

**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA „TIMIȘOARA**

**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ**

**ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**ing. NADAY PETER**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

24-112  
121

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC**

**Prof. dr.ing. IONEL MANOVICIU**

**1999**

**STUDIU PRIVIND RECUPERAREA  
ELASTOMERILOR POLIURETANICI  
MICROCELULARI**

## CUPRINS

Nr.	Conținut	Pagina
1.	Introducere	1
1.1	Aspecte privind dezvoltarea producției de poliuretani pe plan mondial	1
1.2	Dezvoltarea industriei de recuperare a materialelor plastice	4
	Scopul tezei de doctorat	6
	<b>PARTEA I-A ASPECTE GENERALE PRIVIND POLIURETANII ȘI RECUPERAREA ELASTOMERILOR POLIURETANICI MICROCELULARI</b>	
2.	Aspecte generale privind polimerii poliuretanici	7
2.1	Introducere în chimismul reacției de obținere a poliuretanilor	7
2.2	Structura moleculară a poliuretanilor	12
2.3	Structura supramoleculară (morfologică )	16
2.4	Degradarea poliuretanilor	20
3.	Problematika procesului de recuperare a elastomerilor poliuretanici microcelulari	24
3.1	Problematika proceselor de recuperare a poliuretanilor	24
3.2	Probleme ce apar la recuperarea elastomerilor poliuretanici microcelulari în funcție de structura lor chimică și de macrostructura lor	25
3.3	Procedee utilizate pentru recuperarea elastomerilor poliuretanici microcelulari	26
3.4	Concluzii	27
	<b>PARTEA A II -A STUDIUL EXPERIMENTAL PRIVIND RECUPERAREA ELASTOMERILOR POLIURETANICI MICROCELULARI</b>	<b>28</b>
4.	Justificarea procedeelelor de recuperare	28
4.1.	Procedeul tehnologic de recuperare prin compoundare	29
4.2	Procedeul tehnologic prin presarea elastomerilor poliuretanici microcelulari	35
5.	Materiale utilizate	36
5.1	Justificarea materialelor alese	36
5.2	Tipurile de elastomeri poliuretanici microcelulari utilizați	38
5.3	Polimerii utilizați pentru compoundare	41
5.4	Compatibilizatorii utilizați	45
6.	Recuperarea elastomerilor poliuretanici microcelulari prin metoda compoundării lor cu polimeri termoplastici	46
6.1.	Fazele procesului tehnologic	46
6.1.1	Vălțuirea	46
6.1.2.	Măcinarea fină	51
6.1.3.	Compoundarea	56
6.1.3.1	Compoundarea prin extrudare cu 2 melci	60
6.1.3.2	Compoundarea în extruder cu un singur melc	65
6.1.3.3	Compoundarea pe valț	65
6.1.3.4	Compoundarea în malaxor	66
6.1.4	Concluzii	72

7.	Procesul de recuperare a elastomerilor poliuretatici microcelulari prin presare	73
7.1	Presare elastomerilor poliuretatici microcelulari	73
7.2	Concluzii	74
8.	Studiul proprietăților fizice și mecanice ale compoundurilor ce conțin elastomeri poliuretatici microcelulari recuperați	75
8.1	Scopul determinărilor	75
8.2	Determinări reologice	76
8.2.1.1	Determinări privind indicele de curgere al topiturii	77
8.2.1.2	Concluzii privind cercetările de i.c.t.	90
8.2.2	Determinări reologice cinematice	91
8.2.3.	Determinări reologice pe granule	97
8.2.4	Concluzii	100
8.3.	Determinări termice	101
8.3.1.	Determinări de calorimetrie diferențială	101
8.3.2.1	Determinări privind proprietățile dinamic-mecanice	119
8.3.2.2	Concluzii privind determinările dinamic-mecanice	130
8.3.3	Determinări de temperatura de stabilitate a formei	131
8.3.4.	Concluzii	144
8.4.	Determinări ale proprietăților fizico-mecanice	145
8.4.1	Scopul determinărilor	145
8.4.2	Determinări de tracțiune	146
8.4.3	Determinări de încovoiere	159
8.4.4	Determinări de solicitare pulsatorie	165
8.4.5	Determinări de fluaj	172
8.4.6.	Determinări de rezistență la șoc	178
8.4.7.	Determinări de duritate	183
8.4.8	Concluzii	187
9.	Determinări de morfologie	189
9.1	Scopul determinărilor	189
10.	Studiul proprietăților fizice și mecanice ale presatelor din elastomerii poliuretatici microcelulari recuperați	198
10.1	Scopul determinărilor	198
10.2	Determinări reologice	198
10.3.	Determinări termice	203
10.3.1	Determinări de calorimetrie diferențială	203
10.3.2	Determinări de proprietăți dinamic-mecanice	205
10.3.3	Determinări de temperatura Vicat	210
10.4.	Determinări mecanice	210
10.4.1	Determinări de tracțiune	210
10.4.2	Determinări de fluaj	211
10.4.3	Determinări de duritate	213
10.5.	Concluzii	214
11.	Calcul economic	215
12.	Concluzii generale	217
13.	Bibliografie	220



# **CAPITOLUL I**

## **INTRODUCERE**

## INTRODUCERE

### I.1 Aspecte privind dezvoltarea producției de poliuretani pe plan mondial

Poliuretanii reprezintă o categorie aparte de polimeri sintetici, ei fiind considerați un capitol aparte din chimia macromoleculară, tocmai prin diversitatea produselor realizate din aceștia.

Descoperirea în anul 1937 a poliuretanului de către grupul de cercetători de la Leverkusen conduși de O. Bayer (1) a fost cel dintâi pas pe calea dezvoltării excepționale a acestei clase de polimeri. Această dezvoltare a rămas nefolosită din cauza celui de al doilea război mondial. Primele produse comerciale apar după război în Germania sub numele de Iramid U și Perlon U (2). S.U.A. pornesc și ele producția de poliuretani în anul 1954 (3).

Rezultatele cercetărilor științifice și cele în domeniul de prelucrare ale polimerilor sintetici, în special poliuretani, au dus la o adevărată explozie în decada a șaptea a secolului nostru. Acestea au fost corelate cu introducerea acestor polimeri în industria de construcții de automobile unde au devenit materiale de bază. Realizarea noii metode de prelucrare prin reacție -injecție (RIM) prezintă o nouă etapă de dezvoltare a acestei ramuri industriale tinere. (4).

Deoarece poliuretanii satisfac o gamă largă de proprietăți începând cu elasticitatea, rezistență la uleiuri și produse petroliere, rezistență la produse chimice cu efect de degradare, proprietăți dielectrice, rezistență la sfâșiere și rupere, terminând cu o rigiditate deosebită a produselor ranforsate, ei au o aplicare deosebit de largă în toate domeniile vieții cotidiene.

Aceste dezvoltări fără precedent ale acestei categorii de polimeri au dus la atingerea pentru prima oară în cursul anului 1997 a unei producții mondiale de 7 milioane tone. (5).

Acest lucru se poate cel mai bine observa din tabelul nr. 1.

#### Tabelul nr.1

#### Producția mondială totală a principalilor polimeri pe 1997 ( 6)

Nr	Polimerul	Prescurtarea internațională	Cantitatea realizată (mil. tone)	% creștere anuală prevăzută până în 2010
1	Polietilenă total	PE	41	5
	Polietilenă joasă presiune	HDPE	20	
	Polietilenă înaltă presiune	LDPE	15	
	Polietilenă lineară	LLDPE	6	
2.	Polipropilenă	PP	21	7
3.	Policlorură de vinil	PVC	12	5
4.	Polistiren și copolimeri	PS	11	5
	Polistiren standard	PS	6,3	
	Terpolimer acrilonitril-butadien-stiren	ABS	3,6	
5.	Poliuretan	PUR	7	5
6.	polietilenterftalat	PET	4	15

Din cantitatea de 135 de milioane tone pe an( 7 ) de polimeri sintetici realizați în 1997 poliuretanii reprezintă o cantitate însemnată fiind pe locul al cincelea de polimeri sintetici în ceea ce privește consumul anual ,iar ritmul actual de creștere de 5 % prevede perspective deosebite pentru acest polimer.(8)

Repartizarea geografică a realizării producției de poliuretani este arătată în tabelul nr.2. Din repartizarea geografică se observă că cele mai industrializate zone ( Europa vestică și America de Nord ) au și ponderea cea mai mare și în această ramură.

## Tabelul nr. 2

### Repartizarea geografică a producției de poliuretan (9)

Nr.	Regiunea geografică	% în producția mondială
1	Europa vestică	29
2.	America de nord	31
3.	America de sud	7
4.	Europa de est	2
5.	Asia ( exclusiv Japonia)	18
6.	Japonia	8
7.	Africa + Orientul Mijlociu	5

După cum se observă din tabelul de mai sus datorită dezvoltării deosebite a regiunii Asiei de sud-est exclusiv Japonia , a așa numitelor“ state tigru“ ( Coreea de sud, Singapur, Taivan, Malaezia, Tailanda etc.) ponderea acestei regiuni a ajuns să atingă locul al treilea în cadrul regiunilor industrializate dezvoltate.

Dezvoltarea deosebită a unor ramuri industriale a atras după sine și dezvoltarea diverselor domenii de utilizare a poliuretanului. Acest lucru se poate constata din tabelul nr.3 ,unde se arată procentul de repartizare a poliuretanului pe principalele domenii de utilizare .( țară de referință S.U.A. ) (10)

Din tabel se observă faptul că o pondere deosebită o prezintă categoriile de spume rigide și flexibile, care reprezintă peste 60 % din producția de poliuretani. Celelalte tipuri de poliuretani nu au o pondere prea ridicată ,spumele de izolare avînd o pondere mai ridicată decît alte aplicații precum adezivii sau lacurile.

**Tabel nr.3**

**Repartizarea poliuretanului pe principalele domenii de utilizare ( S.U.A. 1997)**

Nr.	Tipul de poliuretan	% de utilizare
1.	Spume flexibile	35
2.	Spume rigide	26
3.	Spume de izolare	12
4.	Elastomeri total din care :	7
4a	Elastomeri microcelulari	4
5.	Adezivi	6
6.	Lacuri	5
7.	Elastomeri termoplastici	4
8.	Alte tipuri	1

Din punct de vedere al capacităților de producție ale concernelor chimice, care sintetizează poliuretani există un număr de 5 mari concerne ,care realizează 60 % din producția de poliuretan. Acestea sunt prezentate în tabelul nr.4 cu producția anuală realizată .( 9)

**Tabelul nr.4**

**Producția principalelor concerne în mii tone (1997)**

Nr.	Concernul	Producția realizată (1997) mii tone
1.	Bayer	1.030
2.	BASF	850
3.	ICI	784
4.	Dow Chemical	710
5.	Arco	630

Aceste capacități de producție au dus la o dezvoltare puternică a industriei de prelucrare a poliuretanului, în care sunt,la ora actuală la nivel mondial, un număr de 500.000 de muncitori, cercetători, ingineri ,alte forțe de muncă angajați. ( 10).

Dezvoltări puternice ale acestei industrii se prevăd și în următorii ani, procentul prevăzut de creștere fiind de cca. 5 % pînă în anul 2010. (tabelul nr.1).

Această creștere are loc în ciuda recesiunilor, care au avut loc pe plan mondial în economie și în industria de sinteză și de prelucrare a polimerilor.

## 1.2 Dezvoltarea industriei de recuperare a materialelor plastice.

Dezvoltarea puternică a industriei de polimeri sau materiale plastice din secolul nostru, care poate fi denumit și secolul materialelor plastice a dus la situația în care aceste materiale sunt de neînlocuit pentru omenire.

Producția mondială ,care a atins cifra de 135 milioane tone materiale plastice în 1997, va atinge probabil în anul 2000 cifra de 160 milioane tone,întrecând cantitatea de oțel produsă pe plan mondial în volum. (11)

Odată cu apariția acestor cantități uriașe de polimeri sintetici ,s-a ajuns în principalele state industrializate la un consum enorm de materiale plastice pe locuitor pe an. Acest lucru este ilustrat în tabelul nr.5

**Tabelul nr.5**

### Consumul pe cap de locuitor în principalele țări industrializate (12)

Nr.	Țara	Consumul anual în kg/ cap de locuitor
1.	R.F.G.	119
2.	Austria	116
3.	S.U.A.	108
4.	Japonia	87
5.	Elveția	86
6.	Italia	81
7.	Franța	71
8.	Finlanda	70
9.	Marea Britanie	61

Ca urmare a acestui fapt s-a pus și problema îndepărtării și a recuperării produselor uzate,a rebuturilor și a pierderilor tehnologice din 2 puncte de vedere principale:

- 1) Cantitatea lor crește din ce în ce mai mult și capacitatea de depozitare devine din ce în ce mai mică
- 2) Rezervele de materii prime nu sunt nelimitate și de aceea trebuie reintroduse în circuitul economic.

La începutul dezvoltării vertiginoase a industriei de mase plastice (anii 60 și începutul anilor 70 ) sursa de materii prime se credea a fi nelimitată, de aceea nu s-a pus problema recuperării acestor materiale,în sensul reintroducerii lor în circuitul economic.

Problemele, care au apărut prin limitarea resurselor de materii prime în special la petrol , precum și problemele de ecologie, care au apărut în urma arderii produselor din mase plastice în anii amintiți, au dus la apariția unei ramuri industriale noi și anume ramura recuperării industriale a maselor plastice.

Această ramură a industriei de mase plastice, a urmat o dezvoltare deosebit de puternică în ultimele decenii și și-a propus drept scop direct reintroducerea cu eficiență economică a recuperatelor în circuitul economic.

Cantitatea de polimeri ce trebuie recuperată este deosebit de mare în țările puternic industrializate. Astfel ea se apreciază de a fi de 3 milioane tone pe an în R.F.G. (13), ajungându-se la această cifră după ce în anii 90-91 ,ea era doar de 2-2,5 milioane tone pe an.

De aceea s-au luat măsuri eficiente atât la nivel statal cât și la nivel mondial de promovare a recuperării materialelor plastice. (14).

Astfel Comunitatea Europeană a înființat pe lângă organul său de coordonare a producției de mase plastice APME (Association of Plastics Manufactures of Europe ) o comisie specială ,care se ocupă cu recuperarea materialelor plastice în țările aparținătoare acesteia .( 15)

Aceste preocupări se manifestă și prin măsurile luate de către marile țări producătoare de polimeri, dintre care se pot aminti:

- 1) Înființarea de comisii extragovernamentale pentru conducerea acestei acțiuni (16)
- 2) Aprobarea de legislații adecvate ,care să ducă la obligația recuperării deșeurilor și pierderilor tehnologice din mase plastice de către firmele ,care produc acestea (17).
- 3) Promovarea unei economii libere ,care să ducă la înființarea de unități specializate ,care se ocupă cu recuperarea maselor plastice.
- 4) Introducerea de taxe speciale pentru firmele, care produc deșeuri ,și nu sunt recuperate în cadrul acestora. (18)
- 5) Realizarea unui sistem de selectare și adunare a obiectelor uzate de mase plastice de la populație ( 19)
- 6) Alocarea de fonduri speciale de către marile concerne producătoare de polimeri pentru cercetări privind recuperarea acestora.
- 7) Înființarea de fonduri guvernamentale speciale pentru promovarea cercetării în domeniul recuperării polimerilor.( 20).

Marile congrese internaționale privind mediul înconjurător și de reciclare a materiilor prime au înființat comisii speciale pentru recuperarea materialelor plastice.

Revistele de specialitate acordă rubrici speciale pentru această activitate și organizează simpozioane speciale pe această temă .(21)

De asemenea marile enciclopedii în domeniul științei polimerilor consacră capitole speciale acestei probleme (22-24)

Recuperarea polimerilor este predominată de 2 aspecte practice :

- 1) aspectul economic
- 2) aspectul ecologic

La recuperările de mase plastice trebuie avut în vedere atât aspectul economic ,de rentabilitate a metodei respective ,cât și aspectul ecologic, adică de realizare a unor astfel de tehnologii , care să nu influențeze în mod negativ mediul înconjurător ,ca de exemplu metodele pirolitice .

Produsele realizate pe bază de poliuretan prezintă atât problema recuperării polimerului propriu-zis ( poliuretanul ) cât și a aditivilor, care sunt conținuți în aceste produse.

Acești aditivi : agenți de expandare, ( spumare) antioxidanți, ignifuganți, inhibitori etc. sunt substanțe, care prin ardere pot genera substanțe deosebit de vătămătoare.

Astfel freonii conținuți drept agenți de spumare, precum și compușii halogenați conținuți în diversele tipuri de poliuretan drept inhibitori ( pe bază de brom ) sau agenții de ignifugare pot genera substanțe dăunătoare pentru atmosferă (25) ( dioxine etc. )

De aceea problema recuperării poliuretanului avantajoasă economic și corelată cu problemele ecologice este de o importanță vitală pentru recuperarea acestei clase de polimeri.

**Scopul tezei de doctorat constă în elaborarea de tehnologii pentru recuperarea integrală a unei categorii aparte de poliuretani și anume elastomerii poliuretanici microcelulari. S-a avut în vedere faptul că metodele de realizare să prezinte un grad înalt de eficiență economică -cu realizarea de produse noi ,care să prezinte și eventuale avantaje față de materialul recuperat-precum și un pronunțat caracter ecologic.**

**PARTEA A I -A ASPECTE GENERALE PRIVIND  
POLIURETANII ȘI RECUPERAREA ELASTOMERILOR  
POLIURETANICI MICROCELULARI**



## **CAPITOLUL II**

### **ASPECTE GENERALE PRIVIND POLIMERII POLIURETANICI**

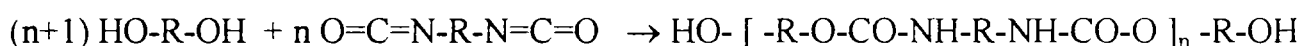
## 2. Aspecte generale privind polimerii poliuretani

### 2.1. Introducere în chimismul reacției de obținere a poliuretanilor.

Noțiunea de poliuretan a fost introdusă de către O. Bayer în 1937 și ea reprezintă de fapt o clasă de polimeri care conțin grupa uretanică ( -NH-COO- )

Această grupare coexistă cu alte grupe (eterice, esterice și de tip uree) în cadrul macromoleculii. Aceste grupe uretanice nici nu sunt preponderente în structura macromoleculară .( 26).

Poliuretanii ,de ex. cei liniari se obțin prin reacția de poliadiție dintre compuși hidroxilici difuncționali și diizocianați ( 27) :



Compușii hidroxilici sunt în cazul general poliesteri sau polieteri.

Foarte rar se utilizează compuși polihidroxilici ( 28) triizocianați (29 ) sau poliizocianați. (30), deci produși cu o funcționalitate mai mare de 2 .

