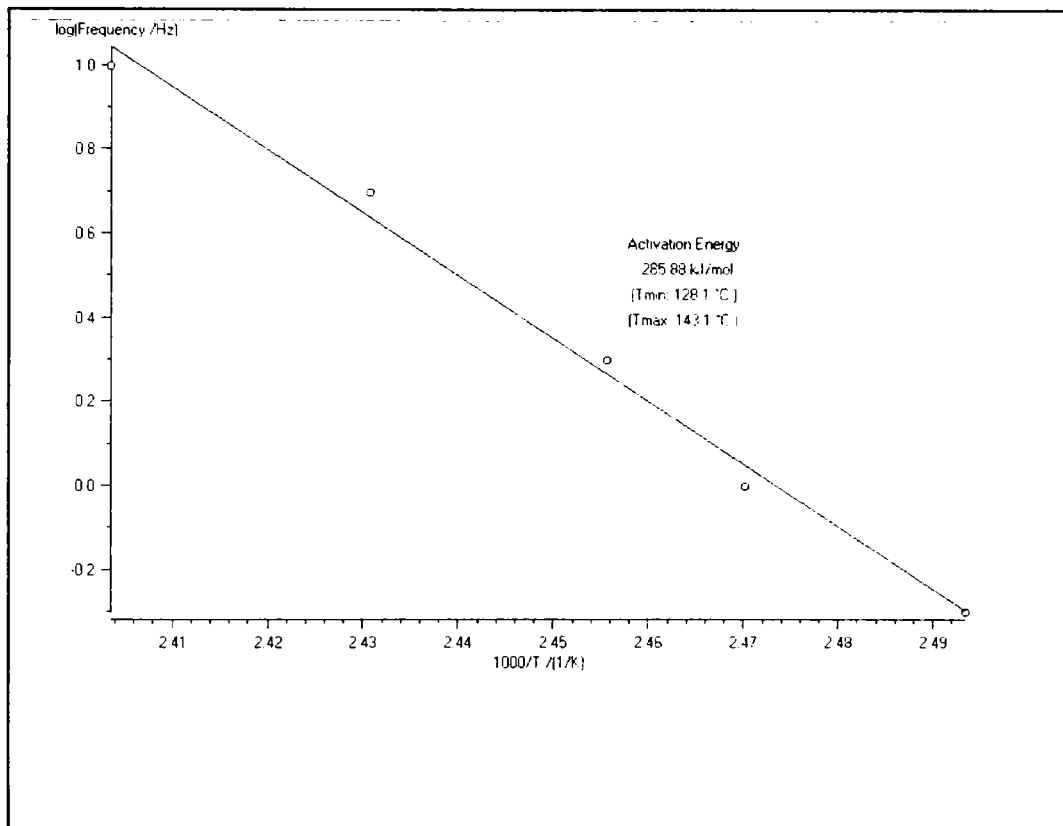


Fig.5.5 Variația energiei de activare pentru procesul de tranziție vitroasă, pentru proba de POM prelucrat la 240°C.

Din fig.5.4 se poate observa că creșterea temperaturii duce la micșorarea modulului de înmagazinare (E'). Modulul de înmagazinare este o măsură a elasticității polimerului. La temperatura de -50°C proba de POM prelucrată la 240°C este solidă și rigidă având o valoare a modulului de înmagazinare, E' , de 900 MPa, măsurată la o frecvență de 10 Hz. Odată cu ridicarea temperaturii modulul de înmagazinare al probei scade ajungându-se la o valoare de 160 MPa la temperatura de +150°C. Faptul că acest tip de POM are valori mari ale modulului de înmagazinare la temperaturi scăzute, îl fac utilizabil în injectarea produselor sportive de performanță exploatate la temperaturi scăzute.

Dacă se analizează variația modulului de înmagazinare E' , în funcție de frecvență, se sesizează că, creșterea frecvenței duce la creșterea modulului de înmagazinare. La o frecvență de 0,5 Hz și la o temperatură de -50°C, proba de POM prelucrată la 240°C are un modul de înmagazinare $E' = 860$ MPa pe când la o valoare a frecvenței de 10 Hz și la o temperatură de -50°C, aceeași probă are un modul de înmagazinare mai mare, respectiv $E' = 900$ MPa. Acest decalaj între valorile modulelor de înmagazinare în funcție de frecvențele solocităților se păstrează și la ridicarea temperaturii. Explicația acestui fenomen este dată de

Kuleznev și Shershnev [33] prin faptul că modulul de înmagazinare E' crește odată cu creșterea frecvenței de acționare a forței deoarece rețeaua de fluctuație a polimerului nu are timp să se rearanjeze la o modificare rapidă în direcția acțiunii forței, și deformările mari nu au timp să se instaleze în probă.

Valoarea temperaturii de vitrifiere, determinate la o frecvență de 10 Hz, pentru proba de POM prelucrată la 240°C este stabilită din maximul $\text{tg } \delta$ și este de 143,1°C. Dacă sunt comparate curbele de variație ale $\text{tg } \delta$ în funcție de frecvență se poate observa că creșterea frecvenței duce la creșterea temperaturii de vitrifiere. Explicația se bazează pe analogia temperatură – timp de frecvență elaborată de Kuleznev și Shershnev [33] și constă în faptul că la o frecvență de 0,5 Hz de acțiune a forței, proba de POM se "plastifiază" la o temperatură de aproximativ 130°C. Dacă frecvența acțiunii forței crește, atunci la o temperatură de vitrifiere de 130°C polimerul nu are timp să reacționeze la această creștere a frecvenței – rețeaua de fluctuație nu are posibilitatea regupării, iar deformarea este nesemnificativă. Încălzind la o temperatură mai mare se asigură o mobilitate mai mare segmentelor macromoleculare. La această temperatură mai mare, rețeaua de fluctuație va fi capabilă să se rearanjeze la o frecvență mai mare a acțiunii forței și să dea naștere la deformații considerabile. O creștere a frecvenței de acțiune a forței conduce la creșterea temperaturii la care au loc deformări mai mari în polimer, adică temperatura de vitrifiere crește.

Rezultatele obținute pentru probele de POM prelucrat la 180°C și POM prelucrat la 240°C, la o valoare a frecvenței de 10 Hz, sunt prezentate în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3 Rezultate DMA la probele de POM de tip Tenac 2013A

Determinări la o frecvență de 10 Hz	Unități de măsură	POM prelucrat la 180°C	POM prelucrat la 240°C
Maxim $\text{tg } \delta$	°C	140,1	143,1
Modulul de înmagazinare E' la -50°C	MPa	810	900
Modulul de înmagazinare E' la +150°C	MPa	160	160
Energia de activare a tranziției vitroase	kJ/mol	294,20	285,88

Din datele centralizate în tabelul 5.3 se poate afirma că ridicarea temperaturii de prelucrare a POM-ului duce la creșterea temperaturii de vitrifiere și a modulului de înmagazinare determinat la -50°C pe când valorile modulului de înmagazinare determinate la 150°C sunt identice. Energia de activare a tranziției vitroase scade cu creșterea temperaturilor de prelucrare.

Deoarece POM-ul analizat prezintă valori mari ale modulului de înmagazinare între -50°C și 0°C (700-900 MPa) el este recomandat pentru fabricarea articolelor sportive de performanță utilizate la temperaturi scăzute (patine de gheață-catarame, colțari-catarame, carabinieră-blocator, pioleți-catarame, clăpari-catarame, legături de schi-placă de fixare, bețe de schi-mâner, snowboard-spoiler). Rigiditatea materialului la aceste temperaturi scăzute este dată de valoarea ridicată a modulului de înmagazinare. Odată cu creșterea temperaturii rigiditatea POM-ului scade mărindu-se elasticitatea lui, elasticitate regăsită în articolele sportive utilizate în intervalul de temperatură 0 - 50°C (patine de viteză pe rotile-levier de arcuire elastică, biciclete-roți dințate, ochelari de soare-ramă, pantofi de golf-talpă și crampeane).

5.1.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a polioximetilenului de tip Tenac 2013A

Prin metoda de analiză DSC sunt determinate temperaturile de tranziție. În cazul de față s-au determinat: temperatura de topire la prima încălzire, temperatura de cristalizare (obținută prin răcirea probei) și temperatura de topire la a doua încălzire.

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea probei de la 0°C la 180°C cu 10 K/min,
- răcirea probei la 0°C cu 10 K/min, urmată de
- încălzirea probei la 400°C cu 5 K/min.

Condițiile de testare au fost păstrate aceleași pentru toate probele analizate.

Diagrama DSC pentru proba de POM granule este prezentată în fig.5.6.

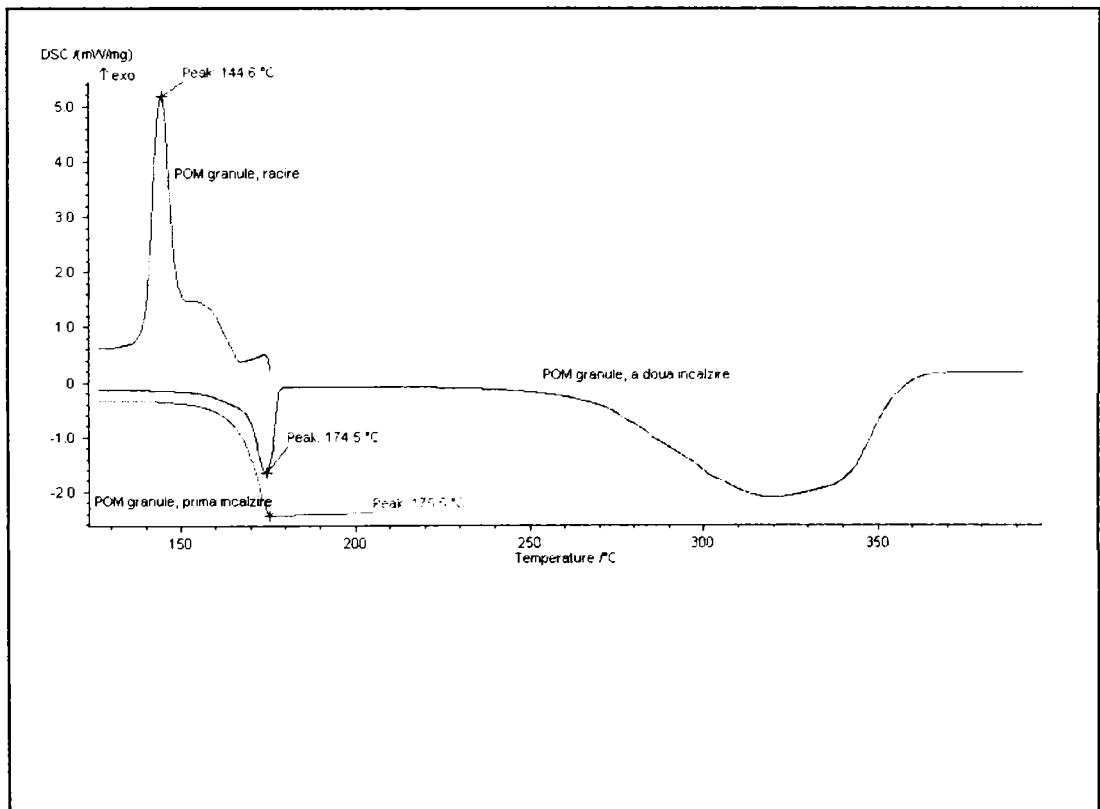


Fig.5.6 Diagrama DSC pentru proba de POM granule.

Din diagramă se remarcă că la prima încălzire pic-ul endoterm ce reprezintă temperatura de topire a POM-ului granule se înregistrează la temperatura de 175,5°C. La a doua încălzire primul pic endoterm înregistrează temperatura de topire a POM-ului granule la 174,5°C pe când al doilea pic endoterm, foarte larg, indică descompunerea probei. Acest al doilea pic endoterm este situat în intervalul

de temperatură 250-360°C și se suprapune peste intervalul de temperatură în care materialul se descompune, înregistrat cu ajutorul diagramei TG. Temperatura de cristalizare este înregistrată printr-un pic exoterm la 144,6°C.

Pe nici una dintre diagramele DSC obținute pe proba de POM granule sau pe probele de POM prelucrat la diferite temperaturi, nu s-au sesizat inflexiuni corespunzătoare temperaturii de vitrifiere.

Rezultatele obținute pe probe examinate sunt prezentate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4 Rezultate DSC la probele de POM de tip Tenac 2013A

Probe	Determinări		
	Temperatura de topire la prima încălzire	Temperatura de cristalizare	Temperatura de topire la a doua încălzire
Unități de măsură	°C	°C	°C
POM granule	175,5	144,6	174,5
POM prelucrat la 180°C	173,8	145,5	176,1
POM prelucrat la 190°C	174,5	145,2	176,9
POM prelucrat la 200°C	173,9	147,4	176,9
POM prelucrat la 210°C	173,8	147,0	176,4
POM prelucrat la 220°C	173,4	144,9	176,6
POM prelucrat la 230°C	173,9	147,4	177,3
POM prelucrat la 240°C	174,3	145,7	175,2

Din acest tabel se poate observa că la toate probele de POM prelucrate în intervalul de temperatură cuprins între 180 - 240°C, temperaturile de topire înregistrate la a doua încălzire sunt practic mai mari decât temperaturile de topire înregistrate la prima încălzire. Aceste valori mai mari ale temperaturilor de topire la a doua încălzire pot fi atribuite unei ușoare creșteri a gradului de cristalinitate.

Creșterea temperaturilor de prelucrare a POM-ului nu influențează major nici temperaturile de topire și nici temperaturile de cristalizare.

5.2 Poliamida 6.6 – TECHNYL A 221 (Dry)

5.2.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție

5.2.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune, la poliamida 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

În urma injectării probelor de poliamida 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry), la diferite temperaturi, păstrând toți ceilalți parametri de injecție constanți de-a lungul unui ciclu, se sesizează apariția unei dependențe clare între temperatura reală de injecție și pic-ul de presiune [84]. În tabelul 5.5 este prezentată dependența pic-ului de presiune de *Tri* în cazul celor șase probe injectate.

Tabelul 5.5 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție în cazul injecției probelor de poliamida 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).

Probe	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5	Proba 6
<i>Tri</i> (°C)	270	285	300	315	330	345
Pic de presiune (bari)	800	630	530	400	320	200

Reprezentarea grafică a acestei dependențe, în intervalul de temperatură examinat, cuprins între 270°C și 345°C, se regăsește în fig.5.7.

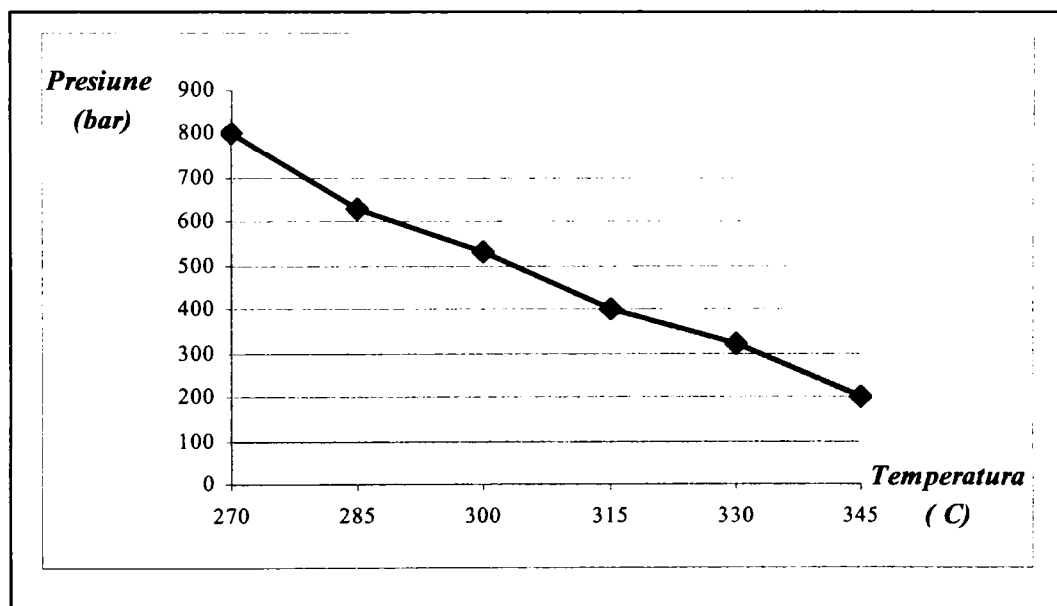


Fig.5.7 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție la poliamida 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).

Odată cu creșterea temperaturii de injecție, pic-ul de presiune, respectiv presiunea maximă necesară compactizării materialului în amprentă, scade până la valoarea de 200 bari, corespunzătoare temperaturii de 345°C.

5.2.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din poliamidă 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

Imaginile vizuale ale probelor injectate din poliamidă de tip TECHNYL A (Dry) în intervalul de temperatură 270 - 345°C sunt prezentate în fig.5.8.

Piesele injectate la temperaturile de 285°C și 300°C sunt piese bune din punct de vedere calitativ, deoarece amprenta matriței este umplută cu material, nu se sesizează urme de curgere a topiturii, contracții sau urme de degradare ale materialului. Pe piesa injectată la 270°C se văd ușoare urme de curgere a topiturii ceea ce denotă că materialul nu este perfect omogenizat.

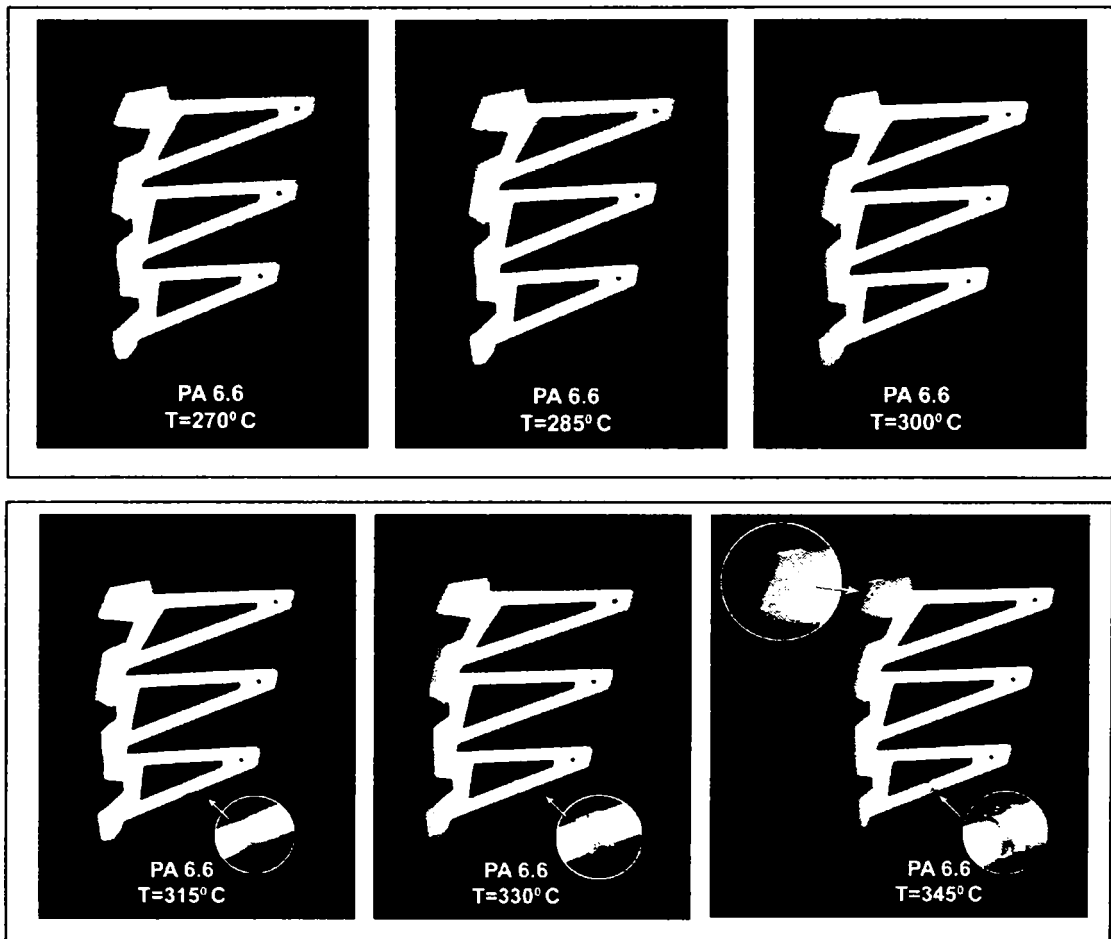


Fig.5.8 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din poliamidă 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).