Materiile prime utilizate în industria poliuretanilor se împart în următoarele categorii :(31)

1) componenți de poliadiție de bază : polioli și poliizocianați

2) componenți participanți activ la reacția de formare a poliuretanului : extenderi de lanț, catalizatori, agenți de reticulare

3) componenți ajutători : agenți de expandare, agenți de suprafață, agenți de demulare

4) aditivi care îmbunătățesc proprietățile obiectelor : materiale de ranforsare, ignifuganți, antioxidanți, pigmenți, inhibitori.

O scurtă prezentare a materiilor prime și auxiliare utilizate în industria poliuretanilor se face în tabelul nr. 6

Trebuie menționat faptul că în practică se utilizează noțiunea de poliuretan în mod greșit și la alte categorii de polimeri :(32)

- polieteruree
- poliuree
- poliizocianați
- policarbodiimide

Acest lucru se face deoarece și la realizarea practică a acestor categorii de polimeri se utilizează drept materii prime de bază di și poliizocianații.

**Tabelul nr. 6**

**Tabel cuprinzând materiile prime și auxiliare utilizate în industria poliuretanului**

Nr.	Categoria de materie primă	Tipul	Denumirea	Prescurtarea
1.	Poliol	Poliester	poliadipat de dietilenglicol	PAD
	"	"	poliadipat de 1,4 butandiol	PAB
	"	"	poliadipat de 1,6 hexandiol	PAH
	"	"	poliadipat de monoetilenglicol	PAE
2.	Poliol	Polieter	Polietilenglicol	PEG
	"	"	Politetrahidrofuran	PTHF
	"	"	Polipropilenglicol	PPG
3.	Izocianați	alifatici	Izoforondiizocianat	IPDI
		"	2,2,4-trimetilhexametildiizocianat	TMHDI
		"	2,2,4-hexametildiizocianat	HMDI
		"	Hexametildizocianat	HDI
		"	Tetrametildiizocianat	TMDI
		"	Transciclohexan 1,4 diizocinat	CHDI
		aromatici	2,4 -2,6 Toluendiizocianat	TDI
		"	4,4 ' Difenilmetandiizocianat	MDI
		"	1,5 Naftilen diizocianat	NDI
3.	Prelungitori de lanț	dioli	dietilenglicol	DEG
		"	1,4 butandiol	
		"	1,6 hexandiol	
		"	etilenglicol	EG
		aminici	naftilendiamină	
4.	Agenți de reticulare	hidroxilici	trimetilolpropan	
		"	pentaeritrită	
		"	glicerină	
		aminici	dietilenamină	
			trietilenamină	
		triizocianați	4,4',4''-trifenilmetantriizocianat	
5.	Catalizatori	aminici	trietilamină	
		aminalcoolici	trietanolamină	
			N-octilmorfolină	
			N-metilpirolidonă	
			Vinilpirolidonă	

			dibutil-amino-etanol	
			dimetil-amino-etanol	
		săruri organice de Sn	dibutil -staniu-laurat	DBTL
6.	Agenți de expandare	fizici	difluordiclorometan	R 12
		„	monofluortriclorometan	R 11
		chimici	bioxid de carbon	
7.	Agenți de emulgare		alchilfenol oxietolați	
			alchil și aril sulfonați	
			acizi grași etoxilați	
			alcooli grași	
8.	Agenți de ignifugare		tricloretilfosfați	
			polieteri halogenați	
			fosfați de amoniu	
			oxid de antimoniu	
9.	Pigmenți	anorganici	negru de fum	
			oxid roșu de fier	
			bioxid de titan	
		organici		
10.	Agenți de ranforsare	organici	rumeguș de lemn	
		anorganici	fibre de sticlă	
			carbonat de calciu ( amorf sau cristalin)	
			talc	

Clasificarea poliuretanilor:

Există mai multe criterii de clasificare și anume:(33)

- 1) după materiile prime
- 2) după gradul de reticulare al polimerilor
- 3) după structura chimică
- 4) după densitatea produselor poliuretanic

Astfel după primul criteriu se disting :

- 1) polieteruretani -poliuretanii ,care conțin drept componentă poliolică -polieteri
- 2) poliesteruretani-poliuretanii, care conțin drept componentă poliolică poliesteri.

După gradul de reticulare :

1) Poliuretani reticulați -care sunt de tipul termorigid și în care lanțurile poliuretanică sunt legate între ele

2) Poliuretani liniari.

Dintre poliuretanii liniari cei mai cunoscuți sunt elastomerii termoplastici (TPU) ,care se pot prelucra prin toate metodele termo-mecanice de prelucrare ale termoplastelor ( injecție, extrudare, termoformare etc.)

După structura chimică :

1) poliuretani flexibili, care conțin în marea majoritate grupări flexibile ( eterice, metilenice, esterice)

2) poliuretani semiflexibili , care conțin un număr aproximativ egal de grupe flexibile și rigide ( uretanice, ureice ) precum și nuclee aromatice

3) poliuretani rigizi ,conținând multe grupe rigide și foarte puține de tip flexibil (eterice, esterice).

După densitate :

a) produse compacte , utilizate pentru adezivi, lacuri, produse de turnare compactă etc.

b) produse celulare -așa numitele spume

Domeniile de utilizare ale poliuretanilor sunt foarte vaste și ele depind de următorii factori :

1) componentele de bază și auxiliare ale poliuretanilor

2) structura poliuretanilor

3) proprietățile fizice și mecanice ale poliuretanilor

În acest context se pot menționa ( 34) :

a) spumele flexibile utilizate în industria mobilei ( saltele și perne ),în industria automobilului (scaune) precum și în industria textilă ,marochinărie și de încălțăminte pentru cașerare.

b) spume rigide integrale utilizate în industria de mobilă, pentru carcase ale diverselor obiecte electrocasnice, pentru articole de sport -schiuri,rachete etc.

- c) spume rigide obișnuite întrebuințate drept izolatori termici și fonici ,avînd în vedere proprietățile izolatoare deosebite ale acestei clase de polimeri.
  
- d) spumele semiflexibile folosite în industria de construcție a automobilelor pentru panouri de bord, bare de protecție, aripi etc.
  
- e) elastomerii termoplastici poliuretatici prelucrabili prin metode termo-mecanice caracteristice pentru termoplaste de aceea se utilizează pentru toate domeniile : roți și curele dințate , anvelope , benzi transportoare, tălpi pentru încălțăminte
  
- f) elastomerii poliuretani microcelulari utilizați în industria de încălțăminte, industria de construcții, industria de automobile
  
- g) adezivii pe bază de poliuretan ,mono- și bicomponenți utilizați în diverse industrii : încălțăminte, textilă , marochinărie etc.
  
- h) lacurile pe bază de poliuretan , mono - și bicomponente folosite pentru acoperirea diverselor obiecte, în special pe bază de poliuretan

## 2.2 Structura moleculară a poliuretanilor

Proprietățile poliuretanilor sunt influențate atât de metodele de obținere ale lor cât și de structura lor. (35)

Comentarea aspectelor structurale trebuie să țină cont de:(36)

1) structura moleculară

2) structura morfologică sau supramoleculară

Structura moleculară descrie structura chimică a unităților elementare componente, care se repetă, în poliuretan. (37)

Structura morfologică sau supramoleculară definește o serie de probleme legate de elementele de suprastructură (38) adică a celor legate de :

a) catenele de poliuretan ( lungimea, distribuția, rigiditatea lor )

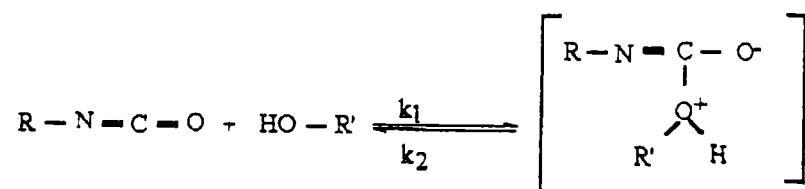
b) dimensiunile substituienților de pe catenă

c) reticularea polymerului

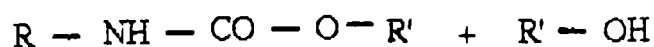
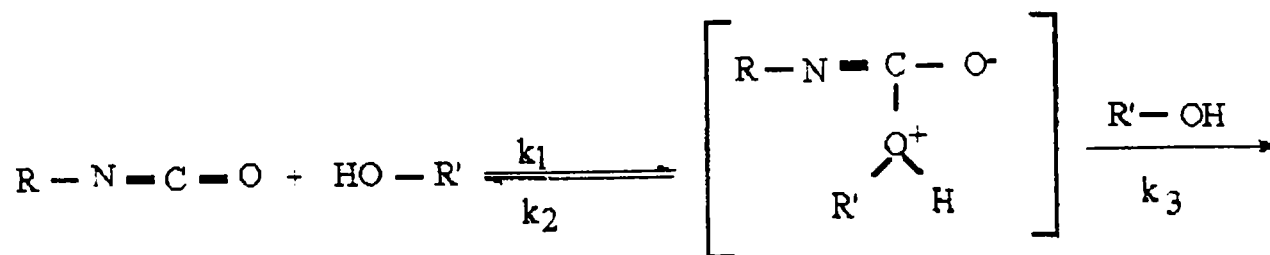
d) existența segmentelor dure și moi

De aceea se vor analiza separat aceste probleme

La baza formării poliuretanului stă reacția dintr-un izocianat și un alcool, aceasta este o reacție în care se formează în prima fază un complex ionic de forma : (39)



Acest complex ionic se transformă apoi printr-o reacție cu o a doua moleculă de alcool în uretan. Reacția globală este de forma :



Viteza reacției globale este următoarea :

$$-\frac{d[\text{RNCO}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{RNCO}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]^2}{k_2 + k_3 \cdot \text{R}'\text{OH}} = k_{II} \cdot [\text{RNCO}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]$$

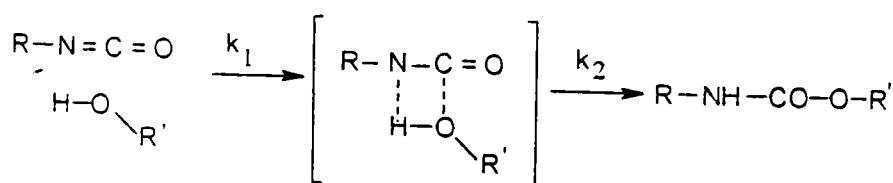
în acest caz  $K_{II}$  fiind :

$$k_{II} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [\text{R}'\text{OH}]}{k_1 + k_3 \cdot [\text{R}'\text{OH}]}$$

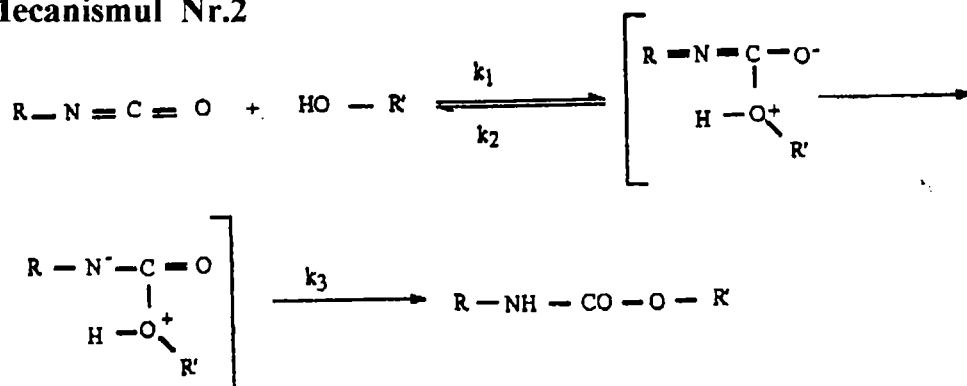
Alte concluzii ale diverșilor autori (40) arată faptul că un factor determinant al reacției este capacitatea donoare sau acceptoare ( nucleofilă sau electrofilă) a solventului sau mediului de reacție.

S-au propus 2 mecanisme de reacție : mecanismul nr.1 ce presupune un singur stadiu cu formarea unui complex de tranziție și mecanismul al doilea cu formarea unui complex intermediar cu structură ionică :(41)

### Mecanismul Nr.1



### Mecanismul Nr.2



Constanta de viteză este :(42)

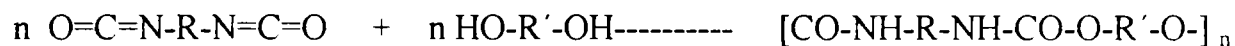
$$-\frac{d[\text{RNCO}]}{dt} = K_{II} [\text{RNCO}] [\text{R}'\text{OH}]$$



În sinteza poliuretanilor se disting următoarele faze:(43)

a) Sinteza prepolimerului.:(44)

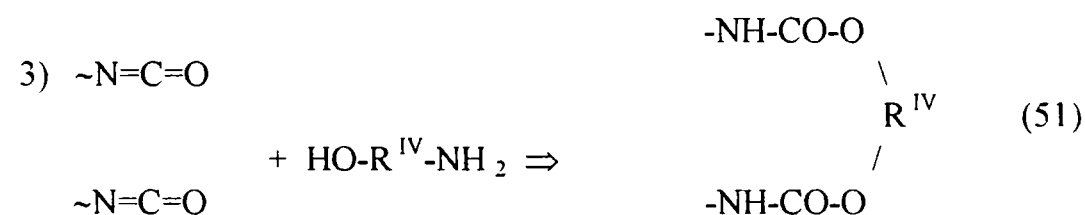
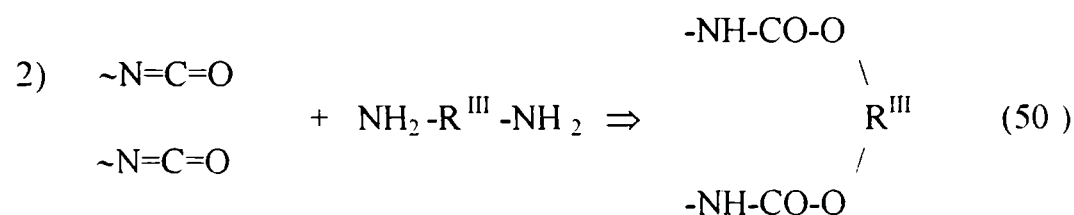
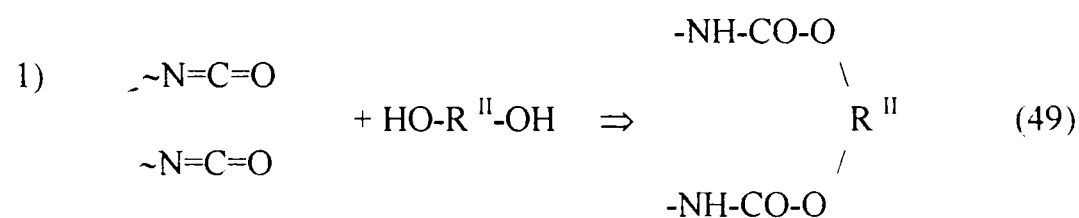
Această fază constă în reacția dintre un diizocianat și un poliester sau polieter având grupări terminale -OH:(45)

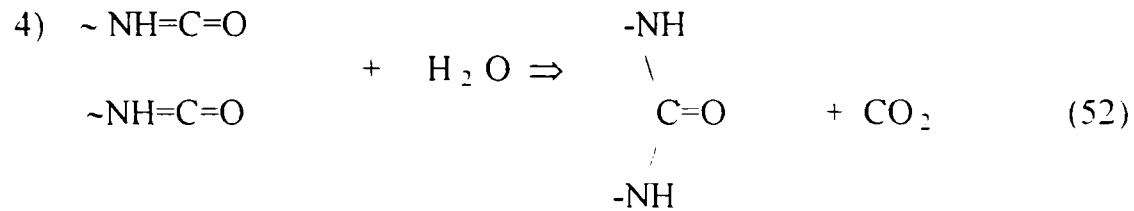


În funcție de raportul dintre componenți ,grupările terminale ale poliuretanului format pot fi N=C=O sau -OH. În cazul elastomerilor poliuretani microcelulari ,prepolimerii trebuie să aibă grupări terminale izocianat.(46)

b) Prelungirea lanțului (47)

În această etapă ,grupările terminale ale prepolimerului reacționează cu compuși ,ce conțin hidrogen activ ( glicoli,diamine, aminoalcooli,apă ) conducând la extinderea lanțurilor formate în etapa precedentă ,conform următoarelor reacții :(48)

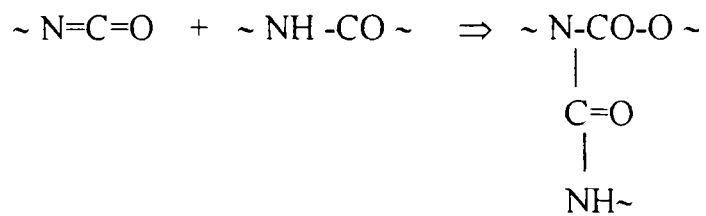




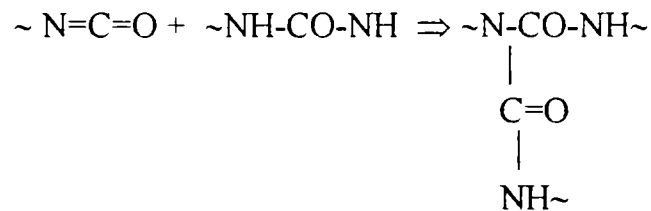
## c) Reticularea (53)

Acest proces decurge pe seama grupelor izocianat terminale ale prepolimerului extins (cum este în cazul elastomerilor poliuretani microcelulari) care reacționează cu :

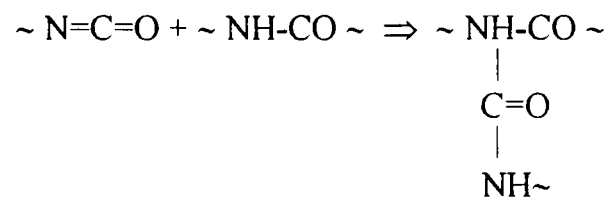
1) grupările uretanice din lanțuri ,formând legături de tip alofanat:



2) grupările ureice, dând legături de tip biuret

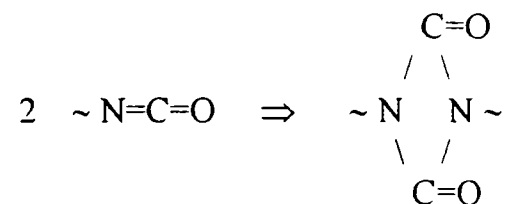


3) grupările amidice ,formând legături de tip acil-uree

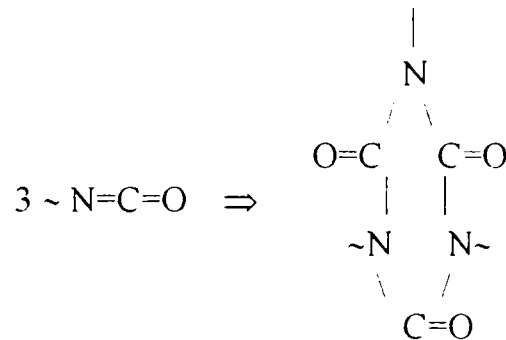


În plus există posibilitatea desfășurării unor reacții de :(54)

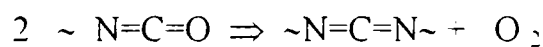
a) dimerizare cu formare de grupări uretdionice



b) trimerizare ,când iau naștere grupări izocianurat



c) autocondensare ,dând naștere unor legături carbodiimice :



Din cele menționate anterior rezultă că în cazul poliuretanilor liniari ,structura macromoleculară prezintă segmente „tari „ (rigide) precum și segmente moi .La formarea primelor participă grupele uretanice ,ureice,amidice și aromatice ,iar la apariția segmentelor „moi „ sunt responsabile grupările metilenice ,eterice și esterice ,furnizate de componenta polieterică ,respectiv poliesterică.(55)

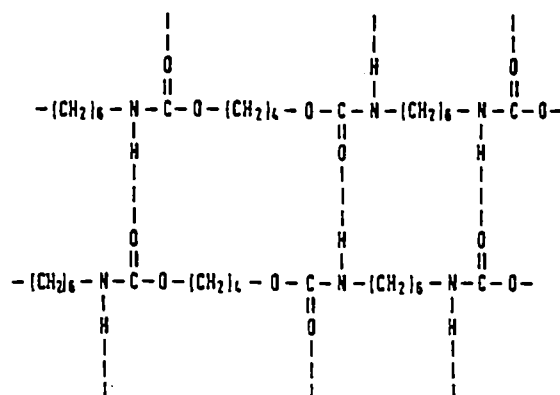
In cazul poliuretanilor reticulați situația se complică într-o oarecare măsură ,prin apariția punților dintre lanțuri.(56)

Prin natura lor ,aceste 2 tipuri de segmente influențează hotărâtor proprietățile poliuretanilor : segmentele „tari „ conferind rigiditate ,duritate,rezistență la sfâșiere,stabilitate termică etc.,iar segmentele „moi „ imprimând polymerului flexibilitate și elasticitate.(57)

### 2.3 Structura supramoleculară ( morfologică )

Structura supramoleculară ( morfologică ) a poliuretanului se poate explica pornind de la forma structurală a catenei precum și de la posibilitățile de aranjare ale unităților structurale din molecula de poliuretan. (58).

Astfel pentru explicarea structurii supramoleculare a poliuretanului s-a pornit de la poliuretanul linear obținut din 1,6 hexan -diizocianat și 1,4 butandiol . Această structură se arată în figura nr. 1

**Figura nr.1****Structura poliuretanului linear format din 1,6 hexan-diizocianat și 1,4 butandiol**

După cum se observă din figură această structură este asemănătoare cu cea a unei poliamide în care între lanțurile de poliuretan au loc legături de H între grupele NH și cele de CO. Aceste legături de H conferă duritate și rezistență polimerului, precum și o solubilitate redusă.

Poliuretani se pot clasifica în general în 3 categorii morfologice legate de această stare de linearitate : (59)

## 1) poliuretani lineari

Aceștia se obțin prin reacția dintre reactanți bifuncționali. Caracteristicile lor sunt (60):

- vâscozitate ridicată a soluțiilor și topiturilor datorită gradului de asimetrie ridicat al macromoleculei.
- grad de flexibilitate mare a macromoleculei, care conferă și proprietăți elastice ridicate.
- grad înalt de împachetare ale macromoleculilor, care duce la formarea de legături de H intermoleculare aceasta ducând la o rezistență ridicată la rupere și sfișiere a produselor.

## 2) Poliuretani ramificați

Tipurile acestea de poliuretan se realizează în cazul în care în procesul de sinteză participă și reactanți trifuncționali alături de cei bifuncționali. (61). Acest lucru poate duce la obținerea de produși, care au ramificări, uneori la același nivel cu catenele principale.

Proprietăți particulare ale acestei categorii sunt:

- solvirea mai ușoară a acestora din cauza interacțiunilor van der Waals mai puține
- vâscozitatea soluțiilor este mai scăzută din cauza gradului de simetrie mai redus
- rezistență la rupere mai scăzută din cauza structurii ramificate, aceasta împiedicând un grad de compactizare a macromoleculilor.

## 3) Poliuretani reticulați

Produsele din această clasă se obțin în cazul în care se utilizează, și reactanți tri- sau polifuncționali, sau se lucrează cu un exces de componenți izocianați (62).

624.118 / 181c

Caracteristicile principale ale acestei grupe de poliuretani sunt :

- insolubilitatea lor datorită legăturilor chimice intermoleculare
- lipsa unui punct de topire , ei descompunându-se la temperaturi mai ridicate
- prezintă proprietăți mecanice și fizice mai ridicate ( densitate, duritate, rezistență la rupere, rezistență la sfîșiere etc.)

Prezența unor legături intermoleculare conferă produselor și proprietăți bune la fluaj. (63)

Mobilitatea lanțurilor de poliuretan este influențată și de o serie de factori de împiedicare a acesteia. Acești factori sunt:( 64)

- 1) dimensiunile substituenților de pe catenă
- 2) masa moleculară
- 3) reticularea polimerului

Acești factori tind să rigidizeze lanțurile de poliuretan și ca atare conferă valori mai ridicate ale densității, durității, rezistenței la tracțiune, scăzînd solubilitatea și elasticitatea, mărind temperatura de vitrifiere și cea de topire .(65)

### **Forțele intermoleculare**

La poliuretani apar o serie de forțe chimice secundare intermoleculare ( van der Waals, de reticulare, de împachetare etc.) (66) Aceste forțe intermoleculare combinate cu o formă geometrică corespunzătoare favorizează cristalizarea poliuretanilor prin aceasta influențează proprietățile fizice și mecanice ale polimerului.( 67).

Grupele metilenice și cele eterice sunt acelea ,care contribuie la realizarea unor forțe intermoleculare moderate, în timp ce grupele conținînd N( amidice,ureice,uretanice) duc la realizarea unor forțe intermoleculare puternice (68).

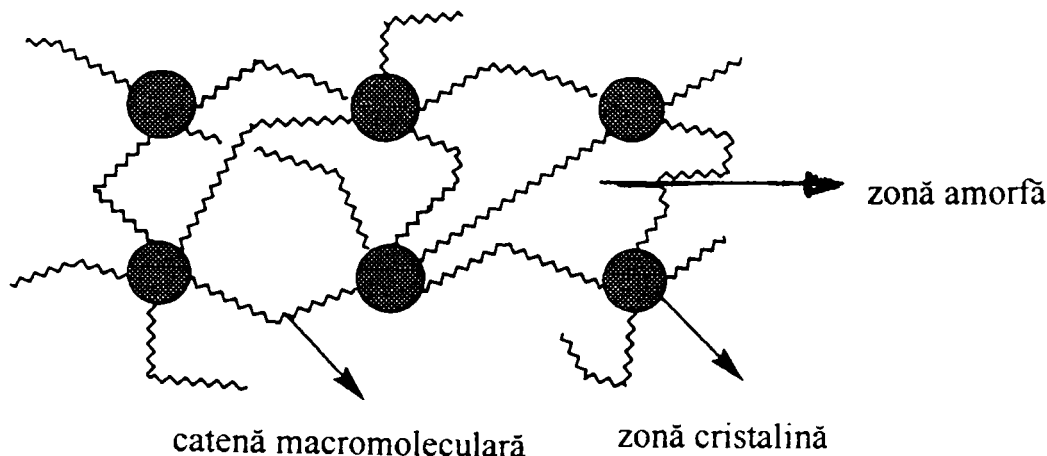
Cu cât crește intensitatea forțelor intermoleculare cu atît cresc și densitatea ,duritatea și modulul de elasticitate,rezistența la rupere și sfîșiere(69) crescînd și temperatua de topire și cea de vitrifiere( $T_g$ ) ,dar scade capacitatea de gonflare în solvenți.(70)

## Cristalinitatea poliuretanului

Teoriile inițiale privind structura poliuretanului au considerat-o pe aceasta drept amorfă ( 71). Cercetările ulterioare au demonstrat faptul că ei prezintă de fapt atât zone amorfe cât și zone cristaline (72). Aceste zone sunt date de orientarea catenelor. Cel mai bine se observă acest lucru din figura nr.2.

**Figura nr. 2**

**Structura unui poliuretan cu porțiuni cristaline și amorfe**



După modul de predominare a domeniilor cristaline sau amorfe s-a introdus noțiunea de cristalin sau amorf ( 73). Această cristalinitate de fapt este o structură parțial cristalină ,precum în cazul și altor polimeri (PP, PET, HDPE ) .

Gradul de cristalinitate al poliuretanilor este determinat de o serie de factori :(74)

- linearitatea și regularitatea lanțului macromolecular
- forțele intermoleculare
- segmentele rigide din lanț

Cristalinitatea poliuretanului este factorul care duce la scăderea solubilității ,scăderea elasticității flexibilității, alungirii la rupere, crescând duritatea și rezistența la tracțiune și sfâșiere.

La poliuretani amorfii crește în schimb elasticitatea ,alungirea la rupere, ei sunt solubili, temperatura de vitrifiere și de topire sunt mai scăzute.

Structura supramoleculară cea mai simplă pentru poliuretan este cea globulară, care rezultă din faptul că acesta are macromoleculele suficient de flexibile pentru a tinde să ia o formă sferică , care este din punct de vedere energetic cea mai stabilă. Acțiunea unei forțe mecanice de solicitare exterioare duce la transformarea acestei structuri globale într-una fibrilară ,cu un grad de ordonare mai ridicat , din cauza unei împachetări mai ridicate, ceea ce conferă și proprietăți mecanice mai bune.

Această capacitate a poliuretanului de a se transforma sub acțiunea unei sarcini exterioare este legată de forma geometrică regulată a pachetelor.

Elastomerii poliuretanicici ,care sunt mai puțin organizați , din punct de vedere al împachetării, pot forma numai structuri striate ( 75) .

O structură formată din asociații de lamele prezintă poliuretani în unele cazuri,( 76) ea se caracterizează prin proprietăți superioare celei globulare.

## 2.4 Degradarea poliuretanilor

Poliuretanii ca și majoritatea polimerilor sunt supuși unor procese de degradare. ( 77). Aceste fenomene de degradare prezintă anumite caracteristici pentru această clasă de polimeri, datorită faptului că

- a) izocianații aromatici de tipul MDI, TDI sunt foarte sensibili la oxidare.
- b) poliuretanii suferă o degradare termică deja la temperaturi de 170 °C prin scindarea de glicoli, diizocianați etc. prin reacția inversă de poliadiție.

Având în vedere aceste caracteristici speciale și faptul că în procesul tehnologic elaborat poliuretanul se tratează termomecanic în diverse operații ( vâlțuire, compoundare ,etc.) s-a considerat că problemei degradării poliuretanilor trebuie să i se acorde atenția cuvenită.

În general degradarea polimerilor are loc în :

- 1) procesele de transformare ale polimerilor în produse finite sau semifabricate
- 2) expunerea produselor din polimeri în condiții de utilizare îndelungată

Operațiile de transformare termomecanice ale polimerilor se petrec la temperaturi înalte ,expunându-se aceștia la temperatura de topire sau peste, pe o perioadă relativ scurtă.

De aceea este necesară o protecție a acestora împotriva degradării, care se realizează prin folosirea de agenți de antioxidare alți aditivi etc. ( 78).

Prin exploatarea produselor de mase plastice în timp îndelungat intervine procesul de îmbătrânire ,care duce de asemenea la degradarea polimerilor (79).

În particular poliuretanul suferă următoarele tipuri de degradări :

- 1) termooxidativă
- 2) termică
- 3) degradarea sub acțiunea agenților chimici
- 4) degradarea fotooxidativă
- 5) degradarea hidrolitică

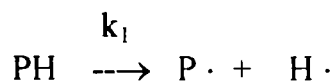
În continuare se vor face referiri doar la degradările termooxidativă, termică și hidrolitică, deoarece acestea pot apărea în procesul tehnologic de recuperare a poliuretanilor.

### a) Degradarea termooxidativă

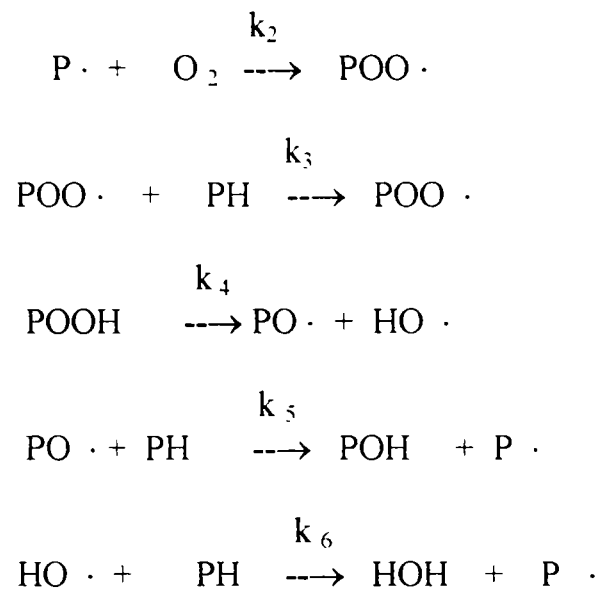
Această degradare este cea ,care se produce sub influența oxigenului atmosferic și cea a energiei termice.

Pentru polimerii obținuți prin poliadiție se propune un mecanism de degradare format în 3 etape ( 80,81):

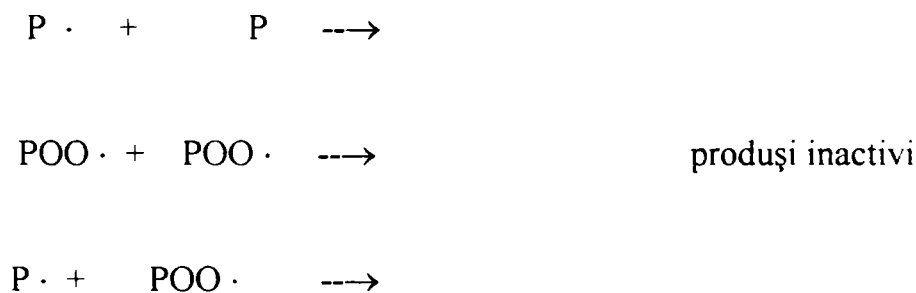
- a) În faza de inițiere se formează radicali liberi prin acțiunea energiei termice asupra polimerului , prin extragerea atomilor de H :



b) In faza de propagare a acestei reacții macroradicalul format reacționează cu oxigenul molecular ,formându-se peroxizi și hidroperoxi, care apoi se descompun :



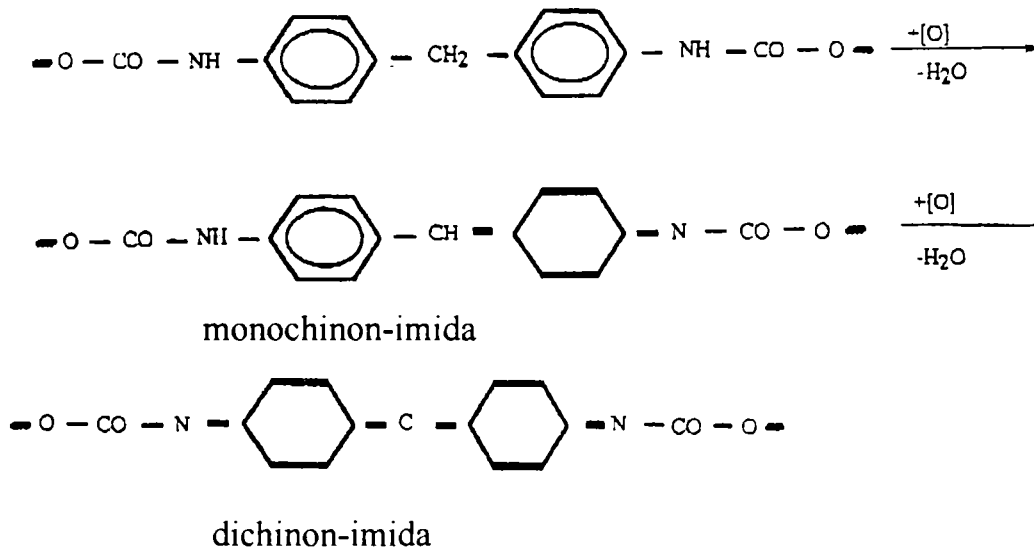
c) Faza de întrerupere presupune formarea de produși inactivi prin reacția dintre macroradicalii ,propagatori ai reacției :



In ceea ce privește mecanismul de oxidare prezentat se pot face următoarele observații :  
 -macroradicalii P formați în faza de inițiere pot rezulta în principal sub acțiunea energiei termice sau a solicitării mecanice .

Particularitățile degradării poliuretanilor sintetizați cu MDI au arătat existența unor reacții particulare ale diizocianatilor aromatici ,de autooxidare ,care duc la obținerea de structurii chinon-imidice:(82)





Se formează în prima reacție o monochinon-imidă ,iar în cea de a doua dichinonimida.

Din punct de vedere al comportării grupărilor eterice și esterice la acțiunea termooxidativă s-a constatat o diferență în ceea ce privește aceste grupări. ( 83)Astfel gruparea esterică (-CO-O-) nu este sensibilă la termooxidare , în timp ce gruparea eterică(-O-) este sensibilă la aceasta Segmentele de polieterglicol sunt cele ,care suferă o degradare mai avansată .( 84).

### Degradarea termică

Degradarea termică a poliuretanului se datorează faptului că la temperaturi mai înalte ( 170-200 °C) are loc o reacție reversibilă de descompunere a acestuia ( 85).

Din grupele conținând N aflate în compoziția poliuretanului cele mai termostabile sunt cele ureice cca (200 °C) ,în timp ce cele uretan și biuret sunt termostabile până la 170 °C . Grupele alofanat au o rezistență cuprinsă între cele 2 temperaturi arătate ( 86) .