Piesele injectate la temperaturile de 315°C, 330°C și 345°C sunt piese ce nu mai corespund din punct de vedere calitativ. Pe piesa injectată la temperatura de 315°C se poate observa apariția unei ușoare urme de degradare termică a materialului. La piesa injectată la 330°C degradarea termică a materialului este mai pronunțată și mai vizibilă, ceea ce evident duce la micșorarea proprietăților mecanice. În fine, la piesa injectată la 345°C urmele de degradare termică (arsuri pe suprafața piesei) sunt și mai pronunțate, apare bavura, iar piesa nu mai corespunde calitativ.

În concluzie, cu toate că presiunea scade mult în intervalul 315 - 345°C (de la 400 bari la 200 bari), ea nu poate fi aplicată deoarece la peste 315°C materialul se degradează termic. Intervalul optim al temperaturilor de injecție este 285 - 300°C.

Pic-ul de presiune optim, corespunzător acestui interval de temperatură, este situat între 530 - 630 bari.

Din piesele injectate s-au prelevat eșantioanele pentru analizele termice.

5.2.2 Analize termice

5.2.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea s-a efectuat în intervalul de temperatură 20 - 500°C, cu o
- viteză de încălzire de 5 K/min.

S-au analizat șase probe, respectiv PA 6.6 granule, PA 6.6 prelucrată la 270°C, PA 6.6 prelucrată la 285°C, PA 6.6 prelucrată la 315°C, PA 6.6 prelucrată la 330°C și PA 6.6 prelucrată la 345°C. Pierderile de masă au fost analizate în trei intervale de temperatură:

- intervalul I, 20 - 300°C,
- intervalul II, 20 - 400°C și
- intervalul III, 20 - 500°C.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.6.

Din acest tabel se poate sesiza că pierderile de masă în intervalul de temperatură 20 - 300°C și mai ales în intervalul 20 - 400°C sunt mai mari pentru toate probele de PA 6.6 prelucrate prin injecție în comparație cu pierderile de masă ale probei de PA 6.6 granule, în aceleași intervale de temperatură. Se poate trage concluzia că descompunerea materialului se face mai repede după prelucrarea lui prealabilă.

În intervalul 20 - 400°C cele mai mari pierderi de masă le prezintă proba de PA 6.6 prelucrată la 270°C și proba de PA 6.6 prelucrată la 345°C. Pierdere de masă mare pe care o prezintă proba de PA 6.6 prelucrată la temperatură scăzută (270°C) se datorează degradării mecanice a materialului, degradare ce are loc în cilindrul de injecție. Pierdere de masă mare pe care o prezintă proba de PA 6.6 prelucrată la cea mai mare temperatură (345°C) se datorează degradării termice.

Analizând valorile pierderilor de masă în intervalul 20 - 400°C pentru probele de PA 6.6 prelucrate la 285°C și la 315°C se observă că ele sunt aproximativ egale cu ale probei de PA 6.6 granule. Aceste pierderi mici de masă pentru probele de PA 6.6 prelucrate la 285°C și la 315°C se suprapun peste aspectul calitativ bun ale probelor prelucrate la aceste temperaturi (fig.5.8).

Tabelul 5.6 Rezultate TG la probele de poliamidă 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

Probe	Determinări			
	Punct de inflexiune	Pierdere de masă în intervalul 20-300°C	Pierdere de masă în intervalul 20-400°C	Pierdere de masă în intervalul 20-500°C
Unități de măsură	°C	%	%	%
PA 6.6 granule	425,1	0,87	20,46	94,97
PA 6.6 prelucrată la 270°C	408,3	2,79	45,86	96,87
PA 6.6 prelucrată la 285°C	422,4	1,24	22,95	94,99
PA 6.6 prelucrată la 315°C	421,8	1,48	24,13	95,82
PA 6.6 prelucrată la 330°C	425,8	1,00	20,10	94,04
PA 6.6 prelucrată la 345°C	411,5	2,72	41,82	96,97

Toate punctele de inflexiune ale probelor de PA 6.6 prelucrate, cu o singură excepție, respectiv PA 6.6 prelucrată la 330°C, sunt înregistrate la temperaturi mai

mici decât punctul de inflexiune al probei de PA 6.6 granule. Și din această analiză a punctelor de inflexiune se poate trage concluzia că PA 6.6 după prelucrare se descompune mai repede decât PA 6.6 granule (neprelucrată).

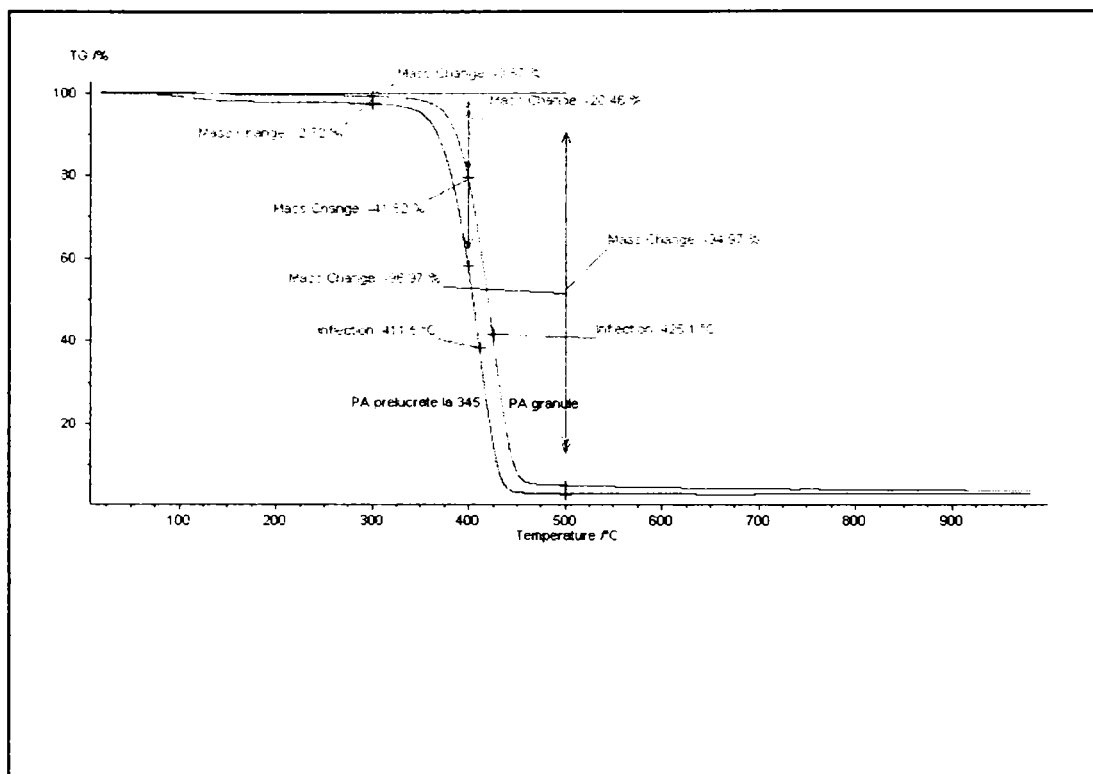


Fig.5.9 Diagramele TG pentru probele de PA 6.6 granule și PA 6.6 prelucrată la 345°C.

Pierderea de masă în intervalul 20 - 500°C este aproximativ aceeași atât pentru proba de PA 6.6 granule cât și pentru probele prelucrate de PA 6.6 la diferite temperaturi.

În fig.5.9 sunt prezentate diagramele TG pentru două probe: PA6.6 granule și PA 6.6 prelucrată la 345°C.

Se poate observa din diagramă că ridicarea temperaturii duce la descompunerea materialului. Cu cât se ridică temperatura, descompunerea are loc mai repede. Descompunerea accentuată a probelor reprezentate grafic are loc în intervalul de temperatură cuprins între 350 - 450°C. La o temperatură mai mare de 500°C probele de PA 6.6 sunt practic descompuse.

Pierderile de masă sunt în funcție de temperatură și ele se măresc odată cu creșterea temperaturii.

Dacă se compară cele două curbe, dar și punctele de inflexiune ale celor două probe, se observă că proba de PA 6.6 prelucrată la 345°C se descompune mai repede (descompunerea are viteza maximă la 411,5°) decât proba de PA 6.6 granule (descompunerea are viteza maximă la 425,1°C).

5.2.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

Condiții de testare:

- atmosferă de aer,
- frecvențe de deformare: 0,5 Hz, 1,0 Hz, 2,0 Hz, 5 Hz și 10 Hz,
- viteză de încălzire de 1 K/min.

S-au analizat cinci probe, respectiv PA 6.6 prelucrată la 270°C, PA 6.6 prelucrată la 285°C, PA 6.6 prelucrată la 300°C, PA 6.6 prelucrată la 315°C și PA 6.6 prelucrată la 345°C.

Fig.5.10 redă diagrama DMA ce reprezintă variația modulului de înmagazinare și a $\text{tg } \delta$ în funcție de temperatură și frecvență pentru proba de PA 6.6 prelucrată la 270°C.

Tangenta pierderilor, notată $\text{tg } \delta = E''/E'$, reprezintă raportul dintre modulul pierderilor și modulul de înmagazinare. Maximul $\text{tg } \delta$ poate fi asimilat cu temperatura de vitrifiere.

Din fig.5.10 se poate observa că creșterea temperaturii duce la scăderea modulului de înmagazinare (E').

Intervalul de temperatură în care s-a studiat variația modulului de înmagazinare și a $\text{tg } \delta$ a fost 0 - 200°C. La temperatura de 0°C proba de PA 6.6 prelucrată la 270°C este solidă și rigidă având o valoare a modulului de înmagazinare E' de 980 MPa, măsurată la o frecvență de 10 Hz. Odată cu creșterea temperaturii valoarea modulului de înmagazinare scade ajungându-se la o valoare de 150 MPa la temperatura de 200°C.

Și în cazul poliamidelor 6.6 analizate, ca și în cazul polioximetilenilor, faptul că modulul de înmagazinare are valori mari la temperaturi scăzute fac posibilă utilizarea lor în injectarea produselor sportive de performanță exploatate la temperaturi scăzute.

Dacă se analizează variația modulului de înmagazinare E' în funcție de frecvență, se sesizează că creșterea frecvenței duce la valori mai mari ale modulului de înmagazinare. La o frecvență de 0,5 Hz și la o temperatură de 0°C, proba de PA 6.6 prelucrată la 270°C are un modul de înmagazinare $E' = 940$ MPa pe când la o valoare a frecvenței de 10 Hz și tot la 0°C, aceeași probă are un modul de înmagazinare mai mare, respectiv $E' = 980$ MPa. Acest decalaj între valorile modulelor de înmagazinare în funcție de frecvențele solocităților se păstrează și la ridicarea temperaturii. Explicația acestui fenomen este dată de Kuleznev și Shershnev [33] prin faptul că modulul de înmagazinare E' crește odată cu creșterea frecvenței de acționare a forței deoarece rețeaua de fluctuație a polimerului nu are timp să se rearanjeze la o modificare rapidă în direcția acțiunii forței, și deformările mari nu au timp să se instaleze în probă.

Valoarea temperaturii de vitrifiere, determinate la o frecvență de 10 Hz, pentru PA 6.6 prelucrată la 270°C este stabilită din maximul $\text{tg } \delta$ și este de 45,9°C. Dacă sunt comparate curbele de variație ale $\text{tg } \delta$ în funcție de frecvență se poate observa că creșterea frecvenței duce la creșterea temperaturii de vitrifiere. Explicația se bazează pe analogia temperatură – timp de frecvență elaborată de Kuleznev și Shershnev [33] și constă în faptul că la o frecvență de 0,5 Hz de acțiune a forței, proba de PA 6.6 prelucrata la 270°C, se "plastifiază" la o temperatură de aproximativ 43°C. Dacă frecvența acțiunii forței crește, atunci la o temperatură de vitrifiere de 43°C polimerul nu are timp să reacționeze la această creștere a frecvenței – rețeaua de fluctuație nu are posibilitatea regrupării, iar deformarea este nesemnificativă. Încălzind la o temperatură mai mare se asigură o mobilitate mai

mare segmentelor macromoleculare. La această temperatură mai mare, rețeaua de fluctuație va fi capabilă să se rearanjeze la o frecvență mai mare a acțiunii forței și dă naștere la deformări considerabile. O creștere a frecvenței de acțiune a forței conduce la creșterea temperaturii la care au loc deformări mai mari în polimer, adică temperatura de vitrifiere crește.

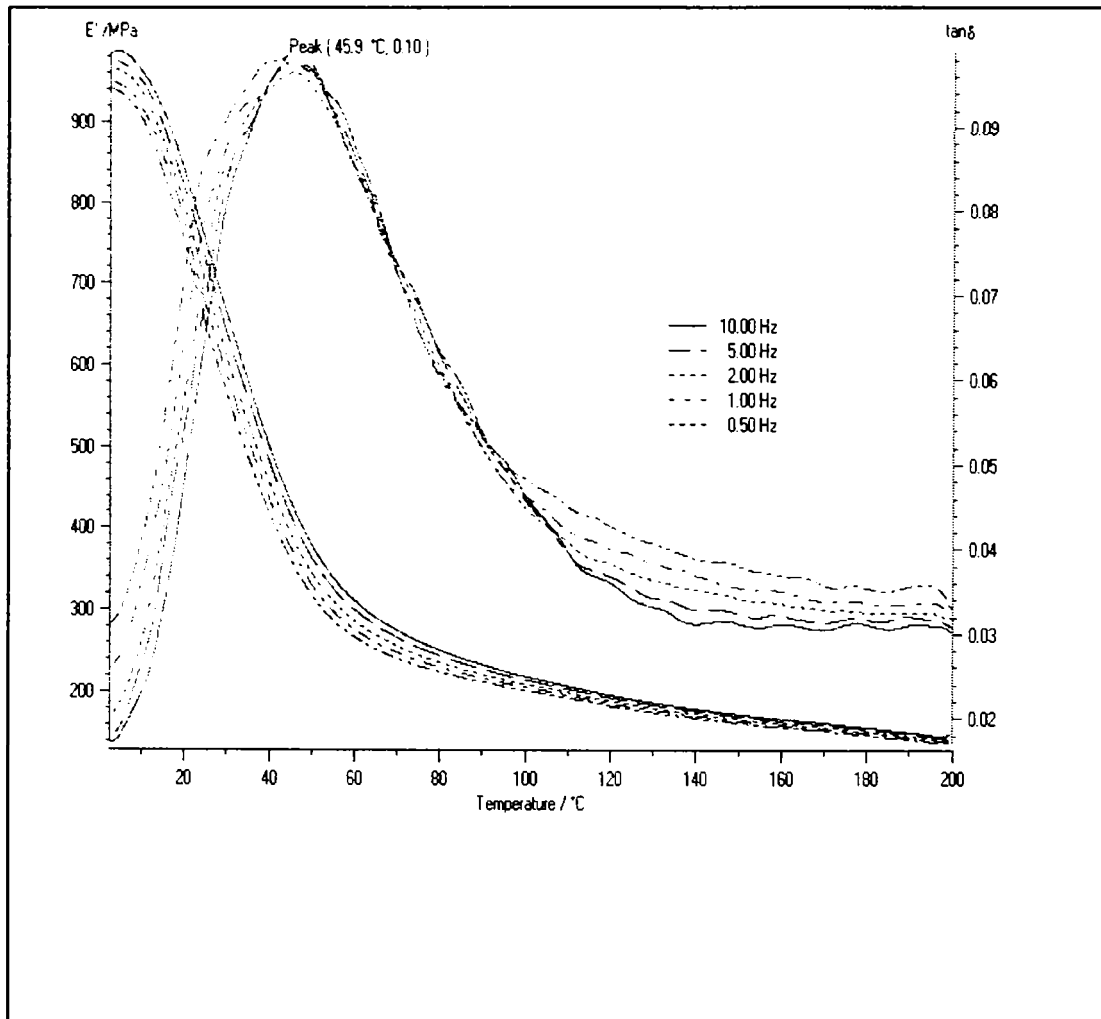


Fig.5.10 Diagrama DMA pentru proba de PA 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry) prelucrată la 270°C.

Rezultatele obținute pentru probele de PA 6.6 prelucrată la 270°C, PA 6.6 prelucrată la 285°C, PA 6.6 prelucrată la 300°C, PA 6.6 prelucrată la 315°C și PA 6.6 prelucrată la 345°C, la o valoare a frecvenței de 10 Hz, sunt prezentate în tabelul 5.7.

Tabelul 5.7 Rezultate DMA la probele de PA 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

Probe	Determinări			
	Maxim tg δ	Modulul de înmagazinare E' la 0°C	Modulul de înmagazinare E' la 200°C	Energia de activare a tranziției vitroase
Unități de măsură	°C	MPa	MPa	kJ/mol
PA 6.6 prelucrată la 270°C	45,9	980	150	1790,8
PA 6.6 prelucrată la 285°C	50,6	880	150	
PA 6.6 prelucrată la 300°C	48,2	880	150	
PA 6.6 prelucrată la 315°C	47,6	920	150	1566,97
PA 6.6 prelucrată la 345°C	47,0	980	150	

Se poate observa din tabel că temperaturile de vitrifiere nu sunt influențate semnificativ de temperaturile de prelucrare ale PA 6.6.

Valorile cele mai mari ale modulului de înmagazinare înregistrat la 0°C au fost obținute pe probele de PA 6.6 prelucrate la cea mai scăzută și la cea mai ridicată temperatură, respectiv la 270°C și la 345°C, unde s-au înregistrat valori identice de 980 MPa. Valoarea mare a modulului de înmagazinare înregistrată la 270°C se datorează vâscozității mari a materialului și degradării mecanice. La temperaturi de prelucrare mai ridicate (285°C, 300°C și 315°C) valoarea modulului de înmagazinare scade. Crescând temperatura de prelucrare la 345°C, vâscozitatea scade, nu mai apar degradările mecanice și de aceea valoarea modulului de înmagazinare revine la valoarea primei probe injectate la 270°C. Se poate constata că cele mai mici valori ale modulului de înmagazinare (880 MPa) s-au înregistrat la temperaturile de prelucrare de 285°C și 300°C, adică la acele temperaturi la care aspectul calitativ al probelor injectate este cel mai bun (fig.5.8) iar pierderile de masă înregistrate în intervalul 20 - 400°C pentru probele prelucrate la 285°C și la 315°C sunt cele mai mici (Tabelul 5.6).

Valorile modulului de înmagazinare la 200°C nu sunt influențate de temperaturile de prelucrare, având o valoare constantă de 150 MPa.

Energia de activare a tranziției vitroase scade cu creșterea temperaturilor de prelucrare.

Datorită valorilor mari ale modulului de înmagazinare înregistrate în intervalul 0-30°C (650-980 MPa), poliamida 6.6 se prezintă ca un material rigid utilizat în fabricarea următoarelor articole sportive:

- patine de viteză pe rotile - butuc, rolă, cadru de fixare al rozelor;
- patine - echipament de protecție (cotiere, genunchiere);
- snakeboard - componente cadru;
- biciclete - schimbătoare de viteză, componente ale sistemului de deraiere;
- încălțăminte - talpa pantofilor de ciclism;
- crose de golf - componente de rezistență;
- căști de protecție pentru alpinști.

5.2.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a poliamidei 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry)

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea probei de la 20°C la 270°C cu 10 K/min,
- răcirea probei la -100°C cu 10 K/min, urmată de
- încălzirea probei la 400°C cu 5 K/min.

Condițiile de testare au fost păstrate aceleași pentru toate probele analizate.

Reprezentarea grafică a curbei DSC pentru proba de PA 6.6 granule este prezentată în fig.5.11. Din diagramă se remarcă că la prima încălzire temperatura de topire a PA 6.6 granule este de 264,3°C. La a doua încălzire temperatura de topire a PA 6.6 granule este de 261,3°C, deci se înregistrează o scădere a temperaturii de topire după a doua încălzire.

Se observă că odată cu creșterea temperaturii ce redă a doua încălzire apare o tendință de pic endoterm (poziționată la peste 350°C) care corespunde descompunerii materialului și care se suprapune perfect peste intervalul de temperatură în care materialul se descompune (350 - 450°C), înregistrat cu ajutorul diagramei TG (fig.5.9).

Temperatura de cristalizare este înregistrată printr-un pic exoterm la 235,0°C.

Pe nici una dintre diagramele DSC obținute pe probele de PA 6.6 granule sau pe probele de PA 6.6 prelucrate la diferite temperaturi, nu s-au sesizat inflexiuni corespunzătoare temperaturii de vitrifiere, ca urmare a gradului ridicat de cristalinitate a polimerului.