Studiul descompunerii termice a poliuretanului arată existența a 3 tipuri de reacții ( 87):

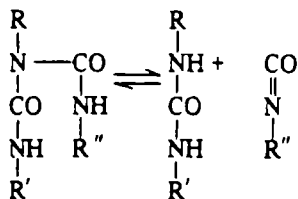
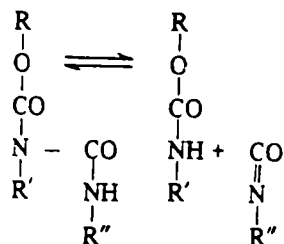
1) descompunere în izocianat și alcool



2) descompunere cu formare de amine primare și alchene



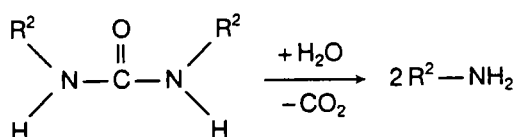
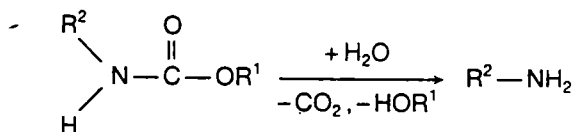
3) descompunerea reversibilă a legăturilor alofanat și biuret după reacțiile :



Cercetările termice efectuate pe poliuretani (TGA ,DTA , DSC etc) prezintă faptul că pînă la temperatura de 220 °C se formează produși de descompunere într-o proporție foarte mică, ponderea lor fiind mai pregnantă peste 240 °C ( 88)

### Degradarea hidrolitică

Această degradare se datorează faptului că poliuretanii reacționează cu apa conducând la scindarea legăturilor uretanice și ureice conform reacțiilor următoare (89,90):



Reacția are loc doar la temperaturi înalte de peste 210-230 °C ,sub acțiunea aburului suprasaturat cu presiune de 15-30bar (91). Ea este catalizată de către hidroxizi (92). Uneori temperaturile de reacție ating 315 °C ,utilizându-se și alți catalizatori .(93).

In tehnologia elaborată pentru recuperare ,rolul degradării hidrolitice este infim întrucât temperaturile de lucru nu sunt așa de ridicate .

Totodată este de menționat faptul că prelucrarea poliuretanilor prin injecție, extrudare,etc,presupune uscarea lor prealabilă. (94)

## **CAPITOLUL III**

### **PROBLEMATICA PROCESELOR DE RECUPERARE A ELASTOMERILOR POLIURETANICI MICROCELULARI**

### 3. Problematika procesului de recuperare a elastomerilor poliuretatici microcelulari

#### 3.1 Problematika proceselor de recuperare a poliuretanilor

Poliuretanii se recuperează în general prin următoarele 4 tipuri de metode :

- a) recuperarea ca și particulă
- b) recuperarea chimică
- c) recuperarea termică
- d) recuperarea prin utilizare drept combustibil

##### a. Metode de recuperare ca și particulă

Aceste metode presupun o mărunțire mecanică a obiectelor de poliuretan și apoi reintroducerea lor în circuitul economic cu ajutorul unor adezivi poliuretatici folosindu-se drept umpluturi în diverse obiecte. ( 95)

##### b. Recuperarea chimică

Constă în tratarea chimică a deșeurilor de poliuretani cu agenți, care produc o descompunere a poliuretânului în produșii de poliadiție (96).

În acest scop se face apel la hidroliză ,glicoliză ( 97) ,precum și la tratarea cu amoniac ( 98) ,amine (99) sau aminoalcooli ( 100 )

Toate aceste metode presupun o aparatură foarte complicată (reactoare cu încălzire, sub presiune) temperaturi înalte de reacție, timpi de reacție foarte îndelungați ( 3-4 ore)

##### c Recuperarea termică

Recuperarea termică este mai puțin folosită în cazul poliuretanilor. Ea se aplică doar în cazul spumelor moi și conduce la un produs uleios ,care conține și polioli. (101 )

##### d. Recuperarea prin utilizarea poliuretanului drept combustibil

O mare parte a deșeurilor de poliuretan se recuperează prin metode pirolitice.

La poliuretani trebuie avut însă în vedere faptul că polimerii conținând N în moleculă pot produce prin ardere oxizi de N, care au o acțiune nocivă puternică.

De asemenea un impediment deosebit îl prezintă și prezența în produși poliuretatici a freonilor ,care pot produce dioxine etc.

De aceea această metodă de recuperare este folosită doar în cazurile deosebite ,când nu există alte posibilități de recuperare.

Din păcate în multe țări nu se urmăresc aspectele poluante ale acestei recuperări. ( 102)

În particular ,elastomerul poliuretanic termoplastic (TPU) se recuperează prin metodele specifice pentru polimerii termoplastici. (103). Acest lucru presupune o mărunțire a lui în mori cu cuțite și apoi reintroducerea lui în procesele termomecanice de prelucrare a termoplastelor și anume :

injecție, extrudare, calandrare,injecție-suflare,termoformare etc.

Trebuie avut în vedere faptul că prin elasticitatea lui deosebită , el produce probleme deosebite în operația de mărunțire.

### **3.2 Probleme ce apar la recuperarea elastomerilor poliuretatici microcelulari în funcție de structura chimică și de macrostructura lor.**

Elastomerii poliuretatici microcelulari prezintă proprietăți de elasticitate deosebite , consecință a structurii lor chimice ,curinzând o cantitate mare de segmente elastice.

Pentru a realiza astfel de structuri se folosesc (104) :

în calitate de component izocianat : 4,4 '-difenilmetandiizocianat (MDI)

drept componentă poliolică : poliesteri, respectiv polieteri cu grupări terminale hidroxilice

ca prelungitori de lanț (extender) : 1,4 butandiol, etilenglicol

-drept agent de expandare apa

Acești elastomeri prezintă un anumit grad de reticulare fizică (datorită legăturilor de hidrogen) (105) condiționat de modul lor de obținere. De aceea ei sunt considerați a face parte dintre elastomeri de tip PUR adică elastomeri termorigizi. (106)

Determinările TGA și TMA ale acestor polimeri au demonstrat faptul că acești polimeri nu au un punct de topire, ci un punct de început al descompunerii .(107).

Acest lucru este confirmat de faptul că încercările de a recupera acești elastomeri prin metodele proprii ale termoplastelor adică o simplă remăcinare și apoi reintroducerea lor în operațiile de : injecție , extrudare , calandrare ,termoformare etc. au dat greș din cauza faptului că la temperaturile respective din procesele termomecanice ( 200-220 °C ) și solicitările mecanice deosebite ( presiuni înalte ) au loc procese termooxidative și termice de descompunere a acestor polimeri.

Solubilizarea acestor polimeri în diverși solvenți a fost de asemenea încercată ,dar ea nu a dat rezultate, ei nefiind solubili în diverși solvenți caracteristici pentru poliuretani .(108),

Toate aceste fenomene sunt specifice elastomerilor poliuretatici microcelulari obținuți prin procesele de turnare directă sau procedeul de reacție-injecție ,spre deosebire de elastomerii termoplastici ,la care reacțiile de descompunere au loc doar în topitură și nu în stare solidă ( 109).

De aceea procedeele de recuperare ale elastomerilor poliuretatici microcelulari trebuie să țină seama de aceste particularități legate de structura chimică și suprastructura lor și anume că procesele de descompunere încep la temperaturi mai mici decât temperatura de prelucrare corespunzătoare termoplastelor.

### 3.3 Procedeele utilizate pentru recuperarea elastomerilor poliuretatici microcelulari

Metodele de recuperare ale acestor elastomeri se împart în următoarele categorii :

- 1) Metode mecanice
- 2) Metode chimice
- 3) Metode pirolitice

#### 1) Metodele mecanice

Metodele mecanice de recuperare presupun următoarele faze ( 110) :

- a) mărunțirea acestor elastomeri la dimensiuni de 8-10 mm în mori cu cuțite
- b) amestecarea acestor deșeuri mărunțite cu un sistem de adezivi pe bază poliuretanică
- c) umplerea unor matrițe cu acest amestec heterogen ,unde elastomerii poliuretatici microcelulari joacă rolul de umplutură
- d) presarea acestui amestec la o presiune joasă ( 10-50 atm) pentru a putea permite compactizarea prin lipire a materialului mărunțit .

După terminarea operației de presare ,se scot blocurile rezultate,care apoi se taie sub formă de plăci.

#### 2) Metodele chimice de recuperare

Metodele chimice de recuperare a elastomerilor constau în glicoliza lor ,(111 ), obținându-se un polioliol ,care se poate amesteca cu unul proaspăt în vederea refolosirii .

Metoda presupune utilizarea unei temperaturi de 200 °C , raportul de OH: glicol fiind de 1:1 ,precum și a unor catalizatori.

Operația durează cca. 3-4 ore până la o glicoliză completă ,ea având loc într-un reactor cu manta de încălzire.

Metoda este energo-intensivă ,consumul de glicol fiind de asemenea deosebit de ridicat.

### 3) Metode pirolitice

Aceste metode constau în utilizarea elastomerilor microcelulari poliuretatici drept sursă de energie calorică .

Această metodă este folosită ,doar în cazul în care ei sunt colectați împreună cu alte tipuri de poliuretani ( spume rigide sau moi ) neputându-se realiza separarea lor și ca atare o utilizare separată pe categorii de poliuretani. (112)

### 3.4 Concluzii

Elastomerii poliuretatici microcelulari reprezintă o categorie aparte de poliuretani.

Ei au proprietăți elastice deosebite ,care sunt mărite prin structura lor celulară ,care conferă proprietăți de arcuire deosebite. (113)

Datorită faptului că prin structura lor prezintă legături puternice de H și eventuale rare legături chimice între lanțurile macromoleculare ei nu pot fi recuperați prin metodele caracteristice pentru polimerii termoplastici (elastomerii poliuretani termoplastici TPU ) adică prin: injecție, extrudare, termoformare , calandrare.

Experimentele realizate de a se prelucra în acest mod au dat greș din cauza faptului că în aceste procedee termomecanice solicitările mecanice sunt foarte mari,și duc la degradări ale macromoleculilor.

De aceea procedeele utilizate până în prezent ( mecanice, chimice, pirolitice) nu au valorificat proprietățile deosebite ale acestor polimeri ,ele ducând fie la distrugerea macromoleculilor,fie la utilizarea lor drept umplutură în produse cu proprietăți mecanice inferioare ,fie la distrugerea materialelor ,cu recuperarea parțială a energiei termice.

În consecință s-a urmărit elaborarea unei metodologii de recuperare care:

- să permită valorificarea la maximum a proprietăților deosebite ale acestor elastomeri
- să evite ,într-o măsură cât mai mare ,degradare acestora
- să se poată realiza pe utilajele specifice existente

**PARTEA A II -A STUDIUL EXPERIMENTAL PRIVIND  
RECUPERAREA ELASTOMERILOR POLIURETANICI  
MICROCELULARI**



## **CAPITOLUL IV**

### **JUSTIFICAREA PROCEDEELOR DE RECUPERARE**

#### 4. Justificarea procedeeleor de recuperare

În vederea elaborării unor procedee de recuperare avantajoase s-a plecat de la 2 metode brevetate anterior (114-115).

Ideile de bază avute în vedere sunt următoarele :

1) Elastomerii poliuretani microcelulari au o structură asemănătoare cu cea a elastomerilor poliuretani termoplastici, dar legăturile fizice dintre macromolecule conferă acestora un caracter de polimer reticulat, ei neavând punct de topire.

În cazul în care s-ar reuși desfacerea legăturilor dintre macromolecule s-ar obține un polimer elastic cu bune proprietăți mecanice.

De aceea s-a căutat această rupere a legăturilor dintre macromolecule prin metode termomecanice blânde, care să nu provoace și o distrugere a lanțului macromolecular.

Se știe că procedeele de prelucrare prin injecție și extrudare utilizează presiuni foarte mari ce conduc și la o viscozitate ridicată a topiturilor (116) (până la 700 bar -extrudare și până la 1400 bar -injecție). La aceste presiuni înalte, și la temperaturile mari de prelucrare are loc o descompunere a elastomerilor poliuretani microcelulari, cu refacerea produselor inițiale de poliadiție, precum și cu degajarea de produse gazoase precum bioxidul de carbon și apa. De aceea aceste operațiuni nu sunt adecvate pentru recuperarea acestora, în scopul urmărit.

**Procedeul termomecanic propus este de cel de vâlțuire la temperaturi adecvate (120-230 °C). Acest procedeu realizează presiuni mai joase astfel că și viscozitatea polimerilor este joasă. Viteza de forfecare (translație) este de ordinul  $10-100 \text{ s}^{-1}$  (117)**

La această temperatură are loc o transformare structurală a elastomerilor poliuretani microcelulari. Aceasta se manifestă prin aceea că legăturile dintre macromolecule sunt desfăcute și polimerii devin pseudo-termoplastici. Acest lucru rezultă prin faptul că macromoleculele nu sunt distruse, și polimerul se poate prelucra prin presare etc. (vezi continuare)

2) Elastomerii poliuretani microcelulari vâlțuiți nu pot fi prelucrați totuși singuri prin metodele de injecție și extrudare din cauzele arătate mai sus.

**De aceea s-a preferat utilizarea lor în amestecuri cu polimeri termoplastici, unde ei sunt într-o proporție mai redusă de 50 %.**

Prin realizarea acestor compounduri sau blenduri, care au proprietăți termoplastice se împiedică descompunerea elastomerilor în decursul prelucrării prin metodele menționate

3) Totodată compoundurile astfel realizate trebuie să aibă proprietăți de rezistență la șoc ameliorate comparativ cu componenta termoplastică preponderentă în amestec.

În plus, la aceste compounduri ar trebui să se constate și :

- îmbunătățirea proprietăților de curgere
- îmbunătățirea proprietăților de alungire
- îmbunătățirea proprietăților de încovoiere
- îmbunătățirea proprietăților de utilizare la temperaturi mai scăzute

4) **Elastomerii poliuretani microcelulari se compoundează cu toți polimerii termoplastici cu care și poliuretanul elastomer termoplastic (TPU) este compatibil și anume : policlorură de vinil ( plastifiată, dură și semidură ) , polistiren și co-sau terpolimeri , polimetacrilat și copolimeri, policarbonat. Cu alți polimeri termoplastici se poate compounda doar prin utilizarea de compatibilizatori .In toate aceste compounduri ies în relief proprietățile deosebit de bune ale elastomerilor poliuretani termoplastici drept componentă secundară (118-125).**

5) O altă idee a procedurii este aceea de a se folosi resturile de agent de expandare ( spumare) existente în acești polimeri și de a se utiliza acestea în cazul în care se prelucrează prin procedeele și utilajele adecvate pentru acestea ( injecție-expandare )

6) **Presarea elastomerilor microcelulari poliuretani vâlțuiți prin procedeul de presare termoplastă ( menținerea lor sub presiune la cald și la rece) a demonstrat faptul că se realizează un fenomen similar cu presarea termoplastelor ,realizându-se produse cu proprietăți mecanice deosebite.**

**Aceste produse au o densitate mai mare,precum și o rezistență la rupere și o duritate mai mare decât elastomerul inițial .**

Aceste produse au anumite proprietăți îmbunătățite, după cum se va arăta față de cele inițiale și anume :

- rezistență la rupere mai ridicată
- duritate mai ridicată

#### **4.1 Procesul tehnologic de recuperare prin compoundare**

Procesul de recuperare propus are următoarele faze principale :(figura 3 )

1) Mărunțirea grobă a deșeurilor

Deșeurile de elastomer prezintă multe probleme tehnologice în operația de mărunțire .(126) Aceste probleme apar la materialele plastice cu o duritate Shore A sub 60 și care constau în următoarele :

- 1) înfășurarea în jurul rotorului agregatului de mărunțire
- 2) aglomerarea particulelor mărunțite
- 3) blocarea părților rotitoare ale morii
- 4) înfundarea sitei agregatului de măcinare

Aceste probleme specifice tuturor elastomerilor termoplastici sunt mărite prin existența unei structurii celulare, care este cerută de către forma obiectului finit .

De aceea la tăierea acestor deșeurii sunt necesare forțe foarte mari , mult mai mari decât la polimerii duri. Acest lucru a dus la utilizarea unor mori speciale , sau la realizarea unei răcirii puternice a rotorului.

# PROCES TEHNOLOGIC DE RECUPERARE A ELASTOMERILOR POLIURETANICI MICROCELULARI

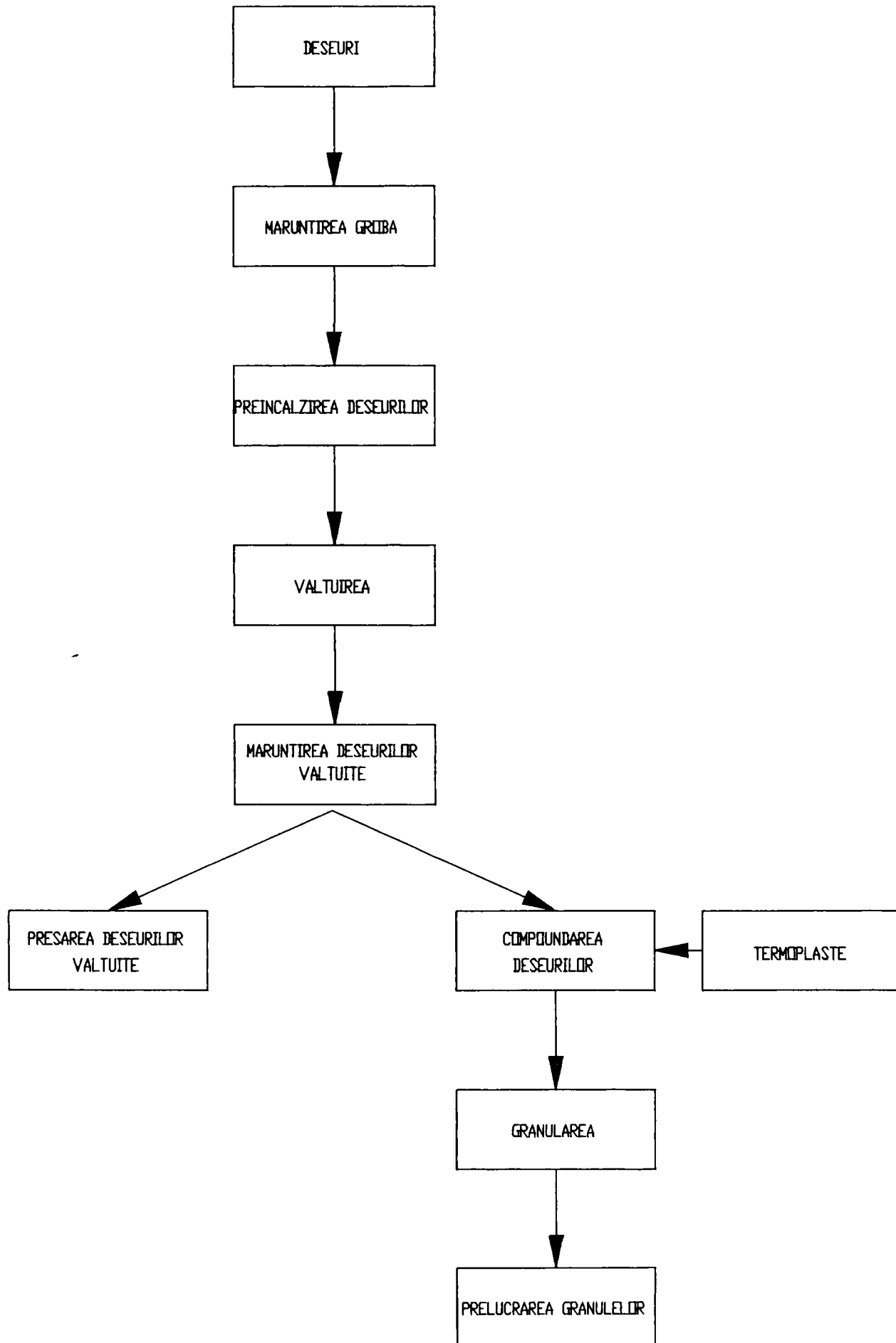


Figura nr.3 Schema procesului tehnologic de recuperare a elastomerilor poliuretanic microcelulari

Alte variante utilizate în procedeele de măcinare ale acestor deșeuri au încercat să rezolve problema prin utilizarea mai multor faze de mărunțire. (127)

Pentru evitarea unui consum excesiv de curent electric și reducerea costurilor s-a ales o fază de măcinare grobă a deșeurilor până la o dimensiune de 6-12 mm , adică o fază de mărunțire normală.

## 2) Preîncălzirea deșeurilor

Această operație este necesară din 2 puncte de vedere:

1) îndepărtarea apei din deșeuri

2) preîncălzirea propriu-zisă a deșeurilor pentru faza următoare de vâlțuire

Îndepărtarea apei din deșeuri are rolul de a preîntâmpina procesele de hidroliză ale poliuretanului în fazele următoare, adică a degradării hidrolitice în fazele termice ale procesului.

Preîncălzirea deșeurilor are drept scop atingerea temperaturii de 100-120 °C , la care se va începe operația de vâlțuire a poliuretanului . Dacă nu s-ar realiza această preîncălzire a deșeurilor ,s-ar pierde timp și energie în faza următoare unde aportul de energie este mai costisitor.

Preîncălzirea se face în etuve normale cu încălzire cu abur sau curent electric.

## 3) Vâlțuirea deșeurilor de poliuretan

Este operația cea mai importantă a procesului tehnologic. S-au realizat și încercări de vâlțuire a poliuretanului la rece ,dar acestea au fost realizate în scopul mărunțirii lui. (128) . Vâlțuirea la cald a elastomerilor poliuretanic microcelulari s-a născut din ideea de a se realiza atât o degazare într-un spațiu deschis cât și de a desface legăturile dintre macromolecule fără a provoca o degradare sau descompunere a lor.

S-au realizat încercări de a degaza elastomerii poliuretanic în extruder,dar în acest caz a fost necesară îndepărtarea gazelor ,care se formează , utilizându-se sisteme de degazare. (129)

O descriere a fenomenelor care au loc este următoarea :

Bucățile de elastomer care trec prin valț datorită elasticității sunt comprimate și apoi lipite de valțurile calde (temperatura între 120-230 °C) .

Valțurile au o deschidere de 0,1 mm pentru a preîntâmpina trecerea deșeurilor fără a se lipi de valțuri. După ce s-au lipit de valțuri deșeurile trec printre cele 2 valțuri , pierzând structura celulară devenind compacte.

După 1-2 treceri pe valț , bucățile de elastomer devin parțial topite și apoi se desfac de pe valțuri.La o temperatură prea mare ele rămân lipite de valțuri ,de aceea este necesară utilizarea unei temperaturi minime la vâlțuire. Pentru acest caz se pot prevedea racleți metalici pentru îndepărtarea lor de pe valțuri, racleți care se utilizează în industria cauciucului și cea a compoundurilor de PVC.

În figurile 4 și 5 se prezintă 2 probe de elastomeri poliuretanic după operația de vâlțuire (aspect de smoked sheets)

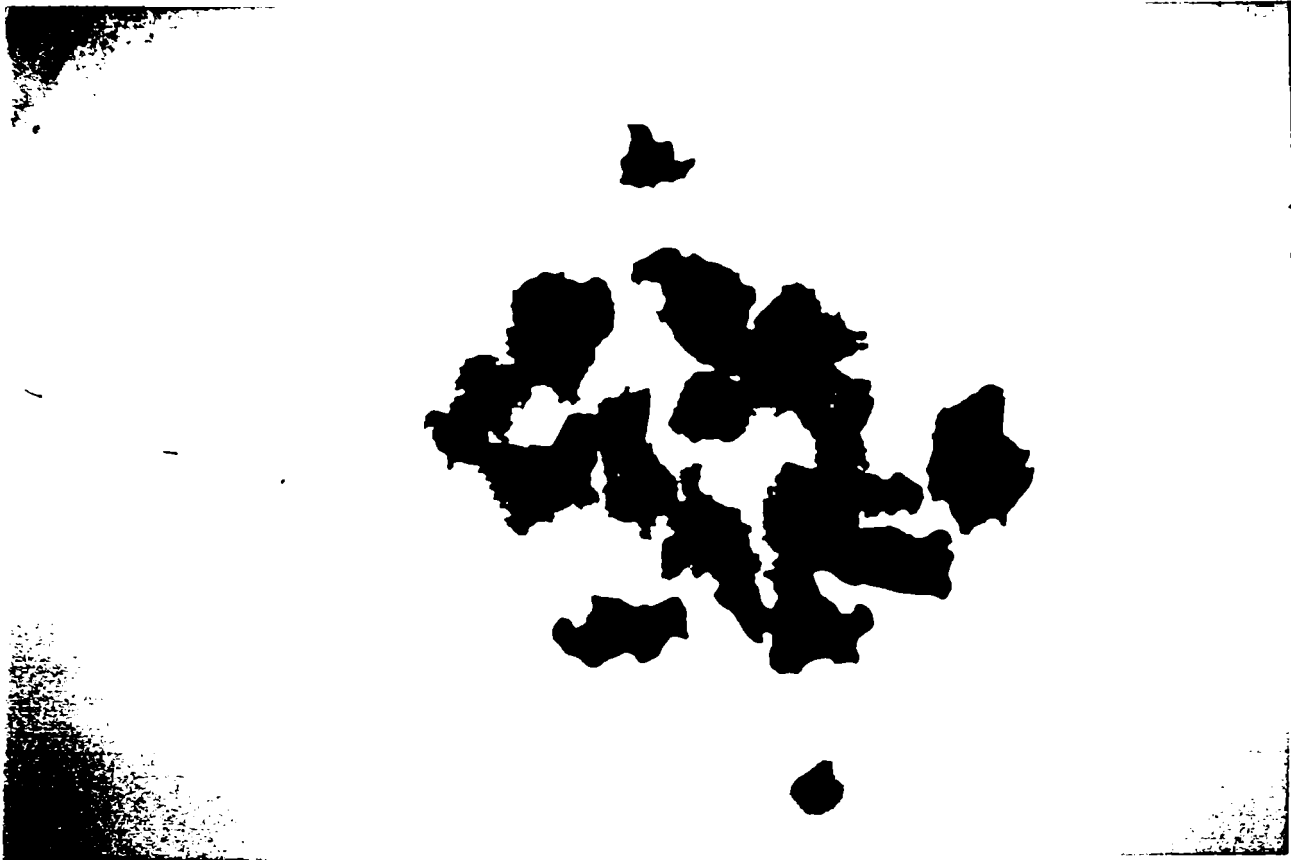


Figura nr. 4 Elastomer poliuretanic de tip Elastopan vâlțuit



Figura nr.5 Elastomer poliuretanic de tip Cellasto vâlțuit.

#### 4) Mărunțirea poliuretanului vâlțuit

Elastomerul poliuretanic microcelular devenit pseudo-termoplast poate fi măcinat în condițiile unui termoplast normal. El a pierdut elasticitatea deosebită și de aceea o mărunțire a lui nu mai prezintă problemele deosebite ce le-a ridicat forma celulară .

Morile utilizate au fost cele obișnuite cu mărimea sitei de 4mm. Alegerea mărimii sitei a fost făcută funcție de dimensiunile elastomerului cerute în următoarea fază de compoundare.

Pentru această fază s-a ales dimensiunea de 4 mm ,deoarece și componenta termoplastică a compoundului are aceste dimensiuni.

Dimensiuni prea mici ale sitei ( 1 mm sau sub ) nu ar fi adus la rezultate mai bune , ele ducând în schimb la energii deosebit de mari în procesul de mărunțire .

Cazul contrar de realizare a unor particole prea mari duce la obținerea de compounduri necorespunzătoare sau realizarea de alți parametri de compoundare.

Parametrii de compoundare care, pot fi modificați sunt:

- a) timpul de compoundare
- b) temperatura de compoundare
- c) în cazul compoundării în extruder o lungime mai mare a melcului de compoundare

#### 5) Compoundarea

Această operație se poate desfășura în mai multe utilaje tehnologice studiul ei fiind foarte important. ( 130-133).

Principalele utilaje tehnologice de compoundare sunt :

- a) extruderul cu un melc
- b) extruderul cu 2 melci
- c) valțul
- d) malaxorul

Toate aceste utilaje au rolul de a realiza o amestecare intimă a polimerilor , amestecurile fiind apoi utilizate în practică.

De aceea s-a impus un studiu al efectului utilajului de compoundare, precum și cel al parametrilor de compoundare ,care joacă un rol deosebit în proprietățile amestecurilor obținute. De calitatea acestei faze de amestecare depind toate proprietățile fizice și mecanice ale amestecurilor ( blendurilor) de polimeri, omogenitatea acestui amestec fiind de o importanță deosebită.

Omogenitatea compoundurilor de polimeri depinde de următorii parametri ai procesului :

- temperatura de lucru
- presiunea de lucru
- timpul de amestecare
- existența unor elemente de amestecare în utilajul de respectiv

În partea experimentală se vor analiza acești parametri și influența asupra proprietăților amestecurilor obținute.

Pentru polimerii moi se preferă valțul drept utilaj de compoundare. Acest lucru este posibil deoarece polimerii aceștia formează o peliculă subțire, care se poate desprinde ușor de pe valț

Polimerii termoplastici duri se compoundează prin extrudere ( cu un melc sau cu 2 melci ). Aceste utilaje realizează o amestecare avansată, în special extruderul cu 2 melci, care realizează și o mișcare de amestecare a componentelor printr-o rotire alternativă a lor de o parte și alta a cilindrului.

Acest utilaj are marele avantaj de a lucra continuu spre deosebire de celelalte utilaje ( malaxor și valț ) care lucrează discontinuu.

Desigur că un timp mai îndelungat de ședere în utilaj joacă un rol important în realizarea unei omogenități avansate.

Malaxorul este un utilaj, care poate realiza amestecarea atât a polimerilor moi cât și a celor duri. El are însă dezavantajul de a necesita o deservire mai complicată decât în cazul valțului. Spre deosebire de valț, el are avantajul de a realiza o omogenizare mai înaintată prin efectul de forfecare pe care-l prezintă cele 2 brațe.

La alegerea parametrilor și a utilajului de compoundare s-a avut în vedere în partea experimentală tipul polimerilor utilizați ( moi sau duri ), omogenitatea cerută, precum și parametrii procesului de compoundare.

Compoundurile realizate au fost granulate prin utilizarea unui cap de granulare la extrudere. În cazul malaxării și vâlțuirii s-a realizat granulara prin operația mecanică de mărunțire.

### **Prelucrarea compoundurilor**

Compoundurile realizate se pot prelucra prin diverse procedee caracteristice termoplastelor. Acestea sunt :

- 1) injecție
- 2) extrudere
- 3) presare termoplastică
- 4) calandrare

Prelucrarea prin injecție este cea mai obișnuită a acestor compounduri. Utilajele folosite sunt cele curente.

Prelucrarea prin extrudere se utilizează deasemenea frecvent tot pe utilaje existente.

Prelucrarea prin calandrare se face pentru obținerea de folii și se poate aplica la polimerii moi, care au fost compoundați cu elastomerii poliuretani microcelulari ( PVC plastifiat sau bloccopolimeri stiren-butadien, izopren-stiren etc.)

Presarea termoplastelor este o operație tehnologică mai puțin utilizată în practică. Pentru partea experimentală s-a utilizat acest procedeu pentru realizarea de plăci pentru epruvete, în conformitate cu normele standardizate ( DIN nr. 16770 ) .



#### **4.2 Procedul tehnologic de recuperare prin presare a elastomerilor poliuretatici microcelulari.**

După cum s-a arătat în figura nr.3 cel de al doilea proces tehnologic de recuperare a acestor elastomeri termoplastici constă în presarea lor ( 115).

Această presare are loc după operațiile de vâlțuire și de măcinare a deșeurilor de poliuretan, la o temperatură de 160-190 °C adică la o temperatură la care poliuretanul nu se descompune.

Procesul este o **presare termoplastică**, adică elastomerii poliuretatici microcelulari deveniți pseudo-plastici prin ruperea legăturilor dintre macromolecule curg și umplu matricea de presare precum termoplastele, la o presiune de 100-300 bari. Operația are loc la început la cald, răcirea produselor realizându-se de asemenea sub presiune.

Această presare se realizează fără a face apel la materiale auxiliare, care să funcționeze drept liant pentru particulele de măcinătură, cum se procedează în alte tehnologii (135)

Operația de presare la cald, urmată de răcirea sub presiune permite obținerea de produse mult mai compacte decât materialele inițiale și în consecință, posedând proprietățile net diferite în comparație cu deșeurile cu structură celulară

Au fost realizate și operații de presare la alți poliuretani (duri sau semiduri) unde reticularea a fost mai mare (136). Această operație însă a fost realizată doar după operația de măcinare, ele nefiind vâlțuite, operația realizând o simplă sinterizare a acestor particule.

## **CAPITOLUL V**

### **MATERIALE UTILIZATE**

## 5. Materiale utilizate

### 5.1 Justificarea materialelor alese

Pentru cercetările experimentale au fost alese următoarele tipuri de materiale:

- 1) elastomeri poliuretatici microcelulari sub formă de deșeuri
- 2) polimeri termoplastici
- 3) compatibilizatori

Alegerea lor a fost făcută în funcție de următoarele criterii :

1) Elastomerii poliuretatici microcelulari s-au ales astfel ca ei să reprezinte o gamă largă de obiecte din toate industriile : automobile , încălțăminte, construcții ,construcții de utilaje etc.

De asemenea s-au ales elastomeri cu diverse compoziții chimice ,pe bază polioli și prelungitori de lanț diferiți ,și având deci diverse flexibilități ale lanțului macromolecular.

2 ) Termoplastele utilizate acoperă o gamă largă de tipuri

S-a folosit PVC-ul, polistirenul, polimetacrilatul de metil, polietilena, polipropilena, poliamida 6.6, policarbonatul, polietilentereftalatul, copolimerul stiren-anhidridă maleică, copolimer stiren-acrilonitril, bloccopolimer stiren-butadienă ,polietilena clorurată, terpolimerul metacrilat de metil-butadienă-stiren, bloccopolimer stiren-izopren.

Principalele cercetări s-au efectuat pe 3 grupe principale de polimeri :

- 1) policlorură de vinil cu cele 3 variante . dură ,semidură și plastifiată
- 2) polistiren și copolimeri
- 3) polimetacrilat de metil și copolimeri

termoplaste compatibile cu elastomerii poliuretatici microcelulari.

Policlorura de vinil dură , polistirenul și polimetacrilatul de metil sunt polimeri duri și casanți de aceea s-a urmărit îmbunătățirea proprietăților de rezistență la șoc.

Copolimeri și terpolimeri ai stirenului și metacrilatului de metil de tip stiren-acrilonitril (SAN) , metacrilat de metil -butadienă-stiren (MBS ), stiren-anhidridă maleică (SMA) ,bloccopolimeri stiren-butadienă (SBS) etc au fost aleși pentru a se cerceta : modificarea rezistenței la șoc, alungirii la rupere și aderență.

S-au folosit și polimeri incompatibili cu poliuretanul precum polietilena și polipropilena și într-o oarecare măsură, poliamida și polietilentereftalatul cu scopul de a cerceta modificarea realizată

de introducerea acestor elastomeri ,dar în condițiile folosirii unor compatibilizatori ( 137) ,care creează o omogenitate avansată a acestor compounduri.

### 3) Compatibilizatori

Au fost aleși după principiul structurii lor chimice . După cum se cunoaște polietilena și polipropilena sunt polimeri nepolari ,iar poliuretanul este un polimer polar. De aceea în aceste cazuri drept compatibilizator s-a utilizat polipropilenă-graft -poli(anhidridă maleică)

Pentru compatibilizarea dintre polietilentereftalat, poliamidă pe de o parte și poliuretan pe de altă parte s-au utilizat 2 compatibilizatori și anume :

a) polieterestertereftalat (TPE-E) bloccopolimereterester ,care prezintă grupe amidice ,esterice și eterice în macromoleculă , grupe existente de asemenea și în elastomerii poliuretani microcelulari.

b) polieterblocamidă (PEBA ) bloccopolimer ,care prezintă grupe amidice și eterice în macromoleculă de asemenea existente în poliuretani.

La compoundurile realizate cu ajutorul compatibilizatorilor s-au folosit o cantitate de compatibilizator de 5 % ,cantitate găsită optimă ,deși date din literatura de specialitate recomandă 1-3 % ( 138 ) .

## 5.2 Elastomeri poliuretatici microcelulari

Tipurile de elastomeri poliuretatici utilizați și compoziția lor chimică sunt redați în tabelul nr. 7.