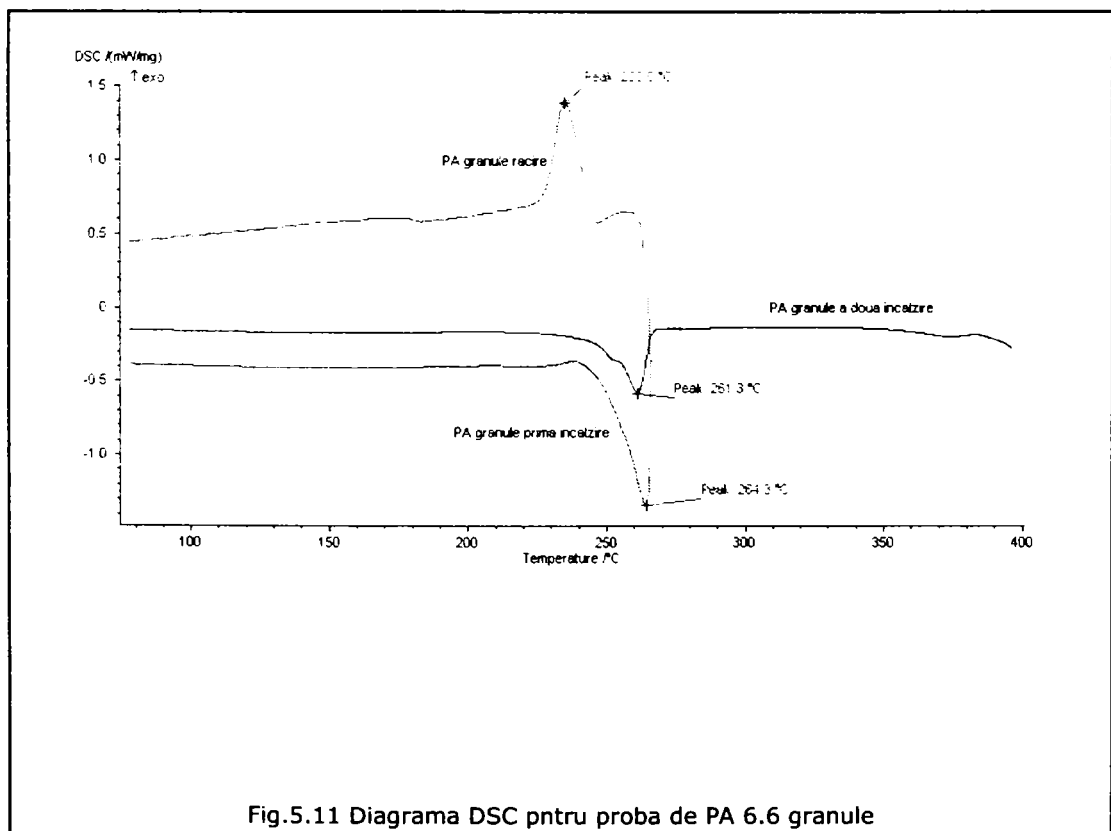


Fig.5.11 Diagrama DSC pentru proba de PA 6.6 granule

Fig.5.12 redă diagrama DSC înregistrată pentru PA 6.6 prelucrată la 345°C. În cazul acestei probe temperatura de topire la prima încălzire este de 263,3°C iar temperatura de topire la a doua încălzire este de 261,0°C. Valoarea mai mică a temperaturii de topire după a doua încălzire este cauzată de ușoara degradarea termică apărută la temperatura de prelucrare de 345°C.

Temperatura de cristalizare, înregistrată de maximul pic-ului exoterm, este de 235,8°C.

Dacă se face o comparație între rezultatele DSC obținute pentru proba de PA granule și proba de PA 6.6 prelucrată la 345°C, se observă ca ele sunt aproape identice.

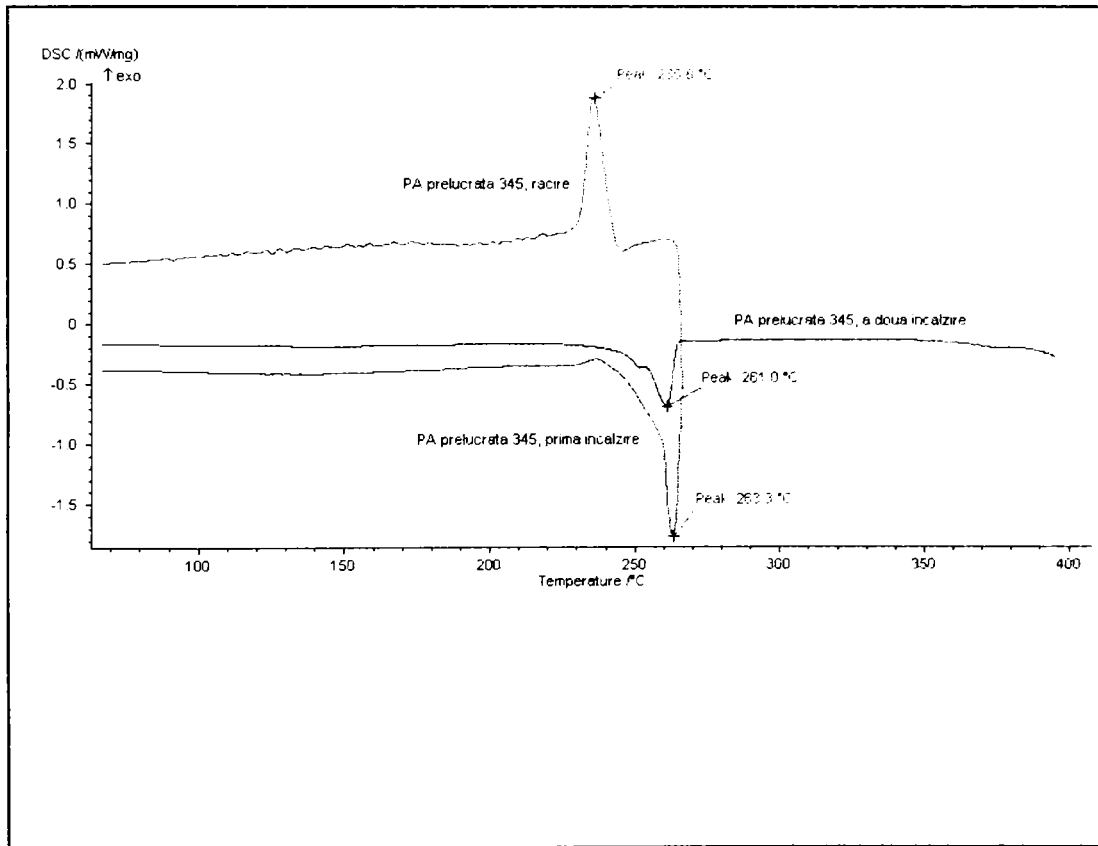


Fig.5.12 Diagrama DSC pentru proba de PA 6.6 prelucrată la 345°C.

Și în această figură se poate observa apariția unei tendințe de pic endoterm, la a doua încălzire (începând de la 350°C și accentuându-se odată cu creșterea temperaturii), ce poate fi atribuit descompunerii materialului.

Rezultatele DSC obținute pe probele examinate de PA 6.6 sunt prezentate în tabelul 5.8.

Tabelul 5.8 Rezultate DSC la probele de PA 6.6 de tip TECHNYL A 221 (Dry).

Probe	Determinări		
	Temperatura de topire la prima încălzire	Temperatura de cristalizare	Temperatura de topire la a doua încălzire
Unități de măsură	°C	°C	°C
PA 6.6 granule	264,3	235,0	261,3
PA 6.6 prelucrată la 270°C	260,8	236,6	261,0
PA 6.6 prelucrată la 285°C	260,7	237,5	261,1
PA 6.6 prelucrată la 300°C	260,5	236,8	261,3
PA 6.6 prelucrată la 315°C	261,2	237,2	261,6
PA 6.6 prelucrată la 330°C	261,1	235,9	261,5
PA 6.6 prelucrată la 345°C	263,3	235,8	261,0

Temperaturile de topire după prima încălzire cresc ușor odată cu creșterea temperaturilor de prelucrare, dar nu ajung nici la proba prelucrată la cea mai înaltă temperatură (345°C) să atingă valoarea temperaturii de topire a PA 6.6 granule.

Temperaturile de cristalizare și temperaturile de topire după a doua încălzire sunt influențate deasemenea foarte puțin de temperaturile de prelucrare ale PA 6.6.

Făcând o comparație între temperaturile de topire înregistrate după prima încălzire și după a doua încălzire se sesizează că la toate probele, excepția fiind PA 6.6 prelucrată la 345°C, se înregistrează valori mai mari ale temperaturilor de topire după a doua încălzire. Această creștere a temperaturilor de topire după a doua încălzire este atribuită unei ușoare creșteri a gradului de cristalinitate.

5.3 Policarbonat – Xantar 18 UR

5.3.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție

5.3.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la policarbonatul de tip Xantar 18 UR

În urma injectării probelor de policarbonat de tip Xantar 18 UR, la diferite temperaturi, păstrând toți ceilalți parametri de injecție constanți de-a lungul unui ciclu, se sesizează apariția unei dependențe clare între temperatura reală de injecție și pic-ul de presiune. În tabelul 5.9 este prezentată dependența pic-ului de presiune de *Tri* în cazul celor cinci probe injectate.

Reprezentarea grafică a acestei dependențe, în intervalul de temperatură examinat cuprins între 280°C și 340°C se regăsește în fig.5.13.

Odată cu creșterea temperaturii de injecție, pic-ul de presiune, respectiv presiunea maximă necesară compactizării materialului în amprentă, scade până la valoarea de 720 bari, echivalentă temperaturii de 340°C.

Tabelul 5.9 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție în cazul injectării probelor de policarbonat de tip Xantar 18 UR.

Probe	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5
<i>Tri</i> (°C)	280	295	310	325	340
Pic de presiune (bari)	1500	1200	1000	860	720

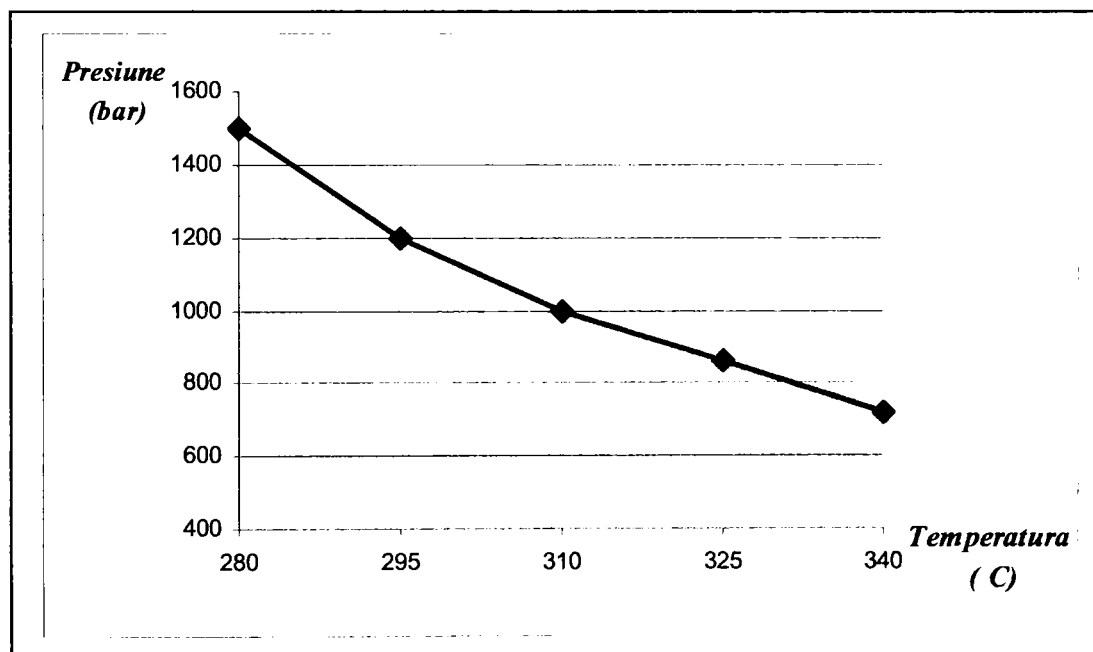


Fig.5.13 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție la policarbonatul de tip Xantar 18 UR.

5.3.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din policarbonat de tip Xantar 18 UR

Imaginile vizuale ale probelor injectate în intervalul de temperatură 280 - 340°C sunt prezentate în fig.5.14.

La piesa injectată la temperatura de 280°C se sesizează foarte clar urmele de curgere ale topiturii (defect denumit jet liber) [72], ceea ce denotă o temperatură prea mică de formare, respectiv o neomogenizare corectă a materialului în cilindrul de injecție. Cu toate că piesa este completă, rezistențele mecanice sunt scăzute.

Piese injectate la temperaturile de 295°C și 310°C sunt piese ce corespund din punct de vedere calitativ, neobservându-se pe suprafața lor nici urme de curgere ale topiturii, nici urme de degradare termică a materialului.

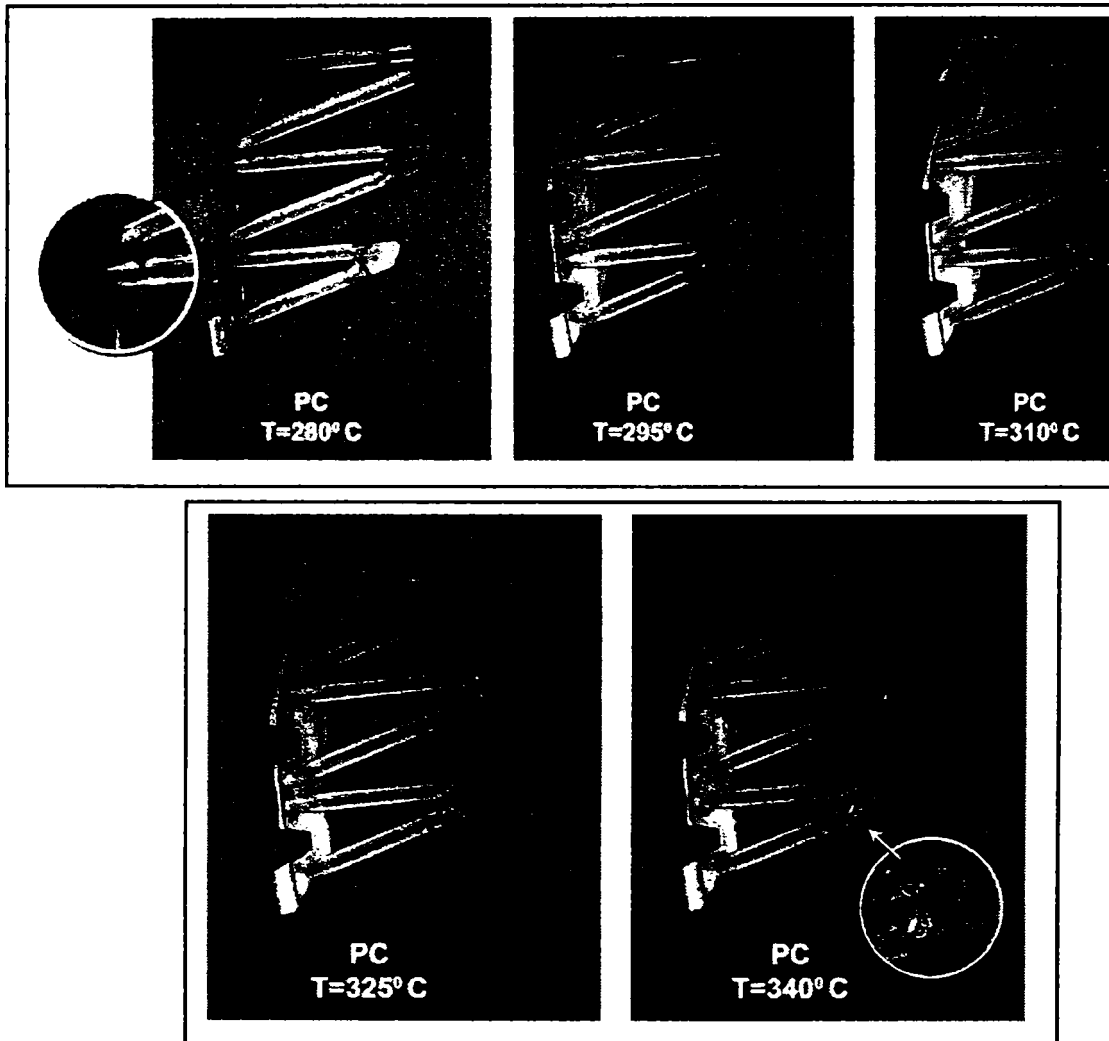


Fig.5.14 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din policarbonat de tip Xantar 18 UR.

Pe piesa injectată la temperatura de 325°C se sesizează apariția unor mici urme de degradare termică a materialului. Această degradare duce la scăderea proprietăților mecanice ale piesei.

Piesa injectată la temperatura de 340°C este o piesă necorespunzătoare calitativ, urmele de degradare termică a materialului (arsurile) fiind foarte pregnante.

În concluzie, intervalul de temperatură ideal pentru injecția acestui tip de policarbonat este 295 - 310°C.

Pic-ul de presiune optim, corespunzător acestui interval de temperatură, este situat între 1000 - 1200 bari.

Din piesele injectate s-au prelevat eșantioanele pentru analizele termice.

5.3.2 Analize termice

5.3.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a policarbonatului de tip Xantar 18 UR [85]

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea s-a efectuat în intervalul de temperatură 20 - 990°C, cu o
- viteză de încălzire de 5 K/min.

S-au analizat trei probe, respectiv PC granule, PC prelucrat la 280°C și PC prelucrat la 340°C. Pierderile de masă au fost analizate în patru intervale de temperatură:

- intervalul I, 20 - 300°C,
- intervalul II, 20 - 400°C,
- intervalul III, 20 - 500°C și
- intervalul IV, 20 - 600°C.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10 Rezultate TG la probele de policarbonat de tip Xantar 18 UR.

Probe	Determinări				
	Punct de inflexiune	Pierdere de masă în intervalul 20 - 300°C	Pierdere de masă în intervalul 20 - 400°C	Pierdere de masă în intervalul 20 - 500°C	Pierdere de masă în intervalul 20 - 600°C
Unități de măsură	°C	%	%	%	%
PC granule	498,8	0,11	0,26	45,87	73,60
PC prelucrat la 280°C	482,2	0,02	1,88	69,45	76,45
PC prelucrat la 340°C	490,4	0,18	0,92	62,18	74,23

Comparând punctele de inflexiune ale celor trei probe analizate se observă că probele de PC prelucrate la 280°C și la 340°C se descompun mai repede decât proba de PC granule. Pierderile de masă sunt funcție de temperatură, cu cât se ridică temperatura cu atât pierderile de masă sunt mai mari, respectiv descompunerea are loc mai repede.

Comparând pierderile de masă înregistrate în intervalele 20 - 400°C, 20 - 500°C și 20 - 600°C pentru probele de PC prelucrat la 280°C și PC prelucrat la 340°C se observă că proba de PC prelucrată la 280°C are pierderile de masă mai mari decât proba de PC prelucrată la 340°C. Acest aspect se datorează faptului că la temperatura de 280°C degradarea mecanică este mai intensă decât degradarea termică, iar la 340°C vâscozitatea este mai mică ceea ce duce la o degradare mecanică mai mică.

Comparând pierderile de masă înregistrate în intervalele 20 - 400°C, 20 - 500°C și 20 - 600°C între probele de PC granule, PC prelucrat la 280°C și PC prelucrat la 340°C se observă că probele de PC după prelucrare au pierderi de masă mai mari decât proba de PC granule. Și în acest caz, ca și în cazul comparației punctelor de inflexiune, se poate afirma că probele prelucrate prin injecție la diferite temperaturi se descompun mai repede decât proba de PC granule.

În fig.5.15 sunt prezentate ca exemplu diagramele TG pentru două probe: PC granule și PC prelucrat la 280°C.

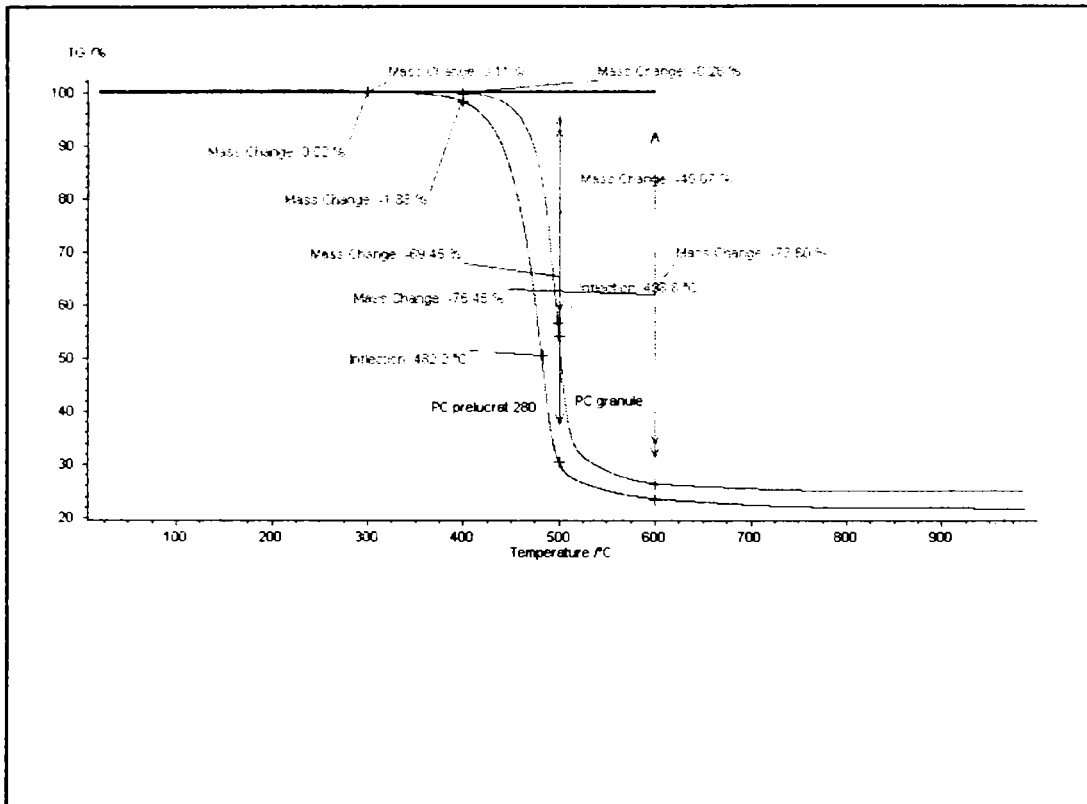


Fig.5.15 Diagramele TG pentru probele de PC granule și PC prelucrat la 280°C.

Se poate observa din diagramă că ridicarea temperaturii duce la descompunerea materialului. Cu cât se ridică temperatura, descompunerea este mai accentuată. Descompunerea accentuată a probelor reprezentate grafic are loc în intervalul de temperatură cuprins între 400 - 600°C.

Pierderile de masă sunt în funcție de temperatură și ele se măresc odată cu creșterea temperaturii.

Dacă se compară cele două curbe, dar și punctele de inflexiune ale celor două probe, se observă că proba de PC prelucrată la 280°C se descompune mai repede (având viteza maximă de descompunere la temperatura de 482,2°C) decât proba de PC granule (ce are viteza maximă de descompunere la temperatura de la 498,8°C).

5.3.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a policarbonatului de tip Xantar 18 UR

Condiții de testare:

- atmosferă de aer,
- frecvențe de deformare: 0,5 Hz, 1,0 Hz, 2,0 Hz, 5 Hz și 10 Hz,
- viteză de încălzire de 1 K/min.

S-au analizat cinci probe, respectiv PC prelucrat la 280°C, PC prelucrat la 295°C, PC prelucrat la 310°C, PC prelucrat la 325°C și PC prelucrat la 340°C.

În fig.5.16 este redată diagrama DMA ce reprezintă variația modulului de înmagazinare și a $\tan \delta$ în funcție de temperatură și frecvență pentru proba de PC prelucrat la 280°C iar în fig.5.17 este redată variația energiei de activare pentru proba de PC prelucrată la 280°C.

Policarbonatul fiind un polimer amorf (în comparație cu polioximetilenul și cu poliamida 6.6, analizate anterior, ce sunt tehnopolimeri semicristalini) prezintă un alt comportament al variației modulului de înmagazinare în funcție de temperatură (fig.5.16). În intervalul de temperatură cuprins între 20°C și aproximativ 130°C valoarea modulului de înmagazinare scade foarte puțin, după care, odată cu creșterea temperaturii, modulul de înmagazinare scade mult. Datorită menținerii valorilor ridicate ale modulului de înmagazinare în acest interval de temperatură, policarbonatul este utilizat pentru obținerea articolelor sportive de performanță ce necesită impetuos păstrarea rigidității atât la temperaturi scăzute cât și la temperaturi ridicate (ochelari de schi – lentile, ghetă de snowboard – cataramă, biciclete – vitezometre, suport de susținere a mingii de golf, lanterne frontale, bărci cu motor – elice).

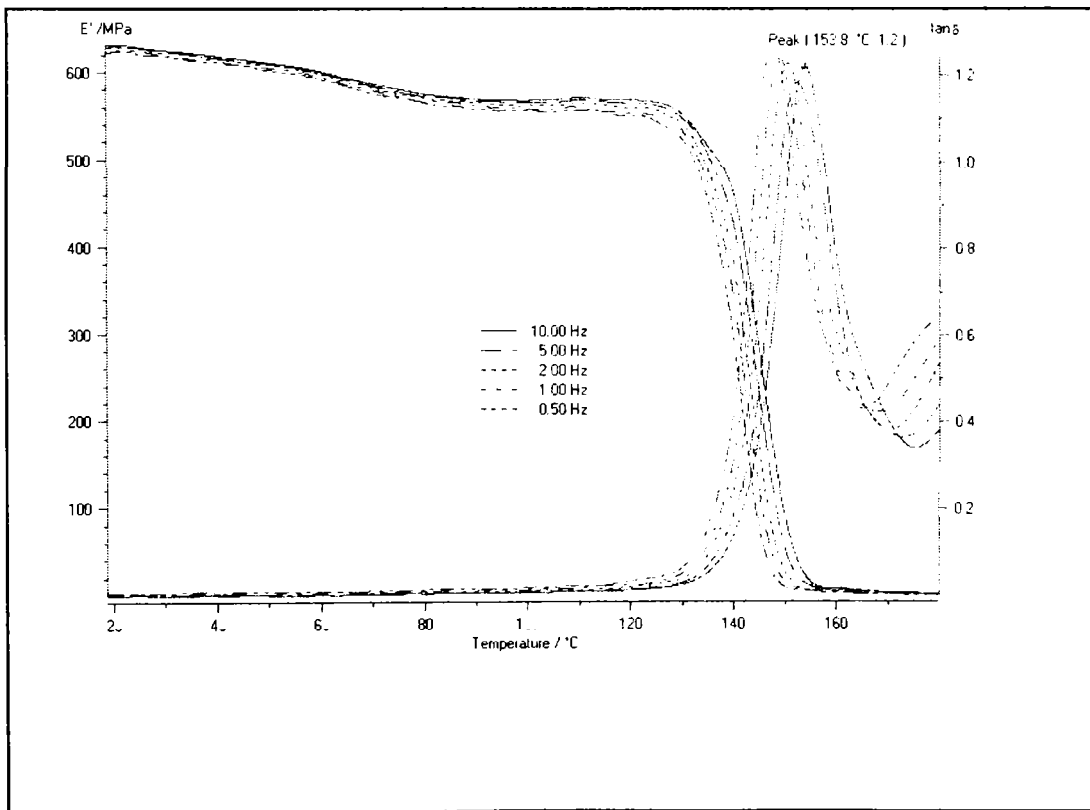


Fig.5.16 Diagrama DMA pentru proba de PC prelucrată la 280°C.

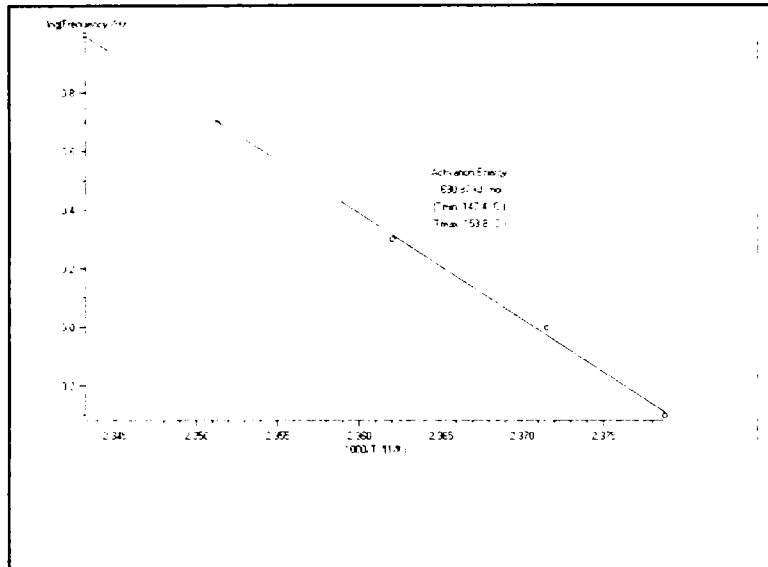


Fig.5.17 Variația energiei de activare pentru proba de PC prelucrată la 280°C.

Din fig.5.16 se poate observa că creșterea temperaturii duce la micșorarea modulului de înmagazinare (mai intens la peste 130°C). Intervalul de temperatură în care s-a studiat variația modulului de înmagazinare și a tg δ a fost 20 - 180°C. La temperatura de 20°C proba de PC prelucrată la 280°C este solidă și rigidă având o valoare a modulului de înmagazinare E' de 640 MPa, măsurată la o frecvență de 10 Hz. Odată cu creșterea temperaturii valoarea modulului de înmagazinare rămâne aproape constantă până la 130°C unde începe să scadă, ajungându-se la o valoare de 0 MPa la temperatura de 180°C.

Dacă se analizează variația modulului de înmagazinare E' în funcție de frecvență, se sesizează că creșterea frecvenței duce la valori mai mari ale modulului de înmagazinare, în tot intervalul de temperatură studiat. Explicația acestui fenomen este dată de Kuleznev și Shershnev [33] și este aceeași ca în cazul celorlalți polimeri analizați (POM și PA 6.6).

Valoarea temperaturii de vitrifiere, determinate la o frecvență de 10 Hz, pentru PC prelucrat la 280°C, stabilită din maximul tg δ, este de 153,8°C. Dacă sunt comparate curbele de variație ale tg δ în funcție de frecvență se poate observa că creșterea frecvenței duce la creșterea temperaturii de vitrifiere [33].

Fig.5.18 redă diagrama DMA pentru proba de PC prelucrat la 325°C.

Analizând comparativ diagramele DMA ale PC prelucrat la 280°C (fig.5.16) și ale PC prelucrat la 325°C (fig.5.18), se sesizează că ele sunt asemănătoare atât ca modalitate de variație a modulului de înmagazinare cât și ca modalitate de variație a tg δ.

Valorile înregistrate la diferite temperaturi atât pentru modulul de înmagazinare cât și pentru maximul tg δ sunt aproape identice. Se poate trage concluzia că temperaturile de prelucrare nu influențează semnificativ valorile modulului de înmagazinare și ale tg δ (temperaturii de vitrifiere).

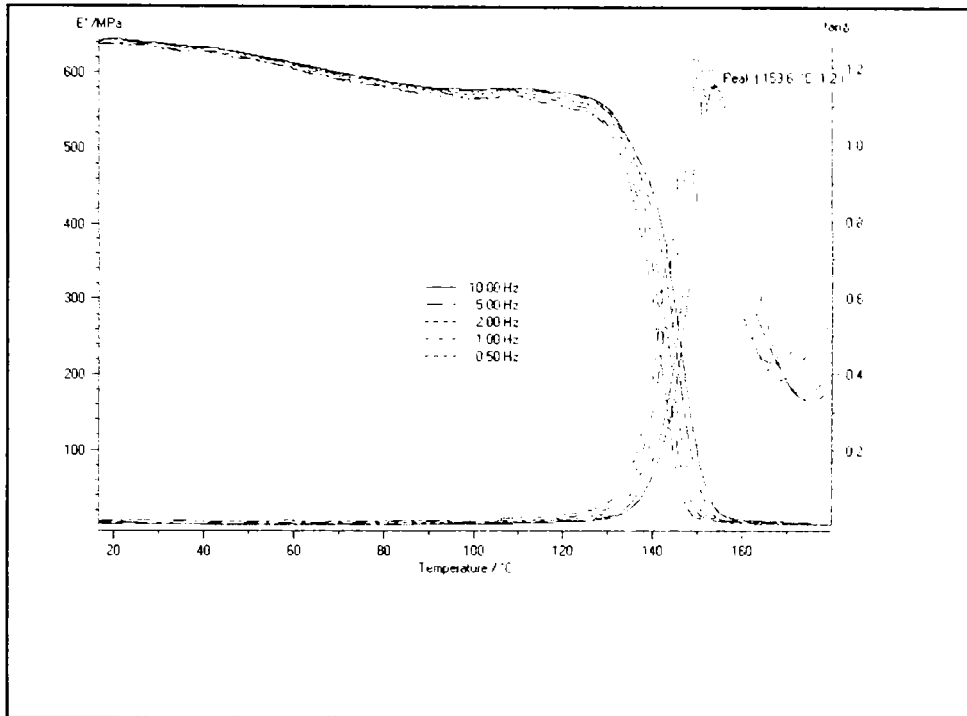


Fig.5.18 Diagrama DMA pentru proba de PC prelucrată la 325°C.

Rezultatele obținute pentru probele de PC prelucrat la 280°C, PC prelucrat la 295°C, PC prelucrat la 310°C, PC prelucrat la 325°C și PC prelucrat la 340°C, la o valoare a frecvenței de 10 Hz, sunt prezentate în tabelul 5.11.

Tabelul 5.11 Rezultate DMA la probele de PC de tip Xantar 18 UR

Probe	Determinări			
	Maxim tg δ	Modulul de înmagazinare E' la 20°C	Modulul de înmagazinare E' la 180°C	Energia de activare a tranziției vitroase
Unități de măsură	°C	MPa	MPa	kJ/mol
PC prelucrat la 280°C	153,8	640	0	690,87
PC prelucrat la 295°C	155	700	0	674,38
PC prelucrat la 310°C	153,4	670	0	713,8
PC prelucrat la 325°C	153,6	650	0	718,72
PC prelucrat la 340°C	159,0	640	0	727,98

Se poate observa din tabel că temperaturile de vitrifiere nu sunt influențate semnificativ de temperaturile de prelucrare ale policarbonatului.

Modulul de înmagazinare măsurat la 20°C, exceptând proba de PC prelucrată la 280°C, scade cu creșterea temperaturii de prelucrare, de la valoarea de 700 MPa înregistrată la proba de PC prelucrată la 295°C, la valoarea de 640 MPa înregistrată la proba de PC prelucrată la 340°C.

Valorile modulului de înmagazinare la 180°C nu sunt influențate de temperaturile de prelucrare, având o valoare constantă de 0 MPa.

Energia de activare a tranziției vitroase, excepție făcând tot proba de PC prelucrată la 280°C, crește cu creșterea temperaturilor de prelucrare.

5.3.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a policarbonatului de tip Xantar 18 UR

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea probei de la 20°C la 280°C cu 10 K/min,
- răcirea probei la 0°C cu 10 K/min, urmată de
- încălzirea probei la 450°C cu 5 K/min.

Condițiile de testare au fost păstrate aceleași pentru toate probele analizate.

Reprezentarea grafică a curbei DSC pentru proba de PC prelucrată la 280°C este prezentată în fig.5.19.

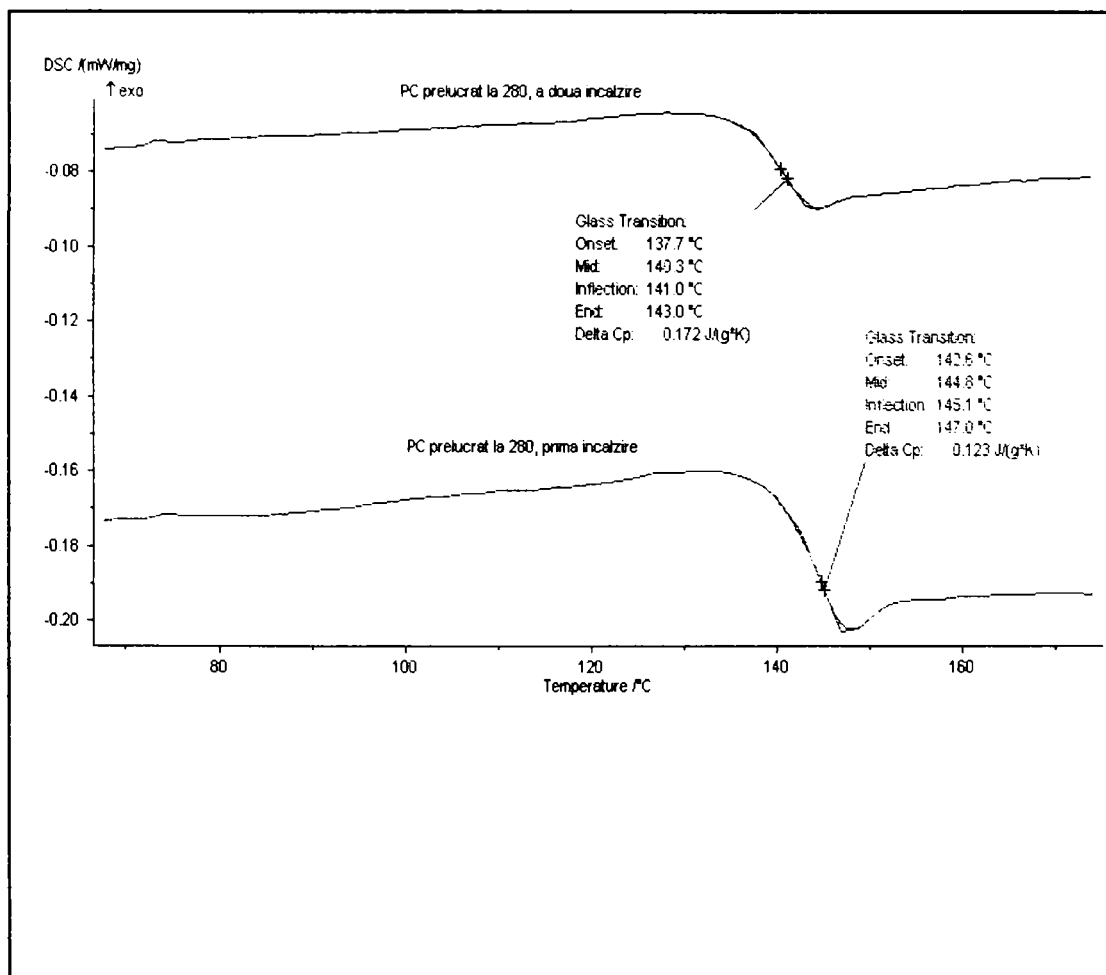


Fig.5.19 Diagrama DSC pentru proba de PC prelucrată la 280°C.

În intervalul de temperatură reprezentat, pe fiecare curbă se observă apariția unui pic endoterm. Cele două picuri stabilesc intervalele temperaturilor de vitrifiere pentru proba de PC prelucrată la 280°C în urma primei încălziri și în urma celei de a doua încălziri. Nu s-au înregistrat alte picuri endoterme la temperaturi superioare, care să indice descompunerea materialului.

Se sesizează, atât din datele obținute cât și din reprezentarea lor grafică, că la a doua încălzire datele ce reprezintă intervalul de temperatură al tranziției vitroase sunt mai mici ca valori decât datele obținute după prima încălzire. La prima încălzire, viteza maximă de tranziție (Inflection) este înregistrată la temperatura de 145,1°C în timp ce la a doua încălzire ea este înregistrată la 141,0°C.

Dacă sunt comparate datele obținute prin analiza DSC cu datele obținute prin analiza DMA (fig.5.16 și fig.5.19), pentru proba de PC prelucrată la 280°C, se observă o suprapunere aproape perfectă a intervalului de temperatură ce reflectă tranziția vitroasă a probei analizate.

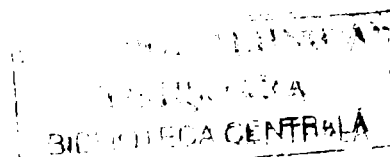
Centralizarea datelor obținute în urma analizării tuturor probelor este prezentată în tabelul 5.12.

Tabelul 5.12 Rezultate DSC pentru probele de PC prelucrate.