**Tabelul nr. 7**

### Tipuri de elastomeri poliuretatici microcelulari folosiți

Nr.	Denumirea comercială	Tip	Producător	Componente de bază			
				Izocianat	% NCO	componentă poliolică din	extender
1.	Elastopan		BASF	MDI -pur	24,5	acid adipic dietilenglicol etilenglicol	1,4 butandiol
2.	Elastopal	EN	BASF	NDI	23,5	acid adipic 1,4 butandiol etilenglicol	etilenglicol
3.	Elastopal	EM	BASF	MDI	23,5	acid adipic 1,4 butandiol etilenglicol	etilenglicol
4.	Bayflex		Bayer	MDI	20	1,6 hexandiol dietilenglicol etilenglicol	1,4 butandiol
5.	Cellasto		BASF	MDI	25	acid adipic 1,4 butandiol dietilenglicol	1,4 butandiol

Principalele proprietăți mecanice ale elastomerilor poliuretatici microcelulari menționați sunt redate în tabelele 8-12

**Tabel nr. 8**

### Proprietățile elastomerilor poliuretatici de tip Elastopan

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Duritatea Shore	DIN 535005	° Shore A	59
2.	Densitatea	DIN 53479	g/cm <sup>3</sup>	0,68
3.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	5,85
4.	Alungirea la rupere	„	%	401
5.	Temperatura de vitrifiere	DSC	°C	-34,82

**Tabel nr. 9****Proprietățile elastomerului poliuretanic microcelular de tip Elastopal EN**

N r.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Duritatea Shore	DIN 53505	° Shore A	85
2.	Densitatea	DIN 53479	g/cm <sup>3</sup>	0,97
3.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	35
4.	Alungirea la rupere	„	%	300
5.	Temp. vitrifiere	DSC	°C	-23,94

**Tabel nr. 10****Proprietățile elastomerului poliuretanic microcelular de tip Elastopal EM**

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Duritatea	DIN 53505	° Shore A	65
2.	Densitatea	DIN 53479	g/cm <sup>3</sup>	0,96
3.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	25
4.	Alungirea la rupere	„	%	450
5.	Temp. vitrifiere	DSC	°C	-37,61

**Tabelul nr. 11****Proprietățile elastomerului poliuretanic de tip Cellasto**

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Duritatea	DIN 53505	° Shore A	68
2.	Densitatea	DIN 53479	g/ cm <sup>3</sup>	0,65
3.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	7,0
4.	Alungirea la rupere	„	%	350
5.	Temp. vitrifiere	DSC	°C	-34,81

**Tabelul nr. 12**

**Proprietățile elastomerului poliuretan de tip Bayflex**

Nr	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Duritatea	DIN 53505	° Shore A	34
2.	Densitatea	DIN 53479	g/cm <sup>3</sup>	0,56
3.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	3,5
4.	Alungirea la rupere	„	%	500
5.	Temperatura de vitrifiere	DSC	°C	-39,54

### 5.3. Polimerii utilizați pentru compoundare

Polimerii utilizați pentru compoundare sunt arătați în tabelul nr. 13

**Tabelul nr. 13**

#### Polimerii termoplastici utilizați pentru compoundare

Nr.	Polimerul	Denumirea comercială	Tipul	Firma producătoare	Prescurtare internațională
1.	Policlorură de vinil dură	Troilit	1003	Granulat 2000	PVC
2.	Policlorură de vinil semidură	Rottolin	G 50	Rottolin	PVC
3.	Policlorură de vinil plastifiată	Troilit	5270	Granulat 2000	PVC
4.	Polistiren	Vestyron	224	Hüls AG	PS
5.	Polimetacrilat de metil	Lucryl	G 66	BASF	PMMA
6.	Copolimer stiren-anhidridă maleică	Dylark	378/80	Nova Chem.	SMA
7.	Copolimer stiren-acrilonitril	Lustran	35	Monsanto	SAN
8.	Terpolimer metacrilat de metil-butadienă-stiren	Cyrolite	GS 90	Röhm GmbH	MBS
9.	Blocopolimer Stiren-butadienă	Kraton D	1102	Shell	SBS
10.	Blocopolimer Stiren-izopren	Kraton D	1107	Shell	SIS
11.	Policarbonat	Makrolon	2400	Bayer AG	PC
12.	Polipropilenă	Hostalen PP	2150	Hoechst	PP
13.	Poliamidă 6.6	Ultramid A	3 EG 7	BASF	PA 6.6
14.	Polietilenă	Hostalen	GB 7250	Hoechst	HDPE
15.	Polietilentereftalat	Arnite	A 0 4	DSM	PET
16.	Polietilenă clorurată	Alcryn	2070	Du Pont	CPE

Principalele caracteristici ale acestor termoplaste se dau în tabelele 14-21 .



**Tabelul nr. 14****Proprietățile principale ale policlorurii de vinil-dure**

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	47
2.	Alungirea la rupere	„	%	32
3.	Modul de elasticitate	„	MPa	2970
4.	Rezistența la încovoiere	DIN EN ISO 179	MPa	52
5.	Modul de el. la încovoiere	„	MPa	3240
6.	Rezistența la șoc	DIN EN ISO 179	kJ /m <sup>2</sup>	32,4
7.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/10 min.	5,5
8.	Duritatea	ISO 868	°Sh D	80

**Tabelul nr. 15****Proprietățile policlorurii de vinil semidure**

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	27
2.	Alungirea la rupere	„	%	110
3.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/cm <sup>3</sup>	26,3
4.	Duritatea	DIN 53505	°Shore D	47
5.	Duritatea	„	°Shore A	98
6.	Rezistența la șoc	DIN EN ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	35

**Tabelul nr. 16****Proprietățile policlorurii de vinil plastifiate**

nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	Valoarea
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	9
2.	Alungirea la rupere	„	%	380
3.	Duritatea	DIN 53505	° Shore A	50
4.	Densitatea	DIN 53479	g/cm <sup>3</sup>	1,42
5.	Modul de elasticitate	DIN EN ISO	MPa	240
6.	Temperatura Vicat	DIN EN ISO 306	°C	43

Tabelul nr. 17

## Proprietățile polistirenului și copolimerilor

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	Unitatea de măsură	PS	SAN	SMA
1.	rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	44	72	34
2.	alungirea la rupere	„	%	2	3	20
3.	rezistența la încovoiere	DIN EN ISO 178	MPa	75	81	46
4.	modul de elasticitate la încovoiere	„	MPa	3360	4510	2300
5.	rezistența la șoc	DIN EN ISO 179	KJ/m <sup>2</sup>	9	25	30
6.	temperatura de stabilitate a formei	DIN EN ISO 75	°C	86	-	-
7.	temperatura Vicat	DIN EN ISO 306	°C	90	-	-
8.	Indice de curgere	ISO DIN 1133	g/ 10 min.	25	14	1,5
9.	Duritatea	ISO 868	°Sh D	84	78	80

Tabelul nr. 18

## Proprietățile PMMA și MBS

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	U.M.	PMMA	MBS
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	67	46
2.	Alungirea la rupere	„	%	4	14
3.	Rezistența la încovoiere	DIN EN ISO 178	MPa	90	60
4.	Modul de elasticitate la înc.	„	„	3740	2800
5.	Rezistența la șoc	DIN EN ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	20	26,4
6.	Temperatura de stabilitate	DIN EN ISO 75	°C		
7.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/10 min.	24	3,46
8.	Duritatea	ISO 868	°Sh	81	76

Tabelul nr. 19

Proprietățile poliolefinelor utilizate :

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	U.M.	HDPE	PP
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	26	33
2.	Alungirea la rupere	„	%	10	18
3.	Rezistența la încovoiere	DIN EN ISO 178	MPa	31	36
4.	Modul de elasticitate	„	„	1020	1340
5.	Rezistența la șoc	DIN EN ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	29,6	36,4
6.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/10 min.	10	4
7.	Modul de elast. la alungire	DIN EN ISO 527	MPa	980	1200
8.	Duritatea	ISO 868	°Sh	64	73

Tabelul nr. 20

Proprietățile polimerilor din clasa engineering :

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	U.M.	PA 6.6	PET	PC
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	80	55	63
2.	Alungirea la rupere	„	%	26	3,5	6
3.	Rezistența la încovoiere	DIN EN ISO 178	MPa	95	64,1	70
4.	Modul de elasticitate	„	„	3800	2800	2610
5.	Rezistența la șoc	DIN EN ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	32,6	18,4	28,1
6.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/10 min.	62	51	17
7.	Modul de elas. la alung.	DIN EN ISO 527	MPa	3000	2500	2300
8.	Duritatea	ISO 868	°Sh	78	81	84

**Tabelul nr. 21****Proprietățile polimerilor moi utilizați pentru compundare :**

Nr.	Proprietatea	Metoda de verificare	U.M.	SBS	SIS	CPE
1.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	33	28	15
2.	Alungirea la rupere	„	%	880	1300	300
3.	Modul de elasticitate	„	MPa	180	160	210
4.	Duritate	DIN 53505	°Shore A	68	72	70
5.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/10 min	3,6	6,5	-

**5.4. Compatibilizatorii**

Compatibilizatorii utilizați sunt arătați în tabelul nr.22

**Tabelul nr. 22****Compatibilizatorii folosiți**

Nr.	Polimerul	Denumirea comercială	Tipul	Firma producătoare	Prescurtarea internațională
1.	Polipropilenă-etilenă grefată cu anhidridă maleică	Exxelor	VA 1803	Exxon	EPM-gMA
2.	Polieterestertereftalat	Arnitel	UM 740	AKZO	TPE-E
3.	Polieterblocamidă	Pebax	5533	Atochem	PEBA

Proprietățile acestora sunt prezentate în tabelul nr. 23

**Tabelul nr.23****Proprietățile principale ale compatibilizatorilor**

Nr.	Proprietatea	metoda de verificare	U.M.	EPM-g MA	TPE-E	PEBA
1.	Temperatura de topire	DSC	°C	183	217	195
2.	Indice de curgere	DIN ISO 1133	g/10 min.	8	5	9,4
3.	Rezistența la rupere	DIN EN ISO 527	MPa	14	46	35
4.	Alungirea la rupere	„	%	250	340	380

## **CAPITOLUL VI**

### **RECUPERAREA ELASTOMERILOR POLIURETANICI MICROCELULARI PRIN METODA COMPOUNDĂRII LOR CU POLIMERI TERMOPLASTICI**

## 6. Recuperarea poliuretanilor microcelulari prin metoda compoundării lor cu polimerii termoplastici.

### 6.1 Fazele procesului de recuperare

După cum s-a arătat în figura nr.3 pag. 31 fazele procesului de recuperare încep cu o mărunțire grosieră a obiectelor de poliuretan.

Această fază s-a realizat pe mori industriale, de aceea nu s-au făcut cercetări legate de această fază , ea fiind obișnuită pentru operațiile de mărunțire.

#### 6.1.1 Vălțuirea

Vălțuirea are drept scop desfacerea legăturilor dintre macromoleculele de poliuretan, de aceea este o fază importantă și studierea ei duce la concluzii importante legate de proces.

Acest studiu a fost legat și de faza de preîncălzire ,care are o influență asupra fazei de vâlțuire. Astfel a fost studiată influența timpului și a temperaturii de preîncălzire asupra timpului de vâlțuire. La menținerea constantă a aceluiași tip de elastomer microcelular și anume Elastopan au fost efectuate următoarele încercări ,cu aceeași cantitate de elastomer ( 500 g) arătate în tabelul nr. 24

**Tabelul nr. 24**

#### Influența parametrilor de preîncălzire asupra timpului de vâlțuire

Nr.	Timp de preîncălzire minute	temperatura de preîncălzire °C	Timpul de vâlțuire minute
1.	0	-	40
2.	20	100	25
3.	40	100	20
4.	60	100	15
5.	80	100	13
6.	20	110	23
7.	40	110	18
8.	60	110	13
9.	80	110	11
10.	20	120	20
11.	40	120	15
12.	60	120	10
13.	80	120	8

Timpul de vâlțuire reprezintă timpul în care poliuretanul Elastopan ajunge în starea reprezentată în figura nr.4 pagina33 ,în care legăturile dintre macromolecule au fost desfăcute ,poliuretanul fiind într-o stare plastică asemănătoare cu a cauciucului .

După cum se observă din tabel timpul de preîncălzire joacă un rol pozitiv ,care duce la scăderea timpului de vâlțuire la aceeași cantitate. De la un timp de vâlțuire de 40 de minute fără nici o preîncălzire se ajunge la scurtarea însemnată a acestuia prin preîncălzirea deșeurilor de Elastopan. Acest timp de vâlțuire scade atât cu durata timpului de încălzire cât și cu creșterea temperaturii de încălzire. Preîncălzirea nu este voie să fie făcută la o temperatură prea mare timp îndelungat ,câci poate să ducă la degradări termice ale poliuretanului.

Aceste încercări de vâlțuire s-au efectuat pe un valț de tip W 110 P realizat de firma Collin. O descriere complexă a unei încercări efectuată pe mai multe tipuri de poliuretan este prezentată în figura nr. 6

Pe diagramă s-au înregistrat temperaturile valțului de lucru pe 4 zone de lucru reprezentate prin 4 culori diferite.( valț din față mijloc și lateral -valț din spate mijloc și la margine )

De asemenea s-a înregistrat și consumul de curent (Strom) pe cele 2 valțuri ( v-valțul din față h-valțul din spate ) precum și numărul de rotații pe care l-au efectuat cele 2 valțuri în timpul acestei încercări complexe.

Proba a fost efectuată pentru o perioadă de timp de 2 ore în timp în care s-a înregistrat pe abscisă timpul de început și apoi pentru fiecare elastomer intervalele de timp .

La aceste intervale au fost indicate atât valoarea temperaturii cât și cel al parametrilor utilajului consumul de curent cât și numărul de rotații efectuat de valțuri atât cel din față cât și cel din spate.

Au fost încercate toate tipurile de elastomeri poliuretanic microcelulari pentru a se putea trage concluzii asupra comportării lor în acest proces de vâlțuire.

După cum rezultă din diagramă parametrii de vâlțuire au fost diferiți pentru fiecare tip de elastomer. Acest lucru duce la concluzia că structura chimică a elastomerului joacă un rol important în această fază. Astfel elastomerul pe bază de izocianat NDI (Elastopal EN) necesită o temperatură de vâlțuire mai mare , datorită faptului că el posedă segmente dure ,care se înmoaie la temperaturi mai ridicate. De asemenea elastomerul Cellasto posedând segmente dure mai numeroase prezintă o temperatură de vâlțuire mai ridicată, ceea ce face ca el să fie utilizat în compounduri cu termoplaste ,care au temperaturi de topire mai ridicate.

La fiecare început de determinare are loc o creștere a consumului de curent electric, deci o creștere a energiei consumate.Acest lucru este valabil și pentru numărul de rotații, care se stabilizează prin intrarea în regimul normal de lucru.

Timpul de vâlțuire a fost diferit la fiecare tip de elastomer, deși cantitatea utilizată a fost aceeași. Acest timp este diferit și el depinde de structura elastomerilor.

Teoria lui Gaskell ( 139) privind curgerea hidrodinamică a materialelor printre cilindrii valțurilor relevă faptul că aceste materiale sunt considerate lichide newtoniene incompresibile ,care au o curgere laminară .Spre deosebire de alte utilaje (mașina de injecție , extrudere ) presiunile ,care acționează în acest utilaj sunt mult mai reduse ( max. 80-100 bar) ,care determină caracterul laminar al curgerii (117) De aceea această prelucrare termomecanică este neturbulentă,sau blândă pentru polimerii care se vâlțuiesc.

Acest lucru este foarte important deoarece doar astfel se poate realiza atât o degazare corespunzătoare a polimerilor elastomerici microcelulari, cât și o desfacere a legăturilor dintre macromoleculele de poliuretan, fără distrugerea lor.

La temperaturi mai ridicate ale valțului efectele de curgere se îmbunătățesc (140) prin aportul adus de căldură, totuși în acest caz, se are în vedere o limită a acestei temperaturi, care este legată de temperatura de descompunere a poliuretanului.

Parametrii de vâlțuire au fost fixați de așa manieră încât materialul vâlțuit să corespundă condițiilor ulterioare de prelucrare. Acești parametri s-au determinat prin încercări prealabile și sunt redată în tabelul nr. 25

**Tabelul nr. 25**

**Parametrii principali de vâlțuire ai elastomerilor poliuretani microcelulari utilizați**

Nr.	Elastomerul	Temperatura inițială °C	Temperatura finală °C	Număr de rotații pe minut maxim	Număr de rotații stabilizat rpm	Consum de curent la maxim 1/10 A	consum de curent stabilizat A	Timp de vâlțuire minute
1.	Elastopal EN	170	197	15	8	12	50	21
2.	Elastopal EM	197	218	24	7	21	60	24,5
3.	Cellasto	220	190	19	15	15	70	22,5
4.	Elastopan	190	150	27	15	24	60	19,5
5.	Bayflex	150	130	32	20	26	150	21

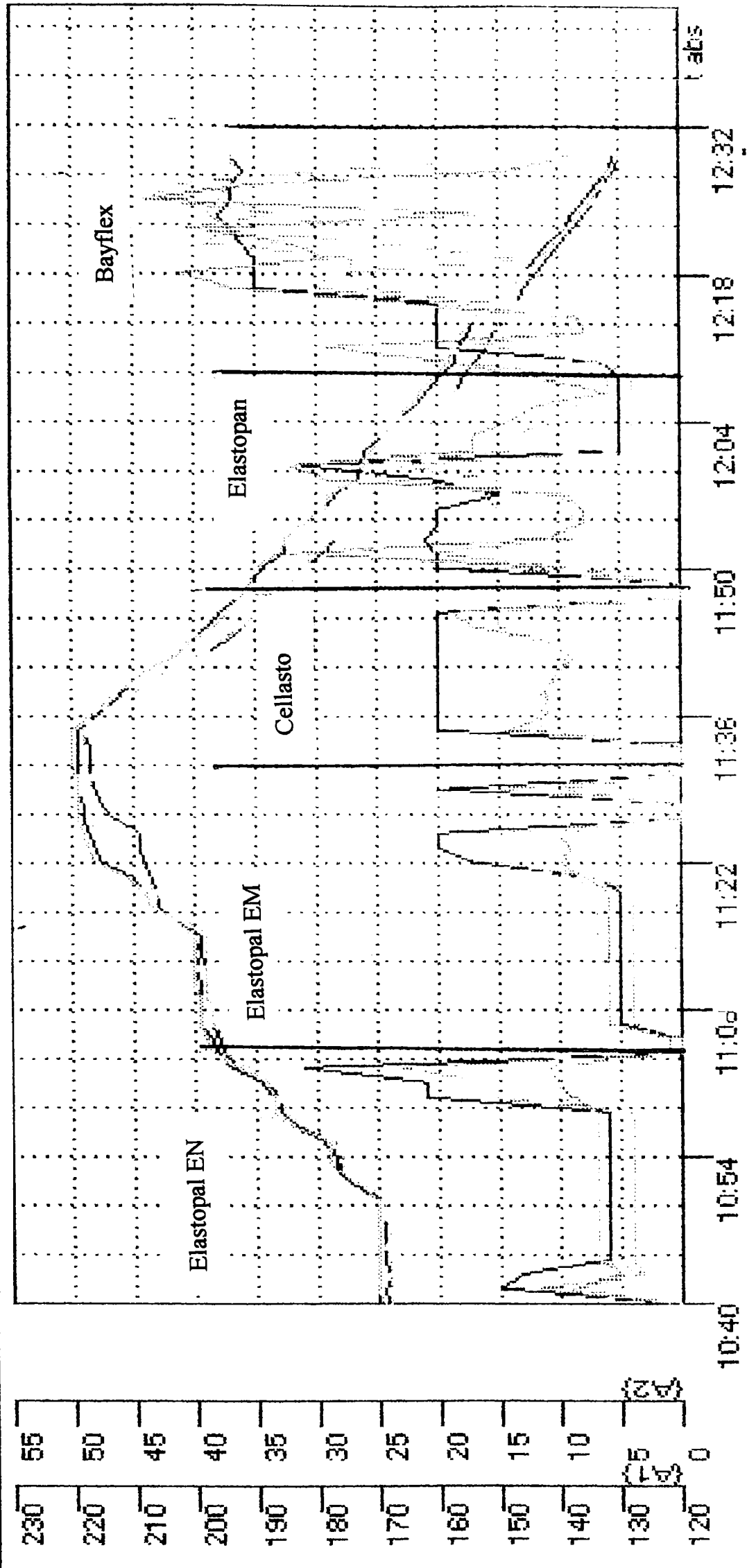
După cum se observă din tabel, la fiecare din acești elastomeri s-au utilizat alți parametri tehnologici, parametrii, care depind de structura elastomerilor. Acești parametri au fost fixați la început funcție de temperatura necesară. Ceilalți parametri s-au fixat automat funcție de efectul de vâlțuire dorit ( rotații pe minut, consum de curent ). Temperaturile utilizate au fost de natură să nu provoace descompuneri ale polimerilor, (la limita maximă) iar numărul de rotații al valțului a fost reglat automat, după evoluția procesului de desfacere a legăturilor dintre macromolecule. La elastomerii mai elastici a fost necesar un număr mai mare de rotații, deoarece materialul fiind mai elastic, tinde să părăsească valțul fără a fi topit, adică fără a fi făcut pseudo-plastic și degazat. La elastomerii mai duri s-a avut în vedere faptul că ei având o proporție mai mare de segmente dure, temperatura de topire a acestora fiind mai ridicată, s-au utilizat temperaturi adecvate, mai ridicate.