Probe	Date la prima încălzire				Date la a doua încălzire			
	Onset	Mid	Inflection	End	Onset	Mid	Inflection	End
Unități de măsură	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C
PC la 280°C	142,6	144,8	145,1	147,0	137,7	140,3	141,0	143,0
PC la 295°C	138,5	142,0	141,8	145,4	138,2	139,9	140,2	141,6
PC la 310°C	138,6	142,0	141,9	145,4	138,5	140,2	140,6	141,8
PC la 325°C	140,8	143,7	144,9	146,5	137,8	139,8	140,7	141,7
PC la 340°C	139,6	142,6	142,6	145,6	138,2	140,6	141,2	142,9

Comparându-se datele obținute pentru temperaturile de vitrifiere la prima încălzire și la a doua încălzire se observă că după a doua încălzire temperaturile de vitrifiere scad. Această scădere poate fi atribuită degradării în masă a polimerului (scade masa molară a polimerului).

Ridicarea temperaturii de prelucrare duce la scăderea temperaturilor de vitrifiere.



5.4 Poliuretan termoplastic – Desmopan KA 8377

5.4.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție

5.4.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la poliuretanul termoplastic de tip Desmopan KA 8377

În urma injectării probelor de poliuretan termoplastic de tip Desmopan KA 8377, la diferite temperaturi, păstrând toți ceilalți parametri de injecție constanți de-a lungul unui ciclu, se sesizează apariția unei dependențe clare între temperatura reală de injecție și pic-ul de presiune (vezi tabelul 5.13 și fig.5.20).

Tabelul 5.13 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție în cazul injectării probelor de poliuretan termoplastic de tip Desmopan KA 8377.

Probe	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5
<i>Tri</i> (°C)	200	210	220	230	240
Pic de presiune (bari)	1400	1200	900	600	400

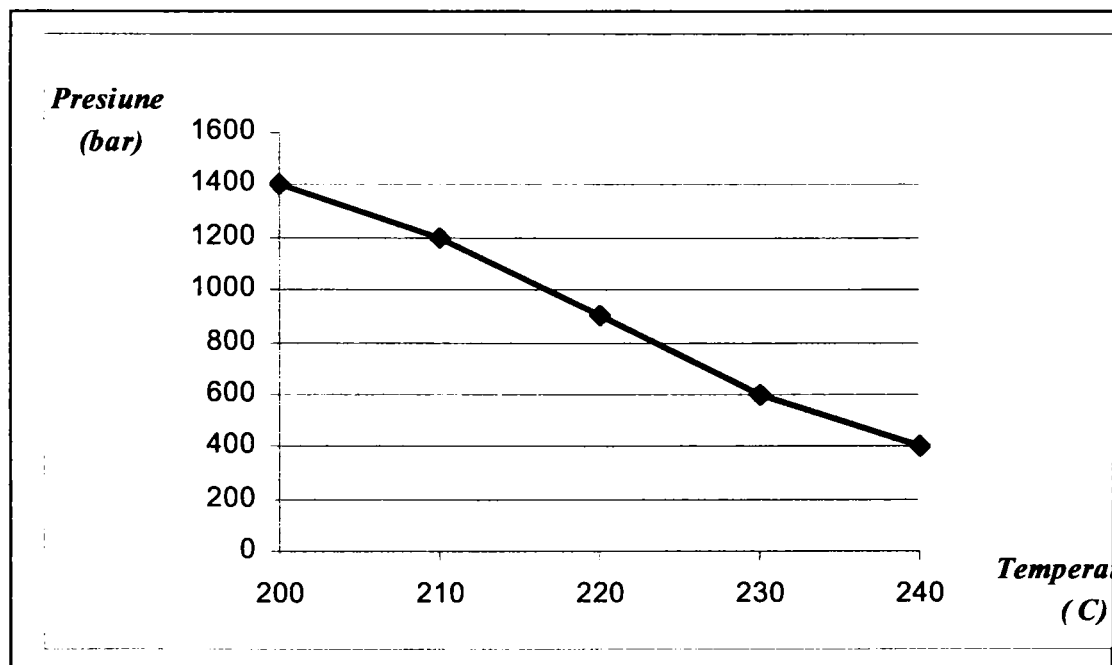


Fig.5.20 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție la poliuretanul termoplastic de tip Desmopan KA 8377.

Odată cu creșterea temperaturii de injecție, pic-ul de presiune, respectiv presiunea maximă necesară compactizării materialului în amprență, scade până la valoarea de 400 bari, corespunzătoare temperaturii de 240°C.

5.4.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din poliuretan termoplastic de tip Desmopan KA 8377

Imaginile vizuale ale probelor injectate din poliuretan termoplastic de tip Desmopan KA 8377, în intervalul de temperatură 200 - 240°C, sunt prezentate în fig.5.21.

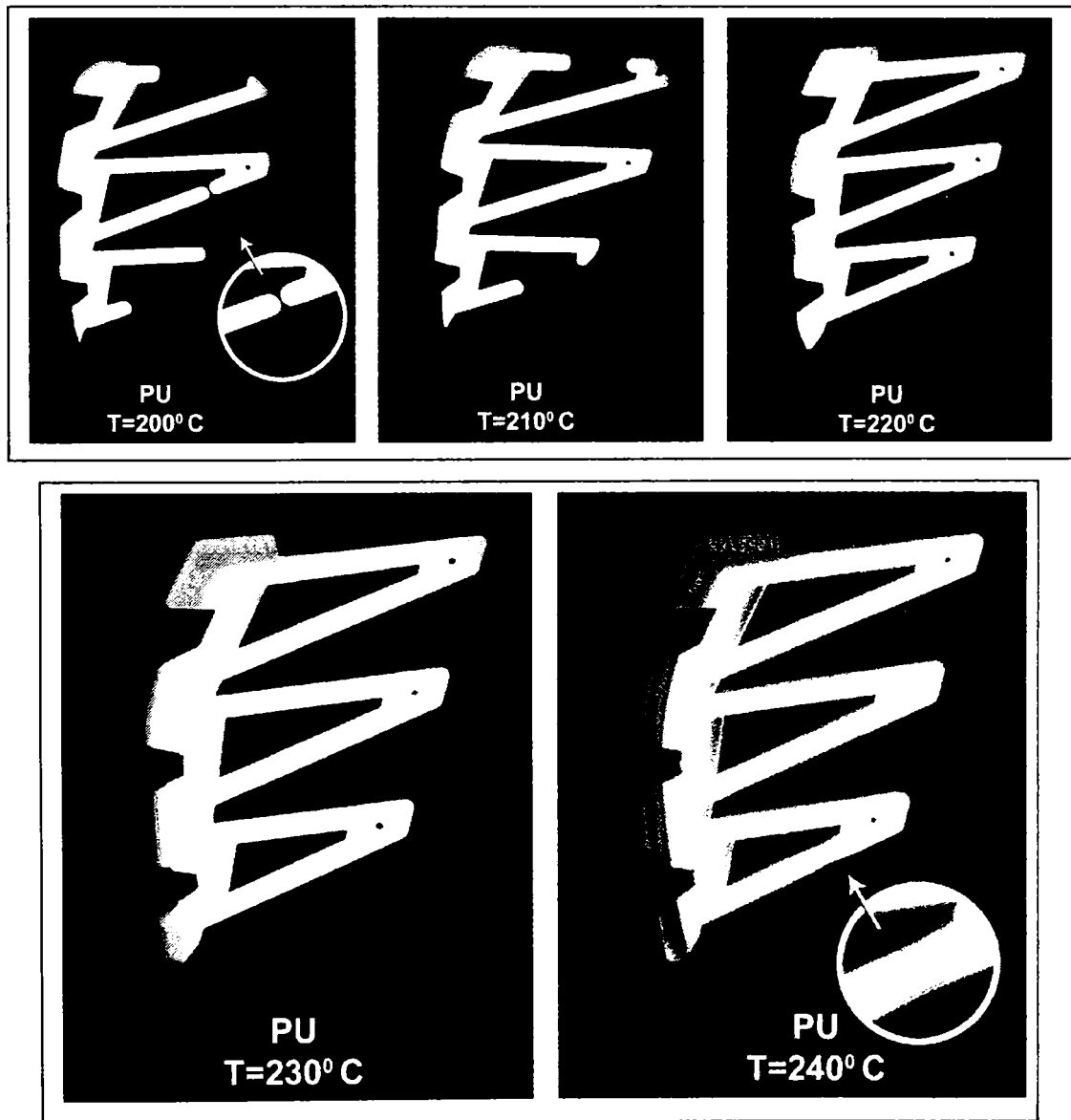


Fig.5.21 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din poliuretan termoplastic de tip Desmopan KA 8377.

Piesele injectate la temperaturile de 200°C și 210°C sunt incomplete, amprenta nu a fost umplută în totalitate cu topitură, deci ele sunt necorespunzătoare calitativ.

Piesele injectate la temperaturile de 220°C și 230°C sunt corespunzătoare calitativ, amprenta este umplută cu topitură și pe suprafața pieselor nu apar urme de degradare termică a materialului.

Piesa injectată la temperatura de 240°C nu mai corespunde calitativ deoarece apar pe suprafața ei urme de degradare termică a materialului, ceea ce duce și la scăderea proprietăților mecanice.

În concluzie, intervalul de temperatură ideal pentru injecția acestui tip de poliuretan termoplastice este 220 - 230°C.

Pic-ul de presiune optim, corespunzător acestui interval de temperatură, este situat între 600 - 900 bari.

Din piesele injectate s-au prelevat eșantioanele pentru analizele termice.

5.4.2 Analize termice

5.4.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a poliuretanului termoplastice de tip Desmopan KA 8377

În cazul probelor de poliuretan analizate s-au înregistrat pe fiecare diagramă TG două puncte de inflexiune. Un punct de inflexiune se datorează descompunerii grupării uretan iar celălalt punct de inflexiune se datorează descompunerii grupărilor esterice din polioliul folosit la sinteza poliuretanului.

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea s-a efectuat în intervalul de temperatură 20 - 990°C, cu o
- viteză de încălzire de 5 K/min.

S-au analizat trei probe, respectiv PU granule, PU prelucrat la 200°C și PU prelucrat la 240°C. Pierderile de masă au fost analizate în patru intervale de temperatură:

- intervalul I, 20 - 200°C,
- intervalul II, 20 - 300°C,
- intervalul III, 20 - 400°C și
- intervalul IV, 20 - 500°C.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.14.

Tabelul 5.14 Rezultate TG la probele de poliuretan termoplastice de tip Desmopan KA 8377.

Probe	Determinări					
	Punct de inflexiune 1	Punct de inflexiune 2	Pierdere de masă în intervalul 20 - 200°C	Pierdere de masă în intervalul 20 - 300°C	Pierdere de masă în intervalul 20 - 400°C	Pierdere de masă în intervalul 20 - 500°C
Unități de măsură	°C	°C	%	%	%	%
PU granule	322,1	370,6	0,18	9,30	83,38	94,51
PU prelucrat la 200°C	321,1	366,3	0,19	11,04	83,75	94,10
PU prelucrat la 240°C	319,3	366,9	0,19	10,78	82,06	93,59

Comparând datele obținute în tabelul de mai sus, se poate sesiza o ușoară scădere a ambelor puncte de inflexiune odată cu creșterea temperaturii de prelucrare, adică materialul se descompune mai repede după prelucrare.

Comparând pierderile de masă, în cele patru intervale de temperatură analizate, se poate observa că ridicarea temperaturii de prelucrare duce la modificări neesențiale. La temperaturi de prelucrare mai scăzute (200°C) degradarea materialului este influențată mai mult de degradarea mecanică din cilindru de injecție pe când la temperaturi de prelucrare mai ridicate (240°C) de ridicarea temperaturii.

Dacă se face o comparație între tehnopolimerii analizați (POM, PA 6.6, PC și PU) se poate afirma că cea mai mică influență a temperaturii de prelucrare asupra punctelor de inflexiune și a pierderilor de masă este regăsită la PU.

În fig.5.22 este prezentată diagrama TG pentru proba de PU granule. Nu s-au reprezentat curbele TG pentru toate cele trei probe într-o singură figură, deoarece datorită valorilor apropiate curbele se suprapun.

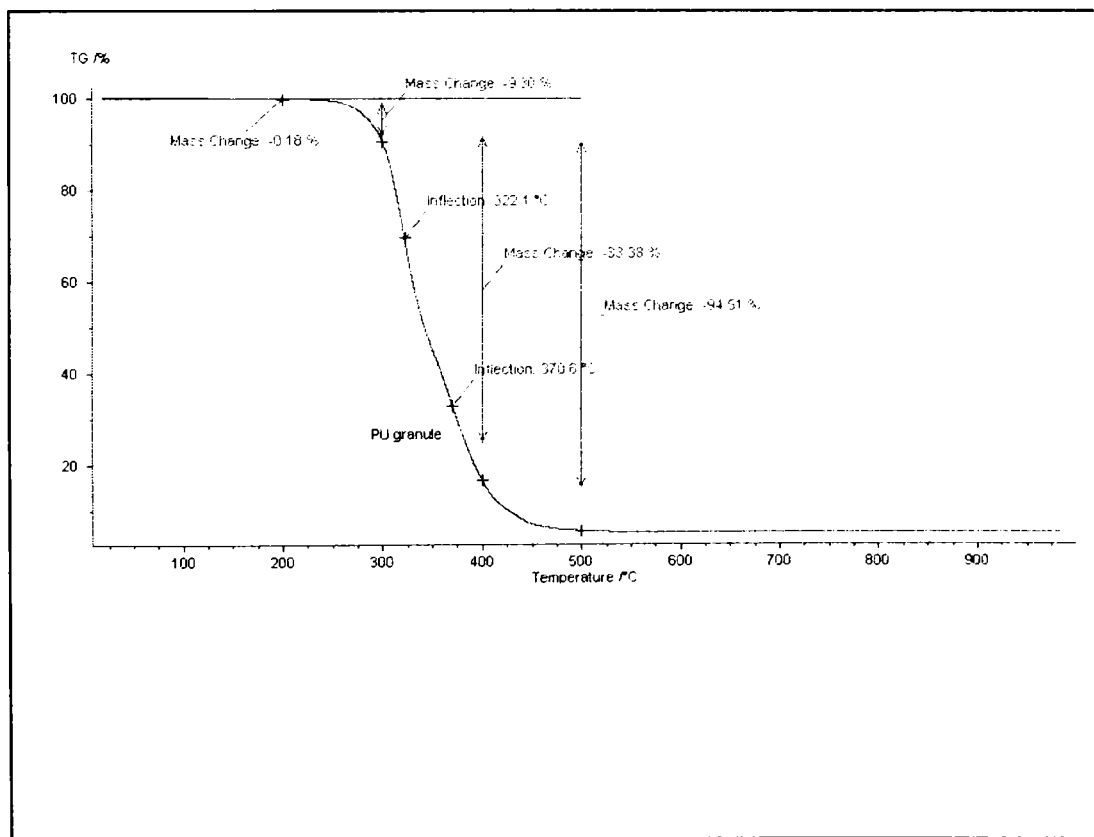


Fig.5.22 Diagrama TG pentru proba de PU granule.

Din diagrama prezentată în fig.5.22 se poate observa că creșterea temperaturii duce la descompunerea poliuretanului termoplastice analizat. Se sesizează cele două puncte de inflexiune ($322,1^{\circ}\text{C}$ și $370,6^{\circ}\text{C}$), unul datorându-se descompunerii grupării uretan iar celălalt datorându-se descompunerii grupărilor esterice din polioliul folosit la sinteza poliuretanului. Pierderile de masă sunt în funcție de temperatură și ele se măresc odată cu creșterea temperaturii. La 200°C pierderea

de masă este de 0,18%, la 300°C pierderea de masă este de 9,30%, la 400°C pierderea de masă este de 83,38% iar la 500°C pierderea de masă a PU granule este de 94,51%.

5.4.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a poliuretanului termoplastic de tip Desmopan KA 8377

Condiții de testare:

- atmosferă de aer,
- frecvențe de deformare: 0,5 Hz, 1,0 Hz, 2,0 Hz, 5 Hz și 10 Hz,
- viteză de încălzire de 1 K/min.

S-au analizat două probe, respectiv PU prelucrat la 200°C și PU prelucrat la 240°C.

În fig.5.23 este redată diagrama DMA ce reprezintă variația modului de înmagazinare și a tg δ în funcție de temperatură și frecvență pentru proba de PU prelucrată la 200°C iar în fig.5.24 este redată variația energiei de activare pentru aceeași probă de PU.

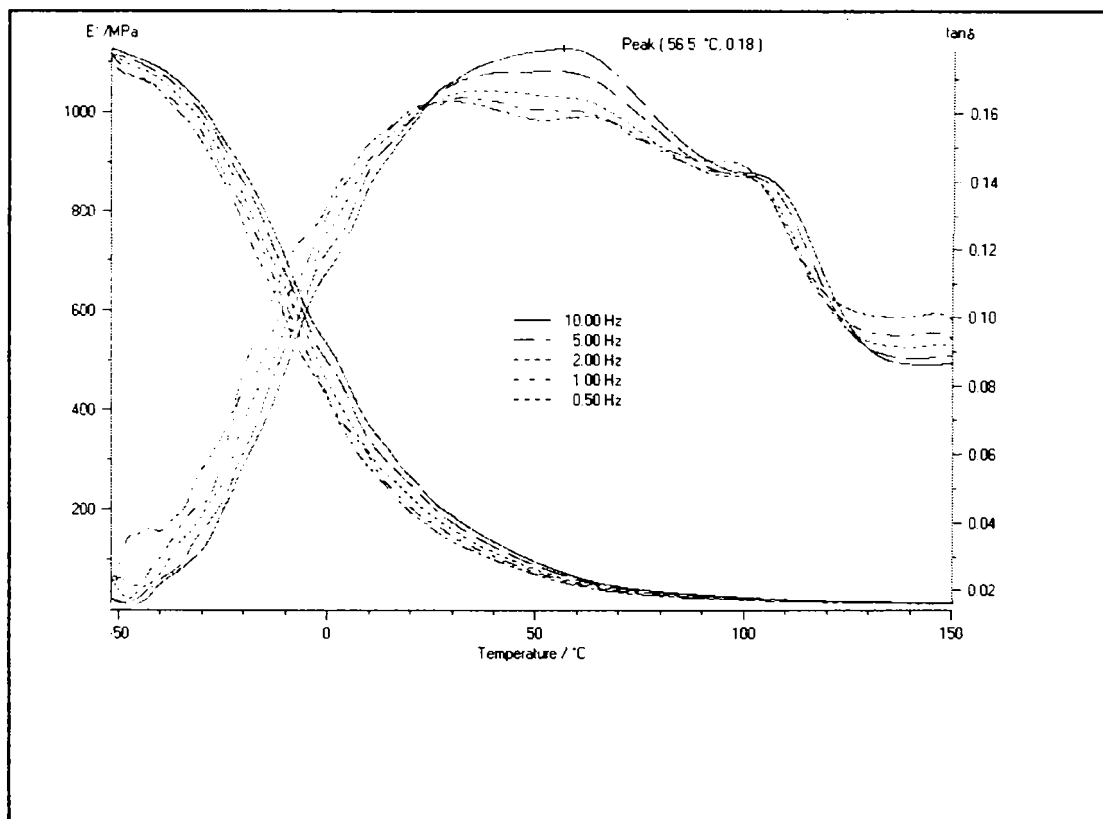


Fig.5.23 Diagrama DMA a probei de PU prelucrată la 200°C.

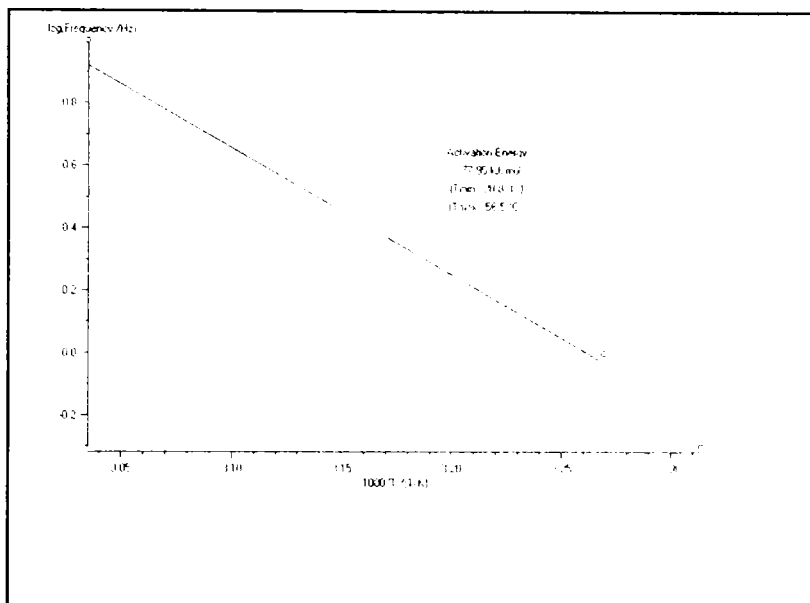


Fig.5.24 Variația energiei de activare pentru proba de PU prelucrată la 200°C.

În fig.5.23 este redată variația modului de înmagazinare și a $\text{tg } \delta$ în intervalul de temperatură cuprins între -50°C și 150°C. Creșterea temperaturii duce la scăderea modului de înmagazinare a poliuretanului.

La temperatura de -50°C proba de PU prelucrată la 200°C este solidă și rigidă având o valoare a modului de înmagazinare E' de 1150 MPa, măsurată la o frecvență de 10 Hz. Odată cu ridicarea temperaturii, modulul de înmagazinare al probei scade până la o valoare de 20 MPa la temperatura de 150°C.

Forma curbei, ce redă variația modului de înmagazinare în funcție de temperatură, în cazul probei de PU, se aseamănă cu formele curbelor obținute în cazul tehnopolimerilor POM și PA 6.6 (fig.5.4 și fig.5.10).

Valorile mari ale modului de înmagazinare (600 – 1150 MPa) în intervalul de temperatură cuprins între -50°C și 0°C fac ca poliuretanul termoplasic să fie utilizat în fabricarea articolelor sportive de performanță folosite la temperaturi scăzute (clăpări de schi, bețe de schi – mâner, protecție pe vârful schiurilor, legături de snowboard – curele și spoiler, ghete de snowboard, bocanci de munte – talpă intermediară).

Dacă se analizează variația modului de înmagazinare E' în funcție de frecvență, se sesizează cum creșterea frecvenței duce la creșterea modului de înmagazinare. La o frecvență de 0,5 Hz și la o temperatură de -50°C, proba de PU prelucrată la 200°C are un modul de înmagazinare $E' = 1100$ MPa pe când la o valoare a frecvenței de 10 Hz și tot la -50°C, aceeași probă are un modul de înmagazinare mai mare, respectiv $E' = 1150$ MPa. Acest decalaj între valorile modulelor de înmagazinare în funcție de frecvențele solocităriilor se păstrează și la ridicarea temperaturii. Explicația acestui fenomen este dată de Kuleznev și Shershnev [33] și este aceeași ca în cazul celorlalți polimeri analizați.

Valoarea temperaturii de vitrifiere, determinate la o frecvență de 10 Hz, pentru PU prelucrat la 200°C este stabilită din maximul $\text{tg } \delta$ și este de 56,5°C. Dacă sunt

comparate curbele de variație ale $\text{tg } \delta$ în funcție de frecvență se poate observa că creșterea frecvenței duce la creșterea temperaturii de vitrifiere [33].

Rezultatele obținute pentru probele de PU prelucrate la 200°C și la 240°C, la o valoare a frecvenței de 10 Hz, sunt prezentate în tabelul 5.15.

Tabelul 5.15 Rezultate DMA la probele de PU de tip Desmopan KA 8377 prelucrate la 200°C și la 240°C.

Probe	Determinări			
	Maxim $\text{tg } \delta$	Modulul de înmagazinare E' la -50°C	Modulul de înmagazinare E' la 150°C	Energia de activare a tranziției vitroase
Unități de măsură	°C	MPa	MPa	kJ/mol
PU prelucrat la 200°C	56,5	1150	20	77,95
PU prelucrat la 240°C	59,8	1120	20	78,80

Se poate observa din tabel că temperaturile de vitrifiere sunt puțin influențate de temperaturile de prelucrare ale poliuretanului în intervalul studiat. Ridicarea temperaturii de prelucrare duce la creșterea temperaturilor de vitrifiere.

Valorile modulului de înmagazinare, E' , măsurate la -50°C, sunt puțin influențate de temperatura de prelucrare. Ridicarea temperaturii de prelucrare duce la scăderea modulului de înmagazinare.

Valorile modulului de înmagazinare, măsurate la 150°C nu sunt influențate de temperaturile de prelucrare, având o valoare constantă de 20 MPa.

Energia de activare a tranziției vitroase, crește cu creșterea temperaturilor de prelucrare.

5.4.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a poliuretanului termoplastice de tip Desmopan KA 8377

Condițiile de testare pentru proba de PU granule:

- mediu inert de azot,
- încălzirea probei de la 20°C la 200°C cu 10 K/min,
- răcirea probei la -100°C cu 10 K/min, urmată de
- încălzirea probei de la -100°C la 400°C cu 5 K/min.

Condițiile de testare pentru probele de PU prelucrate la 200°C, 210°C, 220°C, 230°C și 240°C:

- mediu inert de azot,
- încălzirea probei de la 20°C la 200°C cu 10 K/min,
- răcirea probei la -100°C cu 10 K/min, urmată de
- încălzirea probei de la -100°C la 300°C cu 5 K/min.

Reprezentarea grafică a curbei DSC pentru proba de PU granule este prezentată în fig.5.25.

La prima încălzire a granulelor de PU, ce are loc până la 200°C, nu apare nici o modificare în diagrama DSC, pe când la a doua încălzire apare un prim pic endoterm ce poate fi atribuit temperaturii de curgere (207,4°C). La temperatura de 332,3°C apare un al doilea pic endoterm ce indică descompunerea materialului și el se poate suprapune peste intervalul de descompunere a materialului, ce se regăsește în diagrama TG din fig.5.22.

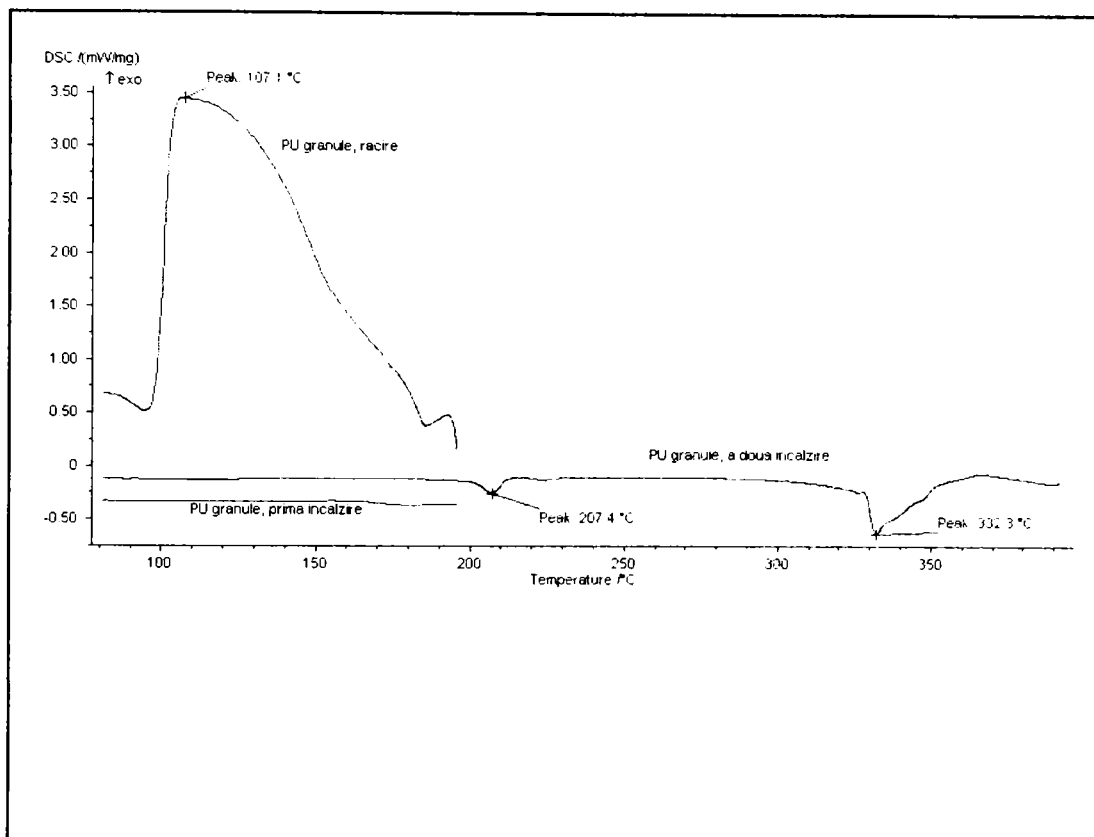


Fig.5.25 Diagrama DSC pentru proba de PU granule.

Intervalul de temperatură în care PU granule se descompun, așa cum rezultă el din diagrama DSC (fig.5.25), este cuprins între 285 - 365°C. Dacă se urmărește descompunerea aceleiași probe pe diagrama TG (fig.5.22) se poate observa că descompunerea probei se face în intervalul 200 - 500°C. Deci intervalul de descompunere înregistrat de diagrama DSC se încadrează perfect în intervalul de descompunere indicat de diagrama TG.

Solidificarea zonei amorfe este înregistrată printr-un pic exoterm la 107,1°C.

Pe nici una dintre diagramele DSC obținute pe probele de PU granule sau pe probele de PU prelucrate la diferite temperaturi, nu s-au sesizat inflexiuni corespunzătoare temperaturii de vitrifiere, deci în intervalul studiat polimerul se găsește în stare înalt elastică.

Centralizarea datelor obținute în urma analizării tuturor probelor de PU, este prezentată în tabelul 5.16.

Tabelul 5.16 Rezultate DSC pentru probele de PU.

Probe	Determinări	
	Temperatura de curgere la a doua încălzire	Solidificarea zonei amorfe
Unități de măsură	°C	°C
PU granule	207,4	107,1
PU prelucrat la 200°C	206,4	106,9
PU prelucrat la 210°C	206,6	
PU prelucrat la 220°C	204,4	111,7
PU prelucrat la 230°C	205,5	119,2
PU prelucrat la 240°C	205,5	105,6

Temperatura de curgere la a doua încălzire este influențată prea puțin de temperatura de prelucrare. La fel și solidificarea zonei amorfe este influențată neesențial de temperatura de prelucrare.

5.5 Polipropilena – Homopolymer Resin 100-GB06

5.5.1 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de injecție

5.5.1.1 Influența temperaturii reale de injecție asupra pic-ului de presiune la polipropilena de tip Homopolymer Resin 100-GB06

În urma injectării probelor de polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100-GB06, la diferite temperaturi, păstrând toți ceilalți parametri de injecție constanți de-a lungul unui ciclu, se sesizează apariția unei dependențe clare între temperatura reală de injecție și pic-ul de presiune (vezi tabelul 5.17 și fig.5.26).

Tabelul 5.17 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție în cazul injectării probelor de polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100-GB06.

Probe	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5
<i>Tri</i> (°C)	220	240	260	280	300
Pic de presiune (bari)	610	610	590	560	530

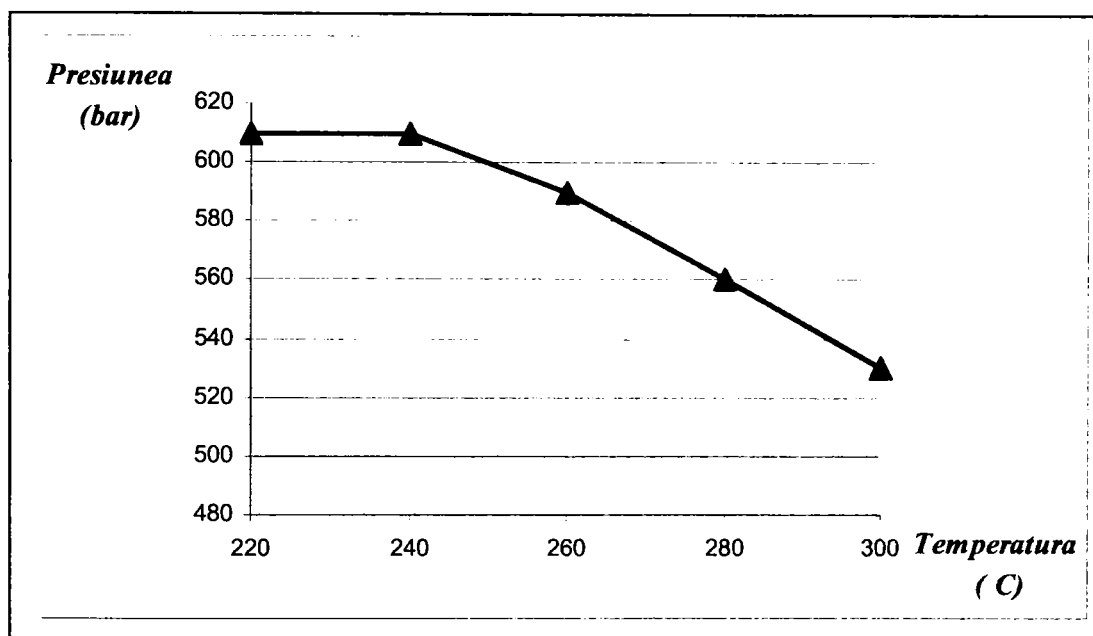


Fig.5.26 Dependența pic-ului de presiune de temperatura reală de injecție la polipropilena de tip Homopolymer Resin 100-GB06.

Odată cu creșterea temperaturii de injecție, pic-ul de presiune, respectiv presiunea maximă necesară compactizării materialului în amprentă, scade până la valoarea de 530 bari, corespunzătoare temperaturii de 300°C.

5.5.1.2 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100-GB06

Imaginile vizuale ale probelor injectate în intervalul de temperatură 220 - 300°C sunt prezentate în fig.5.27.

Piesa injectată la temperatura de 220°C este necorespunzătoare calitativ deoarece amprenta nu este umplută în totalitate.

Piesele injectate la temperaturi de 240°C și 260°C sunt corespunzătoare calitativ deoarece amprentele sunt umplute în totalitate, nu apar urme de curgere a topitului, bavuri sau degradări termice vizibile pe suprafața pieselor.

Piesa injectată la temperatura de 280°C nu mai corespunde calitativ datorită apariției bavurilor.

Piesa injectată la temperatura de 300°C nu corespunde calitativ deoarece pe suprafața ei apar urme de degradare termică a materialului iar pe margini apare bavura.

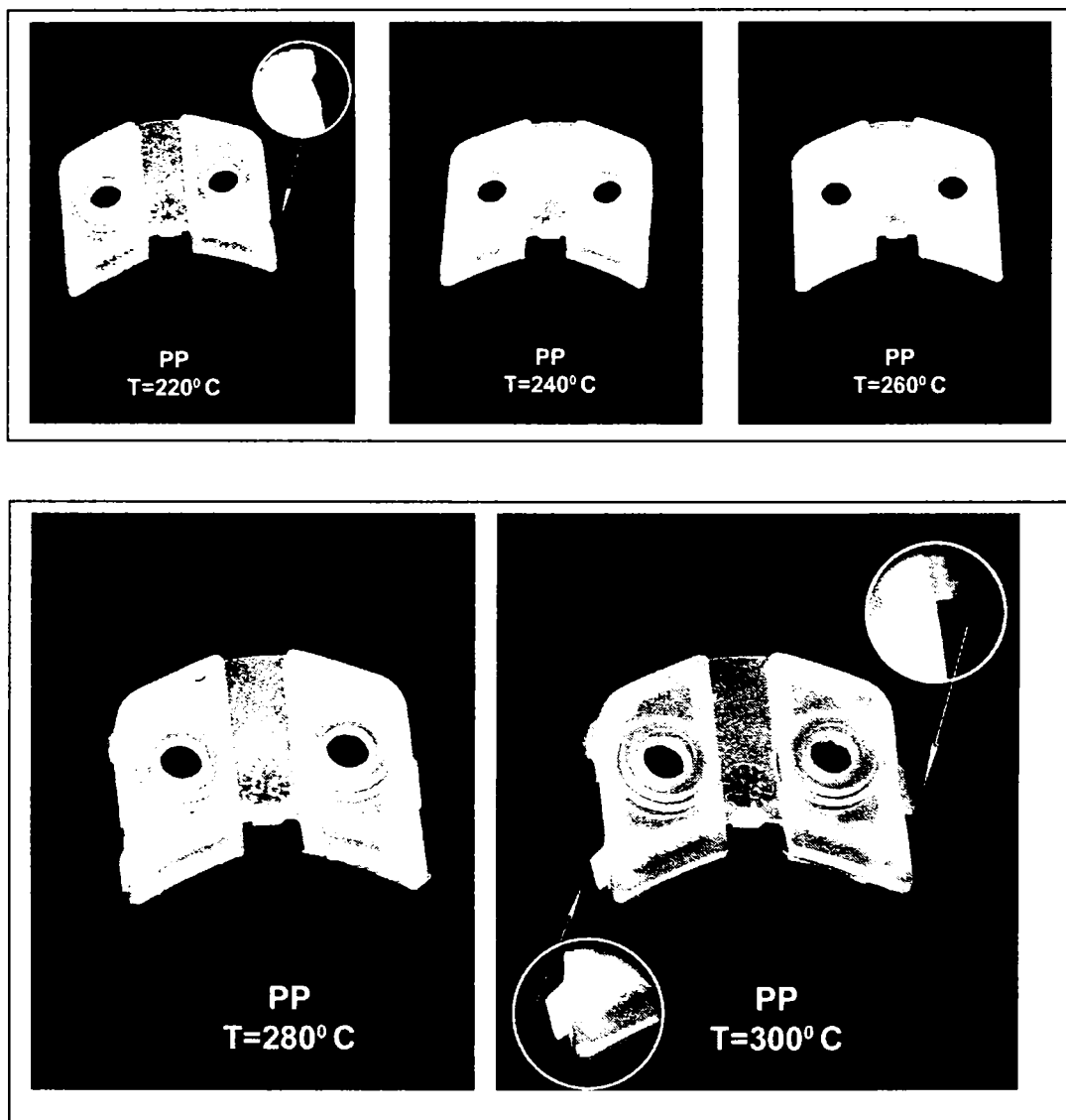


Fig.5.27 Influența temperaturii reale de injecție asupra calității pieselor injectate din polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100 GBO6.

În concluzie, intervalul optim de temperatură de injecție pentru polipropilena de tip Homopolymer Resin 100 GBO6 este situat între 240 - 260°C.

Pic-ul de presiune optim, corespunzător acestui interval de temperatură, este situat între 590 - 610 bari.

Din piesele injectate s-au prelevat eșantioanele pentru analizele termice.

5.5.2 Analize termice

5.5.2.1 Analiza termogravimetrică (TG) a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GB06

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea s-a efectuat în intervalul de temperatură 20 - 990°C, cu o
- viteză de încălzire de 5 K/min.

S-au analizat trei probe, respectiv PP granule, PP prelucrată la 220°C și PP prelucrată la 300°C. Pierderile de masă au fost analizate în trei intervale de temperatură:

- intervalul I, 20 - 300°C,
- intervalul II, 20 - 400°C și
- intervalul III, 20 - 500°C.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.18.

Tabelul 5.18 Rezultate TG la probele de polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100-GB06.

Probe	Determinări			
	Punct de inflexiune	Pierdere de masă în intervalul 20-300°C	Pierdere de masă în intervalul 20-400°C	Pierdere de masă în intervalul 20-500°C
Unități de măsură	°C	%	%	%
PP granule	431,4	0,19	7,57	99,63
PP prelucrată la 220°C	431,2	0,17	7,81	99,59
PP prelucrată la 300°C	431,9	0,20	8,29	99,63

Comparând datele obținute în tabelul de mai sus, se poate sesiza că punctul de inflexiune nu este influențat de temperatura de prelucrare. În intervalul de temperatură 220 - 300°C, interval în care au fost injectate probele, vâscozitatea topiturii de polipropilenă nu se modifică semnificativ încât să ducă la o degradare mecanică.

Comparând pierderile de masă, în cele trei intervale de temperatură analizate, se poate observa că ridicarea temperaturii de prelucrare nu influențează pierderile de masă decât într-o măsură nesemnificativă.

Dacă se face din nou o comparație între tehnopolimerii analizați (POM, PA 6.6, PC, PU și PP) se poate afirma că cea mai mică influență a temperaturii de prelucrare asupra punctelor de inflexiune și a pierderilor de masă se regăsește la PP.

În fig.5.28 este prezentată diagrama TG pentru proba de PP granule. Nu s-au reprezentat curbele obținute pentru cele trei probe analizate într-o singură figură, deoarece datorită valorilor apropiate, curbele se suprapun aproape perfect.