La temperaturi cu 10-20 °C peste temperaturile optime de vâlțuire s-a observat următorul fenomen:

Elastomerii poliuretani microcelulari se degazează și materialul devine mai fluid, el rămânând lipit de valț, iar desfacerea lui de valțuri este foarte dificilă. La răcirea valțului materialul devine din nou solid, dar el rămâne lipit de valț, desprinderea lui de pe valț fiind extraordinar de dificilă. De aceea alegerea unei temperaturi adecvate tehnologic este de o importanță deosebită pentru procesul tehnologic ales.



FECON-TREND 22.07.98 ALT-h = HILFE



- {A1} Istwert Gerät 26 Zone 1 [°C]
- {A1} Istwert Gerät 26 Zone 2 [°C]
- {A1} Istwert Gerät 26 Zone 4 [°C]
- {A1} Istwert Gerät 26 Zone 5 [°C]
- {A2} Istwert Gerät 26 Drehzahl v [rpm]
- {A2} Istwert Gerät 26 Drehzahl h [rpm]
- {A2} Istwert Gerät 26 Strom v [1/10 A]
- {A2} Istwert Gerät 26 Strom h [1/10 A]

Figura nr.6 Diagrama procesului de vâltuire a elastomerilor poliuretatici microcelulari

### **Concluzii privind faza de vâlțuire:**

- 1) Faza de vâlțuire este faza cea mai importantă în procesul de recuperare a elastomerilor poliuretatici microcelulari.
- 2) Această fază fiind un proces termomecanic în care asupra macromoleculor acționează forțe mecanice mai slabe decât în injecție și extrudare (117) conduce la ruperea legăturilor fizice dintre macromoleculele elastomerilor fără a se provoca o descompunere a acestora.
- 3) Temperatura fazei de vâlțuire depinde de natura elastomerului poliuretanic microcelular și ea este determinată de caracterul segmentelor " tari " din elastomeri.
- 4) Un caracter elastic prea pronunțat duce la dificultăți în procesul de vâlțuire, elastomerii poliuretatici microcelulari elastici putând trece printre valțuri fără o plasticizare ( desfacere a legăturilor dintre macromolecule) și trecerea de la o structură celulară la una compactă. De aceea se impune mărirea numărului de treceri ,respectiv creșterea turației valțurilor
- 5) O temperatură prea ridicată duce la o degradarea macromoleculor cu formarea de produși lichizi, care creează probleme tehnologice deosebite prin desfacerea materialului de pe valț și furnizează produși cu proprietăți inferioare .
- 6) Preîncălzirea elastomerilor poliuretatici microcelulari joacă un rol important . Prin această preîncălzire se îndepărtează apa existentă în deșeuri, apă , care poate provoca degradări hidrolitice ,iar produsele rezultate pot provoca greutateți în celelalte operații tehnologice, sau în timpul prelucrării. Ea duce la o scurtare a timpului tehnologic de vâlțuire .
- 7) Consumul de curent în această operație depinde de caracterul elastomerului poliuretanic, el prezentând un maxim la introducerea elastomerilor pe valț , apoi stabilizându-se .
- 8) O vâlțuire corespunzătoare este deosebit de importantă pentru întreg procesul tehnologic, de calitatea acestei faze depinzând proprietățile fizice și mecanice atât ale compoundurilor cât și ale elastomerilor poliuretatici presaiți.

### 6.1.2 Măcinarea fină

Necesitatea operației de măcinarea fină a deșeurilor de elastomerii poliuretanic microcelulari vâlțuiți poate fi concretizat în următoarele :

1) După cum se observă și din figurile nr. 4 și 5 acești polimeri vâlțuiți se prezintă sub formă de foi . Prelucrarea lor ca atare este imposibilă deoarece sunt totuși prea elastice pentru fazele următoare de compoundare și prelucrare prin injecție ,extrudere etc.

2) Se cunoaște faptul că în operația de compoundare ,mărimea particolelor joacă un rol important în realizarea unei omogenități mai avansate. (141).

S-a urmărit obținerea unui randament maxim, alegerea unui utilaj adecvat cu cele mai bune caracteristici, precum și alegerea unor parametrii de măcinare corespunzători pentru această fază.

Rezultatele acestei operații sunt date de analizele granulometrice ,care s-au realizat pe materialele mărunțite.

Pentru determinarea parametrilor optimi la această fază s-a efectuat o analiză premergătoare și anume o mărunțire comparativă dintre aceeași cantitate de elastomer poliuretanic microcelular ( 1000 g) din material nevâlțuit ,precum și vâlțuit. A fost ales același elastomer poliuretanic microcelular de tip Elastopan ,care a fost măcinat în condițiile următoare:

Mărimea sitei : 4 mm

Numărul de rotații al rotorului : 1500 rpm

Timpul necesar de măcinare pentru cele 2 tipuri de materiale a fost următorul :

a) material nevâlțuit -17 minute

b) material vâlțuit-5 minute

Timpul de măcinare pentru cele 2 materiale a fost timpul în care această cantitate a fost complet măcinată de către utilaj ,restul ce a rămas pe sită (nemăcinat ) fiind de 2,5 %. Acești timpi au fost cronometrați .

După cum se observă din comparație( 17 minute material nevâlțuit -față de 5 minute material vâlțuit ) randamentul acestei operații este mult mai ridicat în cazul în care poliuretanul elastomeric microcelular a fost supus la o operație termomecanică de vâlțuire.

S-a arătat acest lucru deoarece tehnologiile de recuperare ale elastomerilor microcelulari poliuretanic existente pornesc de la o măcinare directă a deșeurilor , fără a le supune operației de vâlțuire, ceea ce provoacă utilizarea de energii deosebite în aceste operații de mărunțire, uneori fiind necesară realizarea unei răcirii deosebite ale utilajului,sau lucru sub atmosferă de azot.( 142)

A fost utilizată o moară de laborator de tip Alpine 20 /12 Ro , care oferă un randament mai ridicat.

Parametrii acestei faze,de care depinde timpul de măcinare sunt următorii :

- tipul de elastomer
- dimensiunea granulelor ( respectiv mărimea găurilor sitei)
- tipul de moară

Influența mărimii primilor 2 parametri ( tipul de elastomer și mărimii sitei de măcinare ) asupra timpului de măcinare (obținerea unui randament de 97,5 % măcinătură ) se prezintă în tabelul nr .26

**Tabelul nr.26**

**Influența mărimii sitei asupra timpului de măcinare**

Nr.	Elastomerul poliuretanic	Mărimea sitei (mm)	Timp de măcinare( minute)
1.	Elastopal EN	5	3,5
2.	Elastopal EM	5	4
3.	Elastopan	5	4,5
4.	Cellasto	5	4
5.	Bayflex	5	4,5
6.	Elastopal EN	4	4
7.	Elastopal EM	4	4,5
8.	Elastopan	4	5
9.	Cellasto	4	4,5
10.	Bayflex	4	5,5
11.	Elastopal EM	3	5,5
12.	Elastopal EN	3	6
13.	Elastopan	3	6,5
14.	Cellasto	3	6
15.	Bayflex	3	7

După cum se observă din tabelul nr.26 există diferențe în ceea ce privește timpul înregistrat pentru măcinare. Astfel cu cât un elastomer a fost mai dur(Elastopal EN ,Cellasto sau Elastopal EM) cu atât se macină mai ușor, el prezentând o elasticitate mai redusă și o rezistență mai redusă la mărunțire. Elastomerii poliuretanici mai elastici de tip Bayflex prezintă o mărunțire mai dificilă ,lucru ,care a dus la modificare numărului de rotații și în timpul operației de vâlțuire.Ei păstrează acest caracter mai elastic și după prelucrarea termomecanică pe valț.

Din tabel se observă faptul că există mici diferențe în ceea ce privește mărimea sitei. S-a lucrat cu site de la 3-5 mm , site uzuale pentru morile de laborator. Alegerea sitei de 4 mm s-a făcut pe baza faptului că la aceste dimensiuni sunt randamentele optime ,iar mărimile particulelor sunt obținute pentru faza de compoundare.

La alegerea utilajului s-a avut în vedere și randamentul realizat de aceste utilaje.S-au făcut încercări și pe alte utilaje de laborator, la care s-au obținut însă randamente mai scăzute ale acestei operații ,de aceea s-a ales acest utilaj unde randamentul a fost optimal ,iar rezultatele corespunzătoare. Randamentul operației de măcinare, precum și a diverselor site , utilaje etc. s-a

făcut prin cântărire. Se consideră o operație de acest gen terminată când 97,5 % din cantitate este mărunțită și trece prin sita instalată.(analiza granulometrică ).Influența tipului de moară de măcinat asupra randamentului acestei faze ( cel de al treilea parametru ) se prezintă în tabelul nr. 27

**Tabel nr.27**

**Tipuri de mori utilizate pentru măcinare**

Nr.	Tipul de moară de laborator	Firma producătoare	Numărul de rotații	Timpul necesar minute
1.	20 /12 Ro	Alpine	1500	5
2.	PS 3	Pallman	1500	5,5
3.	B3/F3	Getecha	1500	6,5
4.	SM 2000	Retsch	1430	30

După cum se vede din tabel ,la aceași cantitate de 1000 g elastomer poliuretanic microcelular de tip Elastopan au fost realizați timpi diferiți,cel mai bun fiind cel realizat de moara de tip 20/12 Ro.

Pe 2 tipuri de poliuretani( Elastopan și Cellasto) s-a întocmit graficul numărul 7 de distribuire a mărimii granulelor după operația de măcinare ,care se dă drept exemplu ( pentru celelate 3 tipuri de poliuretan s-a executat un alt experiment ).Ele au fost măcinate în următoarele condiții (parametrii ):

Tip de moară de măcinare: SM 100 ( Firma Retsch)

număr de turații al morii : 1430 rpm

cantitatea testată : 20 g Cellasto) ,resp. 45 g (Elastopan)

durata măcinării : cca 2 minute.

Aceste analize granulometrice se fac pentru a determina eficiența sitei utilajului și eficiența utilajului de mărunțire .Ele se execută prin sitare pe o sită automată ,care cântărește cantitatea de material rămasă pe sita respectivă. Cantitatea totală trecută prin diverse site trebuie să fie de 100 %,iar pa baza cantității trecute prin sită se întocmește un grafic de repartizare a măcinăturii prin reprezentarea cantității funcție de % trecut .Pe abscisă se trece mărimea particolei în  $\mu\text{m}$  iar pe axa y se trece cantitatea în % . Astfel se observă din graficul de repartizare a mărimii particolelor obținute, că acestea sunt în cazul de față curinse în proporție de 97,5 % sub mărimea de 4mm. Din aceasta se observă faptul că la elastomerul de tip Elastopan majoritatea este cuprinsă între 1600-2000  $\mu\text{m}$  ,iar la elastomerul de tip Cellasto avem o majoritatea a particolelor cuprinse între 2000 și 2800  $\mu\text{m}$ .Analizele au fost efectuate pe aparatul de sitare de tip AS 200/S. S-a observat practic faptul că la acești doi elastomeri poliuretatici distribuția particolelor este majoritară până la 2800  $\mu\text{m}$ , ceea ce denotă o bună premisă pentru operația de compoundare.

S-a observat faptul că în aceste operații de măcinare cantitatea de particole foarte mici de sub 500  $\mu\text{m}$  a fost foarte mică ,ceea ce este de asemenea o măsură bună a operației de mărunțire.

Aceste particole ar deranja în operația de compoundare și ar duce la fenomene nedorite de descompunere ale macromoleculelor în operațiile termomecanice de compoundare ,unde acționează temperaturi și presiuni ridicate.De aceea repartizarea granulometrică realizată este considerată ideală pentru următoare fază de compoundare.

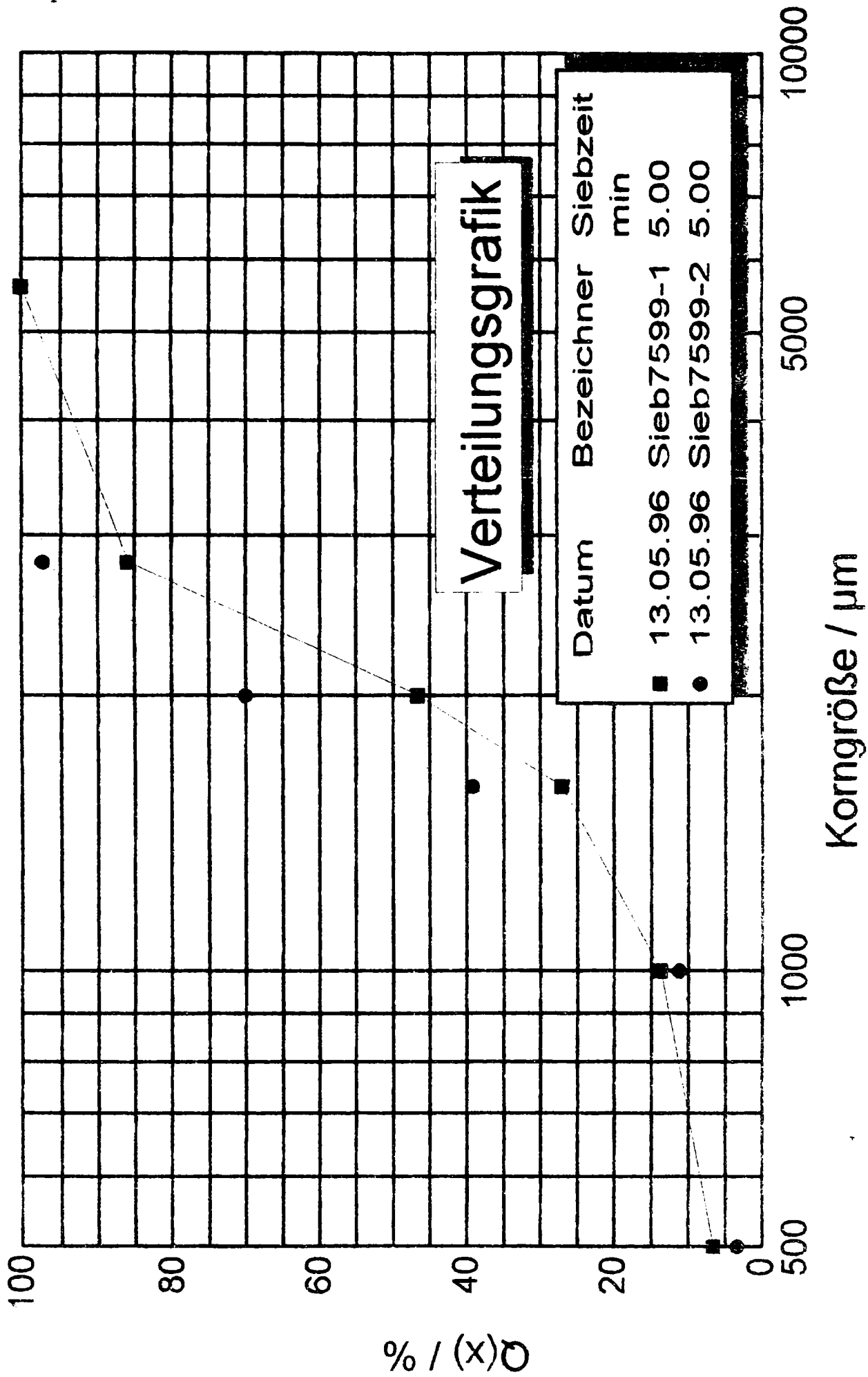


Figura nr.7 Diagrama de repartizare a mărimii măcinării de elastomeri poliuretanicici microcelulari vâltuiți și apoi mărunțiți

### **Concluzii privind procesul de măcinare fină :**

- 1) Procesul de măcinare fină a elastomerilor poliuretatici microcelulari este un proces important. Chiar dacă el este un simplu proces mecanic și nu termomecanic ,unde practic nu au loc reacții chimice ,condițiile adecvate pentru acest proces sunt foarte importante mai ales pentru fazele următoare.
- 2) Mărimea sitei joacă un rol foarte important. Prin alegerea unei site adecvate ,se pot realiza mărimile optime ale particulelor elastomerilor poliuretatici pentru fazele termomecanice următoare unde temperatura și presiunea sunt mai ridicate ca și în cazul procesului de vâlțuire. Mărimea de 4mm pentru sita morii de măcinat este ideală ,ea oferând atât un randament corespunzător, cât și dimensiuni adecvate pentru compoundare.
- 3) Analizele granulometrice realizate pe aparatul AS 200/C pentru 2 elastomeri au fost confirmate pe aparatul HELIOS al firmei SYMPATEC pentru ceilalți 3 elastomeri și relevă faptul că distribuția granulometrică a elastomerilor poliuretatici microcelulari este adecvată și că mărimea de 4mm sau sub este majoritară în cadrul particulelor realizate, randamentul fiind foarte ridicat (97,5 % în cazurile analizate). Acest lucru presupune faptul că în operațiile următoare acești elastomeri se pot amesteca în condiții optime cu alți polimeri.
- 4) Cantitatea de particole foarte mici, de sub 250 μm este redusă ,ceea ce este de asemenea o oglindire a repartizării înguste a particulelor. Aceste particole ar deranja în operațiile următoare termomecanice
- 5) Tipul de utilaj ,care se alege este de asemenea important deoarece el influențează atât repartizarea particulelor, cât și randamentul operației.
- 6) Se recomandă folosirea morilor cu cuțite ,aceste utilaje fiind cele mai adecvate pentru mărunțirea termoplastelor și a elastomerilor, morile de alt tip nefiind corespunzătoare.(143).



### 6.1.3 Compoundarea

Această fază a procesului tehnologic are rolul de a realiza amestecuri fizice (145), cu proprietăți fizice și mecanice deosebite dintre elastomerii poliuretani microcelulari și o serie de polimeri termoplastici. Această fază este de o importanță deosebită, deoarece ea duce la realizarea de noi amestecuri polimerice, care preiau atât proprietățile termoplastelor inițiale cât și cele ale elastomerilor poliuretani, supuși procesului de recuperare.