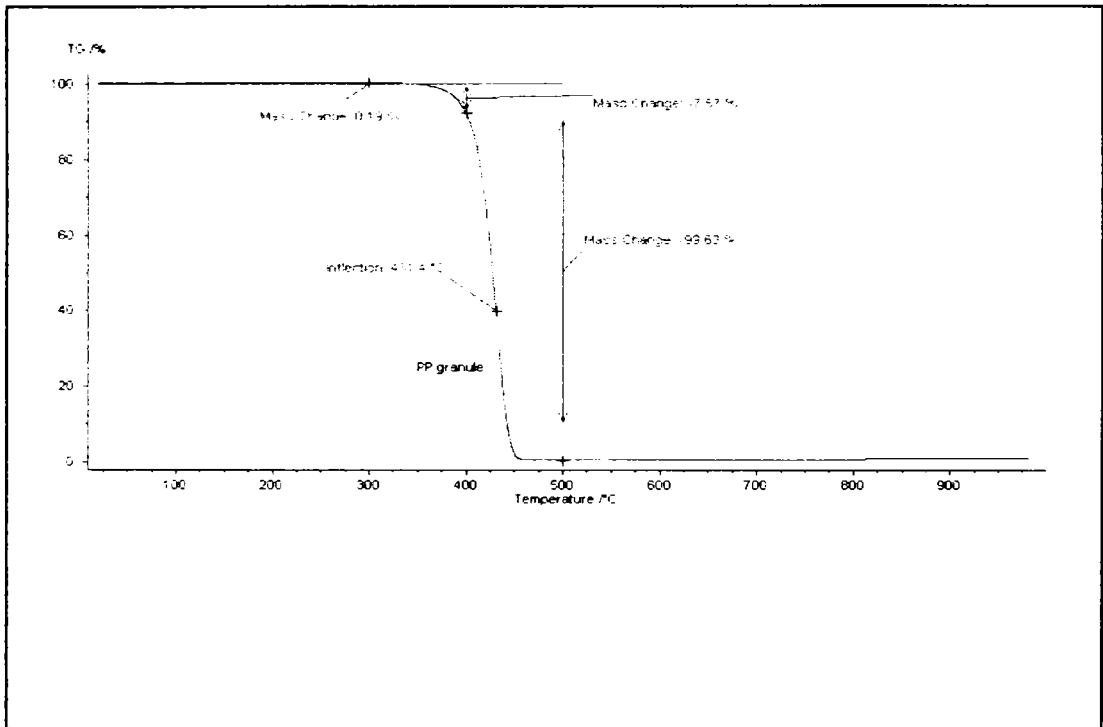


Fig.5.28 Diagrama TG pentru proba de PP granule.

Se poate observa din diagrama TG că ridicarea temperaturii duce la descompunerea materialului. Cu cât se ridică temperatura, descompunerea are loc mai repede. Descompunerea accentuată a probei de PP granule are loc în intervalul de temperatură cuprins între 370 - 450°C. La o temperatură mai mare de 500°C proba de PP granule este practic descompusă.

5.5.2.2 Analiza mecanică dinamică (DMA) a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100-GB06

Condiții de testare:

- atmosferă de aer,
- frecvențe de deformare: 0,5 Hz, 1,0 Hz, 2,0 Hz, 5 Hz și 10 Hz,
- viteză de încălzire de 1 K/min.

S-au analizat două probe, respectiv PP prelucrată la 220°C și PP prelucrată la 300°C.

Fig.5.29 redă diagrama DMA a probei de PP prelucrată la 300°C și reprezintă variația modulului de înmagazinare și a $\text{tg } \delta$ în funcție de temperatură și frecvență.

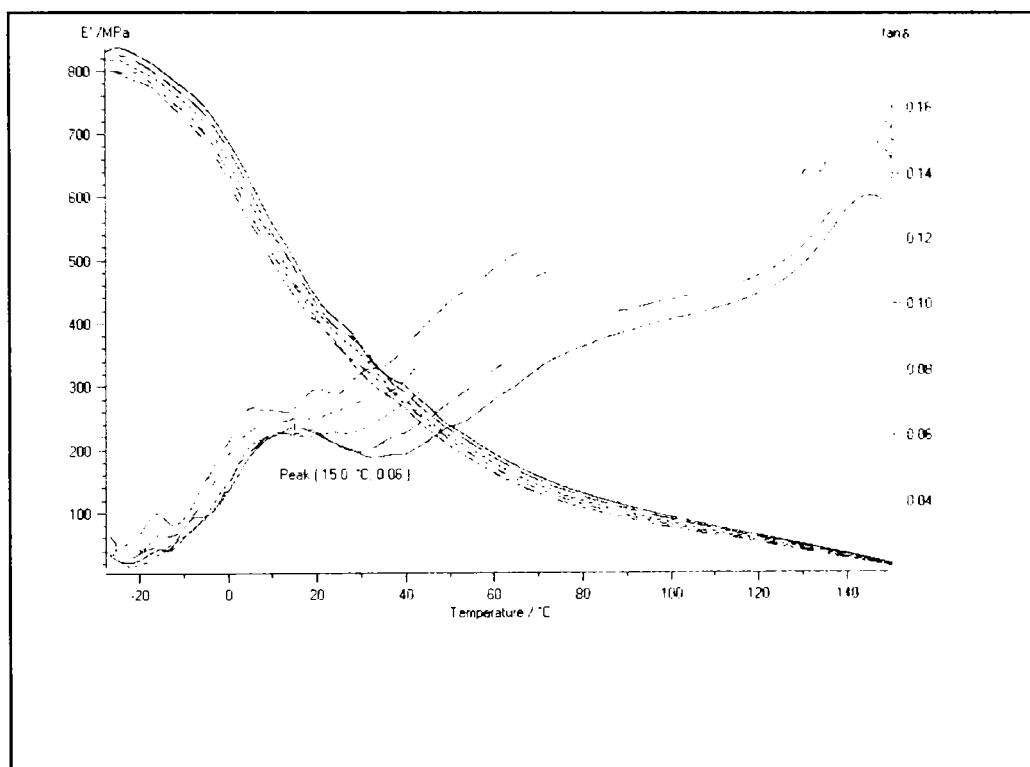


Fig.5.29 Diagrama DMA pentru proba de PP prelucrată la 300°C.

Din fig.5.29 se poate observa că mărirea temperaturii duce la micșorarea modului de înmagazinare (E'). La temperatura de -30°C proba de PP prelucrată la 300°C este solidă și rigidă având o valoare a modului de înmagazinare E' de 840 MPa, măsurată la o frecvență de 10 Hz. Odată cu ridicarea temperaturii modulul de înmagazinare al probei scade ajungându-se la o valoare de 40 MPa la temperatura de 150°C.

Dacă se analizează variația modului de înmagazinare E' în funcție de frecvență, se sesizează că creșterea frecvenței duce la creșterea modului de înmagazinare. La o frecvență de 0,5 Hz și la o temperatură de -30°C, proba de PP prelucrată la 300°C are un modul de înmagazinare $E' = 800$ MPa pe când la o valoare a frecvenței de 10 Hz și tot la -30°C, aceeași probă, are un modul de înmagazinare mai mare, respectiv $E' = 840$ MPa. Acest decalaj între valorile modulelor de înmagazinare în funcție de frecvențele solicitărilor se păstrează și la ridicarea temperaturii. Explicația acestui fenomen este dată de Kuleznev și Shershnev [33] și a fost descrisă în cazul polioximetilenului și a poliamidei 6.6.

Valoarea temperaturii de vitrifiere, determinate la o frecvență de 10 Hz, pentru PP prelucrată la 300°C este stabilită din maximul $\tan \delta$ și este de 15°C. Dacă sunt comparate curbele de variație ale $\tan \delta$ în funcție de frecvență se poate observa că creșterea frecvenței duce la creșterea temperaturii de vitrifiere [33].

Rezultatele obținute pentru probele de PP prelucrată la 220°C și PP prelucrată la 300°C, la o valoare a frecvenței de 10 Hz, sunt prezentate în tabelul 5.19.

Tabelul 5.19 Rezultate DMA la probele de PP de tip Homopolymer Resin 100-GBO6, prelucrate la 220°C și la 300°C.

Probe	Determinări		
	Maxim tg δ	Modulul de înmagazinare E' la -30°C	Modulul de înmagazinare E' la 150°C
Unități de măsură	°C	MPa	MPa
PP prelucrată la 220°C	13,5	940	40
PP prelucrată la 300°C	15	840	40

Se sesizează din datele tabelate că temperatura de vitrifiere este puțin influențată de temperatura de prelucrare, respectiv creșterea temperaturii de prelucrare duce la o ușoară creștere a temperaturii de vitrifiere.

Creșterea temperaturii de prelucrare duce la scăderea modulului de înmagazinare, înregistrat la -30°C. Modulul de înmagazinare înregistrat la 150°C nu este influențat de temperatura de prelucrare.

Faptul că polipropilena are în intervalul de temperatură cuprins între -30°C și 40°C valori ale modulului de înmagazinare de 300-850 MPa o face utilizabilă în fabricarea următoarelor articole sportive de performanță: pedale de bicicletă, tălpi la pantofii de atletism, mâner cărucior de golf, inserții de rigidizare a ghetelor de snowboard. Polipropilena nu se folosește la fabricarea articolele sportive de performanță ce sunt supuse la șocuri la temperaturi scăzute (clăpări, legături de schi, lopeți de zăpadă, legături de snowboard) datorită slabei rezistențe la șoc la aceste temperaturi.

5.5.2.3 Analiza calorimetrică diferențială dinamică (DSC) a polipropilenei de tip Homopolymer Resin 100 - GBO6

Condiții de testare:

- mediu inert de azot,
- încălzirea probei de la 20°C la 220°C cu 10 K/min,
- răcirea probei la -100°C cu 10 K/min, urmată de
- încălzirea probei de la -100°C la 400°C cu 5 K/min.

Condițiile de testare au fost păstrate aceleași pentru toate probele analizate.

Diagrama DSC pentru proba de PP granule este prezentată în fig.5.30.

Pe această diagramă DSC nu s-a înregistrat pic-ul corespunzător temperaturii de vitrifiere.

La prima încălzire, ce are loc în intervalul 20 - 220°C, se înregistrează apariția unui pic endoterm ce indică temperatura de topire a probei de PP granule, la o valoare de 168,1°C. Urmează răcirea probei în care se înregistrează la diferite temperaturi două pic-uri exoterme.

Primul pic exoterm înregistrat la temperatura de 189,9°C poate fi atribuit solidificării zonei amorfe din probă (polipropilena fiind un tehnopolimer semicristalin), iar al doilea pic exoterm înregistrat la temperatura de 110,4°C poate fi atribuit temperaturii de cristalizare.

La a doua încălzire se înregistrează doar un pic endoterm ce reprezintă temperatura de topire a probei, și are o valoare de 162,9°C.

Comparând temperaturile de topire obținute în urma primei încălziri cu cele obținute în urma celei de a doua încălziri se observă că temperatura de topire a probei scade după a doua încălzire.

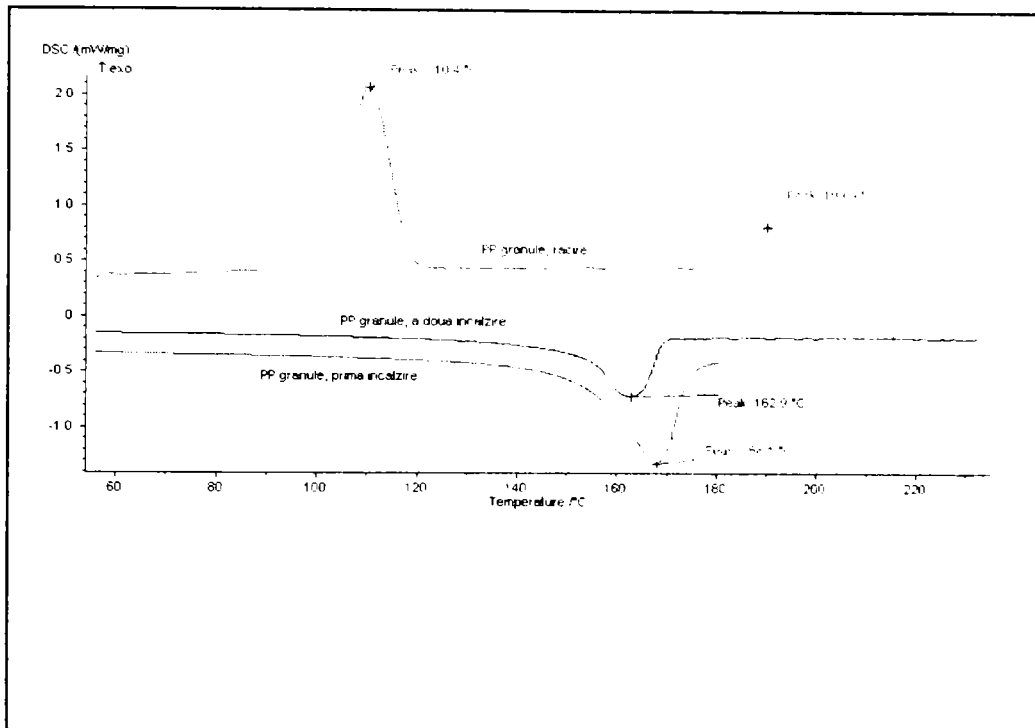


Fig.5.30 Diagrama DSC pentru proba de PP granule.

În diagrama DSC analizată nu se sesizează descompunerea probei (analiza s-a făcut în intervalul de temperatură 20 - 220 °C).

Centralizarea datelor obținute în urma analizării tuturor probelor este prezentată în tabelul 5.20.

Tabelul 5.20 Rezultate DSC pentru probele de PP granule și probele de PP prelucrate.

Probe	Determinări			
	Temperatura de topire la prima încălzire	Solidificarea zonei amorfe	Temperatura de cristalizare	Temperatura de topire la a doua încălzire
Unități de măsură	°C	°C	°C	°C
PP granule	168,1	189,9	110,4	162,9
PP prelucrată la 220 °C	165,2	191,1	112,4	162,2
PP prelucrată la 240 °C	167,1	187,8	111,0	162,2
PP prelucrată la 260 °C	165,4	184,4	109,5	163,5
PP prelucrată la 280 °C	165,7	187,2	108,9	163,1
PP prelucrată la 300 °C	166,0	188,2	108,6	163,6

Pe diagramele tuturor probelor, pentru faza de răcire, în jurul temperaturii de 190 °C apare un pic exoterm ce ar putea fi atribuit solidificării fazei amorfe. Continuând răcirea apare picul exoterm de cristalizare.

Creșterea temperaturii de prelucrare face ca picul exoterm atribuit temperaturii de cristalizare să se deplaseze spre valori mai mici.

Temperaturile de topire, în ambele cazuri (atât la prima încălzire cât și la a doua încălzire) nu se modifică esențial în urma creșterii temperaturilor de prelucrare.

Cap.6 Concluzii

1. Temperatura de prelucrare prin injecție influențează: aspectul calitativ al articolului sportiv de înaltă performanță, pic-ul de presiune din interiorul amprenteii, pierderile de masă ale materialului, elasticitatea (modulul de înmagazinare), temperatura de vitrifiere, temperatura de topire și temperatura de curgere a polimerului.

2. Descoperirea unui interval de temperatură de prelucrare, mai îngust, care să nu afecteze proprietățile fizice și mecanice ale articolelor sportive de înaltă performanță în intervalul de temperatură în care ele sunt utilizate, duce la reducerea timpului de reglaj a mașinii de injecție, la obținerea de produse de calitate, la eliminarea rebuturilor – respectiv la o economie de timp și de bani (costuri mult reduse).

3. Aspectul calitativ al articolelor sportive de înaltă performanță injectate din POM, PA 6.6, PC, PU și PP este influențat de temperatura de prelucrare. Un articol sportiv cu un aspect calitativ necorespunzător este declarat rebut și el nu poate fi vândut. Rebuturile, în procesul de injecție, apar la temperaturi de prelucrare scăzute și ridicate, sub diferite forme, denumite defecte. În cazul în care polimerul este injectat la temperaturi scăzute, piesa injectată poate să apară cu lipsuri (incompletă) sau cu urme de curgere a topiturii vizibile atât pe suprafața piesei cât și în interiorul ei. În cazul în care polimerul este injectat la temperaturi ridicate defectele pieselor injectate se prezintă sub formă de bavuri sau sub forma unor arsuri ce apar pe suprafața produsului. În ambele cazuri apar rebuturi, care pentru a fi reintroduse într-un nou ciclu de prelucrare prin injecție necesită operațiuni de prelucrare ulterioare (măcinare, uscare, regranulare și reinjectare), ceea ce înseamnă dotări tehnologice suplimentare, energie electrică cheltuită în plus, manoperă, în concluzie, timp și bani. Reintroducerea polimerului regranulat într-un nou ciclu de injecție influențează într-un mod negativ proprietățile fizico-mecanice ale articolului sportiv. Descoperirea intervalului de temperatură optim în care se poate face injectarea, fără să apară rebuturi, duce la obținerea de articole sportive de înaltă performanță cu un bun aspect calitativ, și la o economie importantă din punct de vedere financiar.

4. Pic-ul de presiune reprezintă presiunea maximă necesară compactizării topiturii în amprentă și este influențat de temperatura de prelucrare. Creșterea temperaturii de prelucrare duce la scăderea pic-ului de presiune la toți tehnopolimerii analizați.

În urma injectării tehnopolimerilor PA 6.6, PC, PU și PP s-a observat că aspectul calitativ bun al articolelor sportive de înaltă performanță a fost obținut într-un anumit interval de temperatură, corespunzător unui interval al pic-ului de presiune. Astfel s-a desemnat pentru fiecare dintre tehnopolimerii de mai sus, intervalul optim al pic-ului de presiune. Se desprinde concluzia că nu este nevoie de o presiune maximă în amprentă pentru ca o piesă să corespundă calitativ. Și la valori mai mici ale pic-ului de presiune piesa injectată este corespunzătoare calitativ. Pic-ul de presiune este dependent și de presiunea exterioară dată de mașina de injecție. Pentru obținerea unor valori mai mici ale pic-ului de presiune, valori la care piesele injectate corespund din punct de vedere calitativ, este nevoie de o presiune

exterioră mai redusă ceea ce duce la importante avantaje: scade uzura matriței, a mașinii, a sistemului hidraulic și duce la importante economii financiare.

În cazul injectării probelor de POM (caracterizate printr-un ICT mic și o vâscozitate mare) nu s-a reușit determinarea intervalului optim al pic-ului de presiune deoarece amprenta din matriță nu a fost umplută în totalitate în intervalul de temperatură studiat. Se impunea utilizarea unei alte mașini de injecție, mai puternice, capabile să dezvolte presiuni exterioare mai mari care să ducă la umplerea completă a amprente din matriță, sau la utilizarea unei alte matrițe.

5. Pierderile de masă apar în urma degradării polimerului în momentul injectării lui și sunt dependente de temperatura de prelucrare. Degradarea duce la modificări structurale ale polimerului, respectiv la modificarea proprietăților fizice și mecanice. Cu cât degradarea materialului este mai mică, respectiv cu cât pierderile de masă sunt mai mici cu atât proprietățile articolelor sportive de performanță sunt mai puțin influențate.

În cazul injectării articolelor sportive de înaltă performanță din POM și PC cele mai mari pierderi de masă apar la probele prelucrate la cele mai mici temperaturi. Din acest motiv se va evita injectarea POM la 180°C și a PC la 280°C .

În cazul pieselor injectate din PA 6.6 cele mai mari pierderi de masă apar la cea mai scăzută temperatură de prelucrare (270°C) și la cea mai înaltă temperatură de prelucrare (345°C). Din același motiv, ca la polimerii anteriori, se vor evita aceste temperaturi de prelucrare.

În cazul injectării probelor din PU și PP pierderile de masă sunt prea puțin influențate de temperaturile de prelucrare, respectiv proprietățile fizice și mecanice ale articolelor sportive de înaltă performanță sunt influențate nesemnificativ de temperaturile de prelucrare.

6. Prin valoarea modulului de înmagazinare este caracterizată rigiditatea sau elasticitatea unui material. Fiecare articol sportiv de înaltă performanță trebuie să prezinte o anumită rigiditate sau o anumită elasticitate în intervalul de temperatură în care el este utilizat. Creșterea temperaturilor de prelucrare în cazul injectării articolelor sportive din PC, PU și PP duce la mici scăderi ale valorilor modulelor de înmagazinare iar în cazul POM la mici creșteri ale modulului de înmagazinare. Aceste mici scăderi sau creșteri ale valorilor modulelor de înmagazinare, în cazul celor patru tehnopolimeri enumerați, afectează nesemnificativ rigiditatea sau elasticitatea articolelor sportive de înaltă performanță în intervalul de temperatură în care ele sunt utilizate. În cazul PA 6.6 creșterea temperaturii de prelucrare nu influențează modulul de înmagazinare și temperatura de vitrifiere. Temperatura de prelucrare nu influențează temperatura de vitrifiere nici în cazul polimerilor PP și PC. În cazul POM și a PU creșterea temperaturii de prelucrare duce la o ușoară creștere a temperaturii de vitrifiere, creștere ce nu afectează proprietățile articolelor sportive de înaltă performanță.

În schimb, creșterea temperaturii din mediul în care sunt exploatate articolele sportive de performanță, duce la scăderea valorilor modulelor de înmagazinare, respectiv la scăderea rigidității și la creșterea elasticității. Din acest motiv, unii polimeri sunt folosiți în realizarea unor produse sportive de înaltă performanță (patine de gheață, clăpări de schi, bocanci de munte, colțari, lanterne frontale, legături de schi) caracterizate prin duritate și rigiditate la temperaturi scăzute (PU, PA 6.6, PC, POM), alți polimeri sunt regăsiți în articole sportive (patine de viteză pe roțile, roți de biciclete BMX) ce prezintă o bună duritate și rigiditate la temperaturi normale (PP, PA 6.6) iar alți polimeri îi regăsim în articole sportive de înaltă

performanță (ochelari de soare, suport de susținere a mingii de golf, componente ale vitezometrelor în ciclism) ce trebuie să prezinte atât rigiditate cât și elasticitate într-un interval larg de temperatură (PC).

7. În cazul probelor injectate din POM, PA 6.6 și PP, temperatura de topire este influențată nesemnificativ de temperatura de prelucrare, respectiv proprietățile fizice și mecanice ale articolelor sportive de înaltă performanță nu sunt influențate de temperaturile de prelucrare. În cazul injectării PC temperatura de vitrifiere nu este influențată de temperatura de prelucrare iar în cazul injectării PU temperatura de curgere este influențată nesemnificativ de temperatura de prelucrare.

8. Studiul experimental demonstrează posibilitatea îngustării intervalului termic la care se poate face injecția fără să fie afectate proprietățile de bază ale polimerilor.

Cap.7. Concluzii generale

1. S-au studiat polimeri reprezentativi pentru articole sportive de înaltă performanță din clase de polimeri cu polarități și grade de cristalinitate diferite și anume:

- Polioximetilen de tip Tenac 2013A
- Poliamidă 6.6 de tip TECHNYL A 221
- Policarbonat de tip Xantar 18 UR
- Poliuretan termoplastice de tip Desmopan KA 8377
- Polipropilenă de tip Homopolymer Resin 100 GBO6

2. S-au urmărit modificările aparute în polimeri ca urmare a condițiilor de prelucrare prin injecție.

3. Pentru măsurarea temperaturii reale de injecție (*Tri*), parametru fundamental pentru proces, s-a conceput și realizat un dispozitiv original constând dintr-o sondă amplasată pe duză, în mijlocul jetului de topitură.

4. S-au injectat repere din același polimer la o gamă largă de temperatură.

5. Modificările produse ca urmare a variației temperaturii de lucru s-au urmărit prin analize termice TG, DMA și DSC.

6. Dispozitivul experimental și metodele de investigare au permis determinări pe un mare număr de probe a următoarelor mărimi în funcție de temperatura de injecție:

- pic-ul de presiune sau presiunea maximă necesară compactizării topiturii în amprentă;
- pierderile de masă și viteza maximă de degradare a polimerilor;
- temperaturile de tranziție termică (temperatura de vitrifiere, temperatura de cristalizare, temperatura de topire și temperatura de curgere);
- modulul de înmagazinare, ca măsură a elasticității probei și
- energia de activare a procesului de vitrifiere.

7. Între toate aceste mărimi, condițiile de injecție și structura polimerilor s-au făcut corelării cu cerințele impuse polimerilor utilizabili în articole sportive de înaltă performanță, aspecte nemenționate în literatura de specialitate.

8. Datele obținute în variația pic-ului de presiune cu temperatura de injecție reflectă clar influența cristalinității și polarității polimerului asupra vâscozității topiturii din cilindru de injecție. Rezultatele obținute permit o apreciere asupra consumului de energie, pentru obținerea de articole fără defectuni.

9. Datele analizei termogravimetrice au permis aprecieri calitative și asupra coexistenței degradărilor mecanice și termice în cilindrul mașinii de injecție, funcție de structura polimerilor, care condiționează vâscozitatea topiturilor și variația acesteia cu temperatura.

De exemplu în cazul POM, cu grad redus de cristalinitate și polaritate degradarea mecanică predomină până la cca. 210°C, peste această valoare degradarea termică este mai mare.

Pentru PA 6.6, cu grad înalt de cristalinitate și polaritate, și ca urmare cu punct net de topire și vâscozitate redusă a topiturii, degradarea termică este predominantă.

10. Din datele DMA, referitoare la modulul de înmagazinare (măsură a elasticității) funcție de temperatură și frecvență s-au obținut informații valoroase privind corelarea structură-performanță a polimerilor utilizabili în articole sportive.

De exemplu, faptul că POM are valori mari ale modulului de înmagazinare la temperaturi scăzute (900 MPa la -50°C), îl fac utilizabil în articole sportive de performanță, exploatate la temperaturi scăzute.

În cazul PC valorile ridicate ale modulului de înmagazinare și la temperaturi ridicate (cca. 550 MPa la 130°C) îl fac adecvat pentru articole ce necesită impetuos păstrarea rigidității atât la temperaturi scăzute, cât și la temperaturi ridicate.

11. Din datele DMA, referitoare la tgδ s-au putut determina valorile temperaturilor de vitrifiere și ale energiei de activare pentru tranzițiile vitroase precum și variațiile acestora funcție de temperaturile de prelucrare.

Aceste caracteristici variază nesemnificativ cu temperaturile de injecție, pentru toți polimerii studiați. Ca urmare, stabilitatea dimensională a obiectelor injectate nu este afectată sensibil.

Bibliografie

- [1] Trotignon, J., P., Verdu, J., Dobracginsky, A., Piperaud, M., *Matieres Plastiques. Structures-proprietes, Mise en oeuvre, Normalisation*, Editions Nathan, Paris, 1996, p.53-130.
- [2] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, Performance products for fun and freedom*, 04, 2003, prin <http://www.plastics.dupont.com/plastics/pdflit/europe/markets/L12933.pdf>.
- [3] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, Delrin, acetal resin, Application Extension*, 12, 2001, prin <http://www.plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?common=2,477,478>.
- [4] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, Delrin, acetal resin, Application Profile, Sports&Recreation*, 1991-2003, prin <http://www.plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?common=2,477,478>.
- [5] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, From Concept to Commercialization*, 11, 2003, prin http://www.plastics.dupont.com/plastics/pdflit/europe/markets/ctoc_e.pdf.
- [6] Bayer, *Wheels for inline skates*, 2002, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/24F445D6D3DE7A58C1256F69002E0731.
- [7] Bayer, *Spectacle "lenses" in Makrolon® with a polarizing effect / ... glare-free at last*, 2006, prin <https://plastics.bayer.com/plastics/emea/en/cases/products/article.jsp?docId=1172>
- [8] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, DuPont Engineering Polymers for Sporting Goods*, 04, 2003, prin <http://www.plastics.dupont.com/plastics/pdflit/europe/markets/ap81069.pdf>.
- [9] Ziegmann, G., Hintermann, M., *Faserverbund - Mountain-bike*, Kunststoffe, 2, 1999, p.95.
- [10] Beyer, M., Lohmar, J., *Schon und robust*, Kunststoffe, 1, 2000, p.98.
- [11] Zimmermann, D., *Heiss auf dem Eis*, Kunststoffe, 1, 1997, p.79.
- [12] ***, BASF, *Ultradur, Poly(butylenes terephthalate) (PBT)*, BASF Plastics key to your success, BASF The Chemical Company, 09, 2004, p.11.
- [13] Teloken, B., Keil, U., *Filigran, leicht, bruchsticher*, Kunststoffe, 4, 2002, p.89.
- [14] Bayer, *A high-tech soccer ball*, 2002, prin http://www.bayer-sport.com/index.cfm?PAGE_ID=2900.
- [15] Bayer, *Bayflex® Active classic*, 2004, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/B91B755C77A76FB2C1256F6A0025B333.
- [16] Bayer, *Bayflex® Active light & soft*, 2005, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/9113E33A3187A48DC1256F6A0025B334.
- [17] Bayer, *Golf tee in Makrolon® 2405 - Tee-off*, 2006, prin <http://plastics.bayer.com/plastics/emea/en/cases/markets/article.jsp?docId=1242>.
- [18] Bayer, *Plain sailing with polyurethane mini-boat*, 2000, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/2674DD3B064AB767C1256F6A0025B352.
- [19] Bayer, *Surfboard*, 2001, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/FCC1182B6CE047B4C1256F690049A1B6.

- [20] Bayer, *InnovationWorks With TPU By Bayer Polymers TPU Team*, Volume 1, Issue 1 - Friday, May 14, 2004, prin <http://www.bayermaterialscliencafta.com/newsletters/index.cfm?mode=detail&id=84A40063-FA41-8DFD-F6F9A0>.
- [21] Bayer, *Helmet visors in Makrolon® LQ 3187 - Focus on helmet visors*, 2006, prin <https://plastics.bayer.com/plastics/emea/en/cases/products/article.jsp?docId=1233>
- [22] Salm, W., *Nur Fliegen ist Schoner, TPU in neuen Kombinationen fur Sport und Spiel*, *Kunststoffe*, 7, 1999, p.118.
- [23] **Mărieș, Gh., R., E.**, Manovicu, V., Manovicu, I., *Considerații privind utilizarea PU în articole sportive de performanță*, *Analele Universității din Oradea, Fascicula Arte Vizuale*, vol.2, Editura Universității din Oradea, 2005, p.125-133.
- [24] Bayer, *For extreme conditions*, 2000, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/421667CE0B8770E4C1256F690049A1B5.
- [25] Bayer, *Snow scooter made of Bayflex® solid*, 2005, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/1B0526B9F1B147A5C1256F6A0025B35F.
- [26] Bayer, *Snowshoes made of Bayflex® solid*, 2005, prin http://www.pu.bayer.de/db/pu/pu_cms_internet.nsf/id/F9203F3182B01AEBC1256F6A0025B35E.
- [27] Scholl, A., Piroddi, A., *Sicher und Gerauscdampfend*, *Kunststoffe*, 4, 1998, p.556.
- [28] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, Delrin, acetal resin, Product guide and properties*, 04, 2003, prin <http://www.plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?common=2,477,478>.
- [29] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, Delrin, acetal resin, Design Information*, 02, 2003, prin <http://www.plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?common=2,477,478>.
- [30] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, Delrin, acetal resin, Desig whith Delrin*, 2003, prin <http://www.plastics.dupont.com/NASApp/myplastics/Mediator?common=2,477,478>.
- [31] ***, BASF, *Ultraform, Polyoxymethylene (POM)*, BASF Plastics key to your success, BASF The Chemical Company, 09, 2004, p.10-17.
- [32] Bandur, G., N., *Elemente de știința elastomerilor*, Editura Politehnică, Timișoara, 2004, p.13-44.
- [33] Kuleznev, V., N., Shershnev, V., A., *The Chemistry and Physics of Polymers*, Mir Publishers, Moscow, 1990, p.146-151.
- [34] Eisele, U., *Introduction to Polymer Physics*, Springer Verlag, Heidelberg, 1990, p.5-34.
- [35] Crawford, R., J., *Plastics Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1983, p.35-105.
- [36] Tudose, R., Z., Volintiru, T., Asandrei, N., Lungu, M., Merica, E., Ivan, G., *Reologia compușilor macromoleculari, vol. II*, Editura Tehnică, București, 1983, p.99-103.
- [37] Manovicu, V., **Mărieș, Gh., R., E.**, *Materiale compozite cu matrice organică*, Editura Universității Oradea, Oradea, 2005, p.135 -141.
- [38] Jacksch, E., Chetaru, D., Manca, Gh., *Materiale plastice poliamidice*, Editura Tehnică, București, 1988.
- [39] Manovicu, I., *Chimia compușilor macromoleculari*, Institutul Politehnic "Traian Vuia", Timișoara, 1979, p.73-75.
- [40] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, DuPont Minlon and Zytel, nylon resins, Design Information-Module II*, 05, 2001, prin <http://www.plastics.dupont.com/plastics/pdflit/europe/zytel/ZYTDGe.pdf>.

- [41] ***, BASF, *Ultramid/Capron, Polyamide (PA)*, BASF Plastics key to your success, BASF The Chemical Company, 09, 2004, p. 10-28.
- [42] ***, BASF, *Ultramid, Polyamide (PA)*, BASF Plastics key to your success, BASF The Chemical Company, 09, 2004, p.4-17.
- [43] Steve Gerbig, DSM Engineering Plastics, *Relative Dimensional Change of Various Polyamide Products Due to Moisture Absorption*, 2000, prin [http://www.ides.com/articles/polyamide moisture absorption.asp](http://www.ides.com/articles/polyamide_moisture_absorption.asp).
- [44] Dehn, A., Maier, M., *Progressives versagen*, Kunststoffe, 6, 1999, p.96.
- [45] DuPont De Nemours, *Product & Market Literature, DuPont Engineering Polymers, General Design Principles-Module I*, 03, 2002, prin <http://www.plastics.dupont.com/plastics/pdflit/europe/markets/L12565e.pdf>.
- [46] Pichon, J., F., *Injection des matieres plastiques*, Dunod, Paris, 2001, p.35.
- [47] ***, Bayer, *Makrolon the high-tech material*, Bayer Material Science, Product Range-Typical Values, 01, 2005, p.6-15.
- [48] DSM, *Polycarbonate-DSM Engineering Plastics*, 2004, prin <http://depmdac.dsm.com./dsm/matdb/matdb.php>.
- [49] Manovicu, V., *Bazele tehnologiei monomerilor și polimerilor*, Institutul Politehnic "Traian Vuia", Timișoara, 1981, p.305-321.
- [50] ***, BASF, *Elastollan Material Properties*, Elastogran BASF Group, 02, 1990, p.9.
- [51] Pinto, U., A., Visconte, L., L., Y., Nunes, R., C., R., *Mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminium trihydrate*, European Polymer Journal 37 (9): 1935-1937, 09, 2001.
- [52] Brenner, E., *Polypropylene an Alternative ?*, Kunststoffe, 4, 2000, p.35.
- [53] Guichard, A., *RocTool, l'induction pour chaussure de sport*, Plastiques & Caoutchoucs Magazine, Nr.831, 05, 2005, p.12.
- [54] Bedia, E., L., Astrini, N., Sudarisman, A., Sumera, F., Kashiro, Y., *Characterization of polypropylene and ethylene-propylene copolymer blends for industrial applications*, Journal of Applied Polymer Science, 78 (6): 1200-1208, Nov 7, 2000.
- [55] Qiu, J., H., Kawagoe, M., Mizuno, W., Morita, M., Kumazawa, T., Takahashi, Y., *Combined effects of rolling and blending with liquid crystalline polyester on the fatigue properties of polypropylene under high rolling ratio*, Kobunshi Ronbunshu 58 (9): 427-434, 2001.
- [56] Jarvela, P., A., Enqvist, J., Tervala, O., *Mechanical strength and thermal stability of magnesium silicate filled polypropylenes*, Composite interfaces 8 (3-4): 189-206, 2001.
- [57] Bastian, M., Kolupaev, V., Ujma, A., Kapfer, K., Mack, F., *Serious Alternative*, Kunststoffe, 2, 2002, p.6.
- [58] Kratze, K., Lellinger, D., Moneke, M., Bastian, M., Alig, I., Floudas, G., *Verbesserte Spritzgiess Simulation*, Kunststoffe, 11, 2001, p.62.
- [59] Seres, I., *Materiale termoplastice pentru injectare. Tehnologie. Încercări*, Editura Imprimeriei de Vest, Oradea, 2002, p.14.
- [60] Tanovic, B., Dunning, D., *Deformation of Polymers*, Material Science, University of North London, 08, 2000.
- [61] G`Sell, G., Dahoun, A., Favier, V., Hiver, J., M., Philippe, M., J., Canova, G., R., *Microstructure Transformation and Stress - Strain Behavior of Isotactic Polypropylene Under Large Plastic Deformation*, Polymer Engineering and Science, 10, 1997, Vol.37, Nr.10, p.1702-1711.
- [62] Saraf, R., F., Porter, R., S., *The Mechanics of Equibiaxial Hydrostatic Deformation in Solid State: Isptactic Polypropylene*, Journal of Rheology, 01, 1987, Vol.31, Nr.1, p.59-94.

- [63] **Mărieș, Gh., R., E.**, George, A., Manovicu, I., *Considerații privind utilizarea tehnopolimerilor în articolele sportive de înaltă performanță*, Analele Universității din Oradea, Fascicula Arte Vizuale, vol.3, Editura Universității din Oradea, 2006, p.187-201.
- [64] Hess, W., M., Klamp, W., K., *Rubber Chem. Technol.* 556, 1983, p.390.
- [65] Sestak, J., Berggren, G., *Thermochimica Acta*, 3, 1971, p.495.
- [66] Knappe, St., Mayo, C., *Thermische Analyse*, Kunststoffe, 12, 1995, p.2066.
- [67] Utschick, H., Nitschke, P., *Thermische Analyse - Neue Techniken-neue Anwendungen*, Kunststoffe, 11, 1998, p.2063.
- [68] Frick, A., *Qualitätssicherung mittels Thermoanalyse*, Kunststoffe, 08, 2001, p.149
- [69] Perez Maqueda, L., A., Criado, J., M., Gotor, F., J., Malek, J., *J. Phys. Chem.*, 106, 2002, p.2862.
- [70] Gorbachev, V., M., *J. Thermal Anal.*, 18, 1980, p.193.
- [71] Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim, Sang-Wook Kim, *Thermochimica Acta* 37, 2001, p.45-51.
- [72] Asahi Chemicals, *Tenac 2013A, Asahi Kasei Corporation - Acetal (POM) Homopolymer*, 11, 2005, prin (www.ides.com)
- [73] Asahi Chemicals, *Specific Material*, 11, 2005, prin (<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=PLAA13>)
- [74] Rhodia, *TECHNYL A 221 (Dry)*, Rhodia Engineering Plastics SA - Polyamide 6.6, 11, 2005, prin (www.ides.com.)
- [75] DSM, *Xantar 18 UR*, DSM Engineering Plastics - Polycarbonate, 11, 2005, prin (www.ides.com)
- [76] Bayer, *Desmopan KA 8377*, Bayer AG - Thermoplastic Polyurethane Elastomer, 11, 2005, prin (www.ides.com)
- [77] Bayer, *The Grade Serries*, Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany, 11, 2005, prin (<http://tpe-u.de/tpu/emea/en/products/types/datasheet.jsp?ref=8gid=91658pid>)
- [78] ***, Innovene, *Product Information, Homopolymer Resin: 100-GBO6*, Material Safety Data Sheets for Innovene`s polypropylene grades, Innovene, 08, 2005, p.1-2.
- [79] Urbanek, O., Neumann, P., Schonberger, H., *ENGEL, Machine a injecter, Manuel d`instructions, Version:G/11/10/116/3*, Cartea tehnica a masinii de injectie ENGEL, Versiune:G/11/10/116/3, Schwertberg, Austria, 2001, p.4-6.
- [80] Tudose, R., Z., *Procese și utilaje în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari*, Editura Tehnică, București, 1976, p.522-524.
- [81] **Mărieș, Gh., R., E.**, *Elemente de știința prelucrării termoplastelor*, Editura Universității din Oradea, Oradea, 2004, p.68-69.
- [82] ***, Bayer, *Thermoplastes techniques de Bayer, Parametres de mise en oeuvre a l`usage du transformateur*, Division Matiers plastiques, 04, 2001, p.24-26.
- [83] **Mărieș, Gh., R., E.**, *Tehnologii de specialitate. Tehnologii de prelucrare a maselor plastice*, Editura Universității din Oradea, 2004, p.46-47.
- [84] **Mărieș, Gh., R., E.**, Manovicu, I., Bandur, G., Rusu, G., Pode, V., *Influența presiunii și a temperaturii asupra procesului de injecție a materialelor termoplastice utilizate pentru articole sportive de performanță*, Mat. Plast. (In press).
- [85] **Mărieș, Gh., R., E.**, Manovicu, I., Bandur, G., Rusu, G., Pode, V., *Studiul unor caracteristici fizico-mecanice ale PC, utilizat în articole sportive de performanță, prin metode termice*, Mat. Plast. (In press).