Utilajele tehnologice, care se folosesc pentru această operație termomecanică, joacă un rol deosebit în ceea ce privește amestecarea, omogenitatea și proprietățile compunilor (146). Pentru procedeul tehnologic conceput s-a folosit o amestecare a polimerilor în topitură (147) deoarece acest procedeu presupune o omogenizare ridicată a polimerilor termoplastici.

Pentru amestecarea intensivă a polimerilor în fază de topitură s-au utilizat următoarele utilaje:

a) extrudare cu un melc

b) extrudare cu 2 melci

c) malaxor (plastograf)

d) valțuri

Aceste utilaje pot lucra în sisteme de amestecare turbulent și laminar: (148)

Pentru realizarea de amestecuri omogene, care au proprietăți mecanice corespunzătoare concură următorii factori ai procesului de omogenizare: (149)

1) timpul de amestecare

2) efectul de forfecare al polimerilor în topitură

3) temperatura de amestecare

4) proprietățile reologice ale polimerilor

Având în vedere complexitatea temei (omogenizarea pe diverse utilaje) s-au efectuat o serie de amestecuri pe toate tipurile de utilaje arătate, făcându-se apoi comparații în ceea ce privește omogenitatea amestecurilor, prin utilizarea metodelor de analiză adecvate în ceea ce privește compatibilitatea polimerilor, care să ducă la concluzii corespunzătoare în privința proprietăților acestora.

Compoundurile realizate sunt prezentate în tabelul nr. 28, iar metodele de analiză folosite pentru aprecierea gradului de compatibilitate sunt redate în tabelul nr. 29.



Tabelul nr. 28

## Compounduri realizate

Nr.	Polimer de bază	%	Tip de poliuretan	%	Compatibilizator	%	Utilaj de compoundare
1.	PVC -dur	60	Elastopan	40	-		Extruder cu 2 melci
2.	„	80	„	20	-		„
3.	„	85	„	15	-		„
4.	„	90	„	10	-		„
5.	PVC -semidur	80	„	20	-		„
6.	„	80	„	20	-		Valț
7.	PVC -plastifiat	70	„	30	-		Extruder cu 2 melci
8.	PVC-plastifiat	75	„	25	-		„
9.	„	80	„	20	-		„
10.	„	80	„	20	-		Valț
11.	„	80	Cellasto	20	-		„
12.	„	80	Elastopal EM	20	-		„
13.	„	80	Elastopal EN	20	-		„
14.	„	80	Bayflex	20	-		„
15.	PS	80	Elastopan	20	-		Malaxor
16.	„	80	„	20	-		Extruder cu 2 melci
17.	„	85	„	15	-		„
18.	„	90	„	10	-		„
19.	„	80	Cellasto	20	-		„
20.	„	80	Elastopal EM	20	-		„
21.	„	80	Elastopal EN	20	-		„
22.	PMMA	80	Elastopan	20	-		Extruder cu un melc
23.	„	80	„	20	-		Extruder cu 2 melci
24.	„	85	„	15	-		„
25.	„	90	„	10	-		„
26.	„	80	Cellasto	20	-		„
27.	„	80	Elastopal EM	20	-		„
28.	„	80	„ EN	20	-		„
29.	SAN	80	Elastopan	20	-		„
30.	„	80	„	20	-		Malaxor
31.	MBS	80	„	20	-		Extruder cu 2 melci
32.	„	80	„	20	-		Malaxor

33.	SMA	80	„	20	-		Extruder cu 2 melci
34.	SMA	80	Elastopan	20	-		Malaxor
35.	SBS	80	„	20	-		Extruder cu 2 melci
36.	SIS	80	„	20	-		„
37.	PC	80	Cellasto	20	-		„
38.	CPE	80	Elastopan	20	-		„
39.	HDPE	75	„	20	EPM-grefat	5	„
40.	PP	75	„	20	„	5	„
41.	PET	75	Cellasto	20	Polieterester	5	„
42.	„	75	„	20	PEBA	5	„
43.	PA 6.6	75	„	20	Polieterester	5	„
44.	„	75	„	20	PEBA	5	„

Drept elastomer de bază a servit Elastopanul ,iar la compoundurile ,care au necesitat temperaturi mai mari a fost ales Cellasto ,un elastomer care are temperatura de descompunere mai mare decât Elastopanul.

Tabel nr. 29

**Metode de analiză pentru caracterizarea gradului de omogenizare al amestecurilor ( blendurilor ) de polimeri (150)**

Nr.	Metoda de analiză	Aparatul utilizat	Mărimi ce se contribuie la aprecierea gradului de omogenizare
1.	Microscopie electronică (REM ) (SEM)	Microscop cu baleiaj	Mărimea particolelor Impărțirea fazelor
2.	Analize termice	Analizator DSC	Determinarea punctului de vitrifiere
		Analizator DTA	Determinarea cristalinității
		DMA	Determinarea punctelor la topire și descompunere
3.	Metoda analizei dinamic-mecanice	Analizator DMA	Modulul de elasticitate de forfecare ( $G^*$ ) Modulul de elasticitate complex ( $E^*$ )
4.	Metode reologice	Reometru	viscozitatea topiturilor ( viteza de forfecare )
		Indexer de curgere	indicele de curgere volumetric și gravimetric
5.	Metode mecanice	Aparat universal de întindere și încovoiere	rezistența la rupere
			alungirea la rupere
			modul de elasticitate la întindere
			rezistența la încovoiere
			deformarea la încovoiere
			modul de elasticitate la încovoiere
	Pendul de rezistență la șoc	rezistența la șoc	

### 6.1.3.1. Compoundarea pe extrudare cu 2 melci

Compoundarea de acest tip s-a realizat pe un extruder de laborator de tip Weber CES 40 .In urma determinărilor preliminare ,parametrii de lucru fixați sunt arătați în tabelul nr.30

**Tabelul Nr.30**

**Parametrii utilizați la compoundarea pe extruderul CES 40 -Weber**

Nr.	Polimer de bază	%	Component poliuretanic	%	Temperatura ° C	Presiunea bar
1.	PMMA	90	Elastopan	10	220	118
2.	„	85	„	15	220	114
3.	„	80	„	20	„	114
4.	„	80	Elastopal EM	20	„	116
5.	„	80	Elastopal EN	20	„	116
6.	„	80	Cellasto	20	„	112
7.	PS	90	Elastopan	10	200	113
8.	„	85	„	15	„	116
9.	„	80	„	20	„	114
10	„	80	Elastopal EM	20	„	115
11	„	80	Elastopal EN	20	„	116
12.	„	80	Cellasto	20	„	118
13.	SAN	80	Elastopal	20	210	114
14.	SMA	80	„	20	240	115
15.	MBS	80	„	20	220	111

Pentru polimerii termoplastici ,care se obțin prin policondensare (151-153) (PA 6.6 ,PC precum și PET ) și care sunt foarte sensibili la hidroliză s-a utilizat un extruder special de tip Leistritz 27/ GL 360 prevăzut cu vid. Acest lucru este necesar ,deoarece chiar o uscare înaintată a acestor polimeri duce la fenomene de descompunere a acestora prin hidroliză. Uscarea polimerilor s-a realizat într-o etuvă de tip Hereaus Votsch HC 2020 în condițiile arătate în tabelul nr.31, iar compoundarea cu elastomerul microcelular de tip Cellasto ,luat în calitate de exemplu s-a făcut în condițiile menționate în tabelul nr. 32

**Tabelul nr.31**

**Condițiile de uscarea ale polimerilor obținuți prin policondensare**

Nr.	Polimerul	Prescurtare internațională	Temperatura de uscare °C	Timpul de uscare (ore)
1.	Poliamidă 6.6	PA 6.6	120	6
2.	Policarbonat	PC	180	12
3.	Polietilenter eftalat	PET	170	24

**Tabelul nr. 32****Parametrii utilizați la compoundarea pe extruderul de tip Leistritz 27/GL 360**

Nr.	Polimerul	%	% Cellasto	Compatibilizator	%	Temperatura °C	Presiunea bar	Vid mbar
1.	PA	75	20	Polieterester	5	250	60	1000
2.	..	75	20	Polieterblocamid	5	250	59	..
3.	PET	75	..	Polieterester	5	260	62	..
4.	..	75	..	Polieterblocamid	5	261	61	..
5.	PC	80	..	-	-	265	63	..

După cum se observă din tabel s-au realizat compounduri la o temperatură ridicată, sub vid astfel că eventualele gaze rezultate din descompunerea poliuretanului la aceste temperaturi au fost absorbite din sistem, gazele influențând negativ proprietățile compoundurilor.

Poliiolefinele (HDPE și PP) precum și PVC-ul semidur au fost compoundate pe un extruder de laborator de tip Collin cu 2 melci cu înregistrare automată a datelor (vezi diagramele 8 și 9). A fost ales acest utilaj de compoundare din 2 motive :

1) pentru compoundarea acestor polimeri este necesar un extruder cu 2 melci ,dar fără o degazare

2) Extruderul de laborator Collin prezintă un sistem elevat de înregistrare automată a datelor ,pe care extruderul de tip Leistritz nu-l poate prezenta.

Acest sistem înregistrează :

temperatura amestecului,numărul de rotații al melcului,consumul de curent al extruderului și presiunea în amestec.

Temperaturile pe cele 6 zone ale extruderului sunt astfel fixate pentru a se realiza o omogenizare optimă,prezentând o creștere treptată de la 170 la 230 °C în cazul PP și HDPE,iar în cazul PVC semidur de la 120 la 170 °C. Temperatura masei a fost constantă de 160 la PVC semidur și de 230 °C la poliolefine (HDPE și PP)

Presiunea a variat la compoundul de PVC semidur între 10 și 35 bari. La compoundul de HDPE presiunea a fost cuprinsă între 10-20 bari,dar la cel de PP din cauza temperaturii de lucru mai scăzute ea a crescut până la 60 bari.

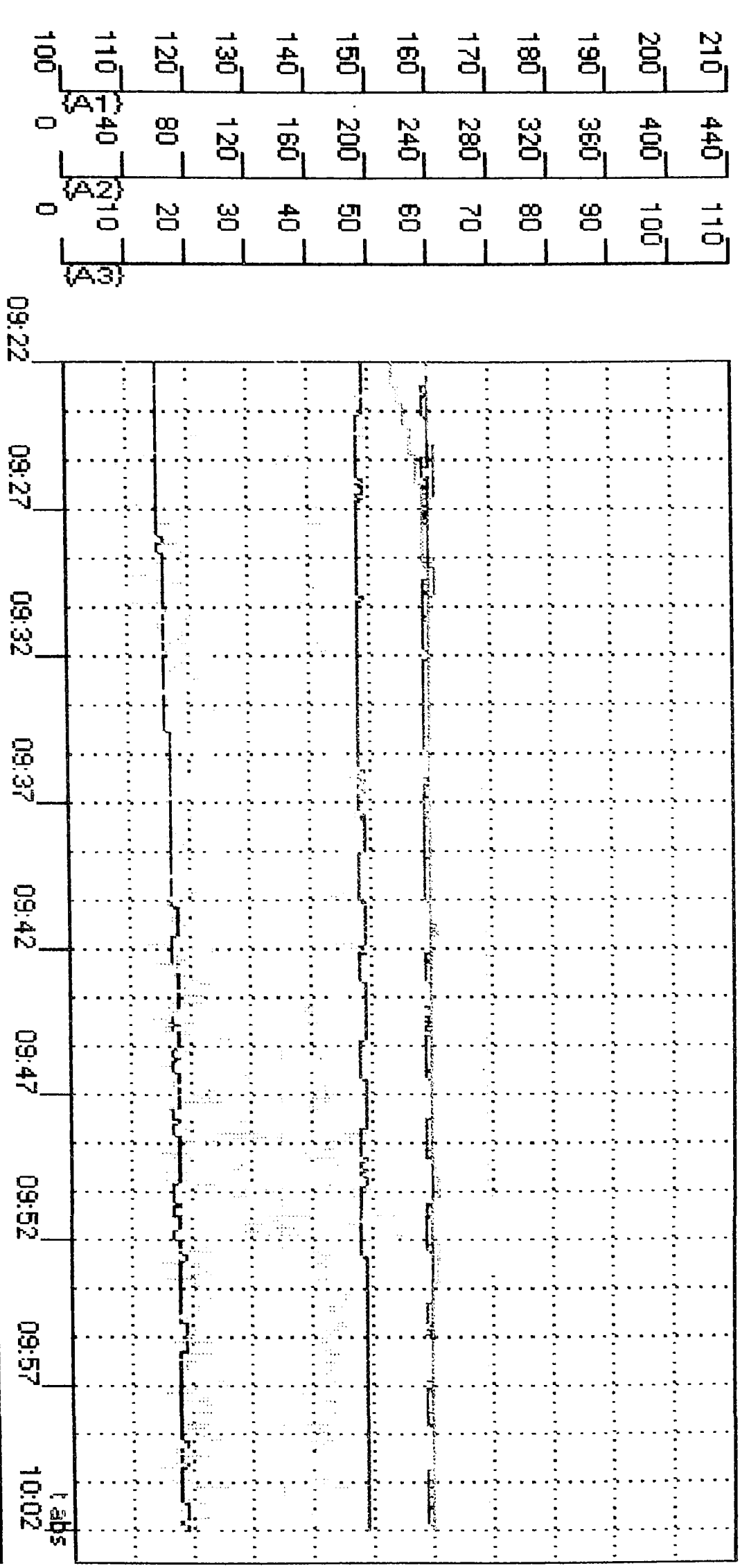
Consumul de curent a fost de 5-6 A la PVC semidur și de 6-9 A la poliolefine.

Turația melcilor a rămas foarte constantă în timpul experienței,fiind de 50 rpm la compoundul de PVC semidur și de 80 la compoundurile de poliolefine.

Evoluția procesului de compoundare se poate urmări și pe exemplul amestecului de PVC plastifiat 70 % -Elastopan 30 % în cazul utilizării unui extruder de tip Plasticorder PL 2000/PL 2100 realizat de firma Brabender. Lucrându-se la temperatura de 179 °C se poate urmări variația parametrilor de lucru ( moment de torsiune și presiune) cu ajutorul diagramei nr.10.

FECOON Trend # 1

FECOON-TREND 16.09.96 ALT-h = HILFFE



■ {A1} Istwert Gerät 1 Zone 1 [°C]  
 ■ {A1} Istwert Gerät 1 Zone 2 [°C]  
 ■ {A1} Istwert Gerät 1 Zone 3 [°C]  
 ■ {A1} Istwert Gerät 1 Zone 4 [°C]  
 ■ {A1} Istwert Gerät 1 Zone 5 [°C]  
 ■ {A1} Istwert Gerät 1 Zone 6 [°C]

{A2} Istwert Gerät 1 Drehzahl [upm]  
 {A3} Istwert Gerät 1 Strom [I/10 A]  
 {A1} Istwert Gerät 1 Massetemperatur [°C]  
 {A3} Istwert Gerät 1 Massedruck [bar]

Figura nr. 8 Diagrama de compundare a PVC-ului semidur cu elastomerul poliuretanic Elastopan

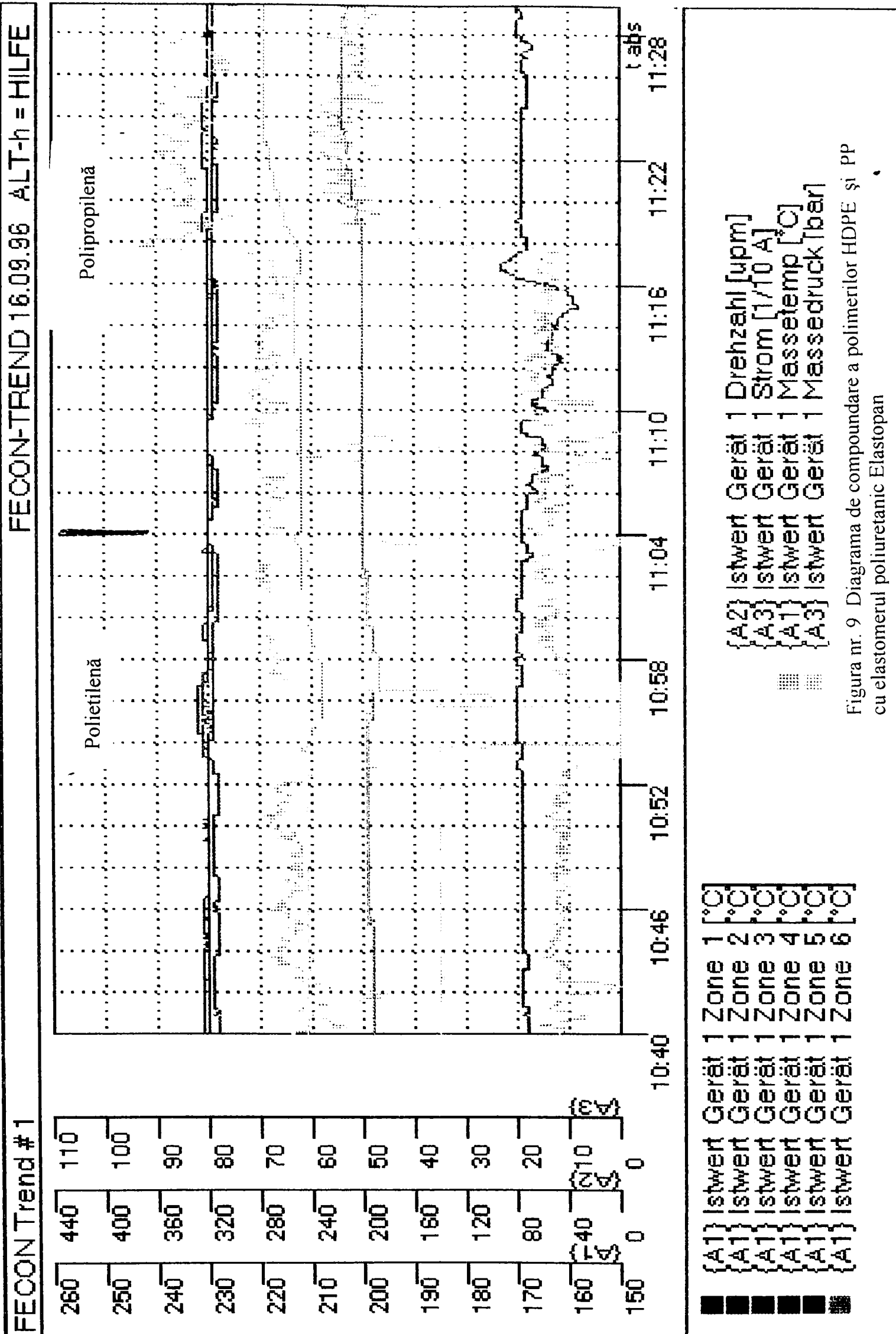


Figura nr. 9 Diagrama de compundare a polimerilor HDPE și PP cu elastomerul poliuretanic Elastopan

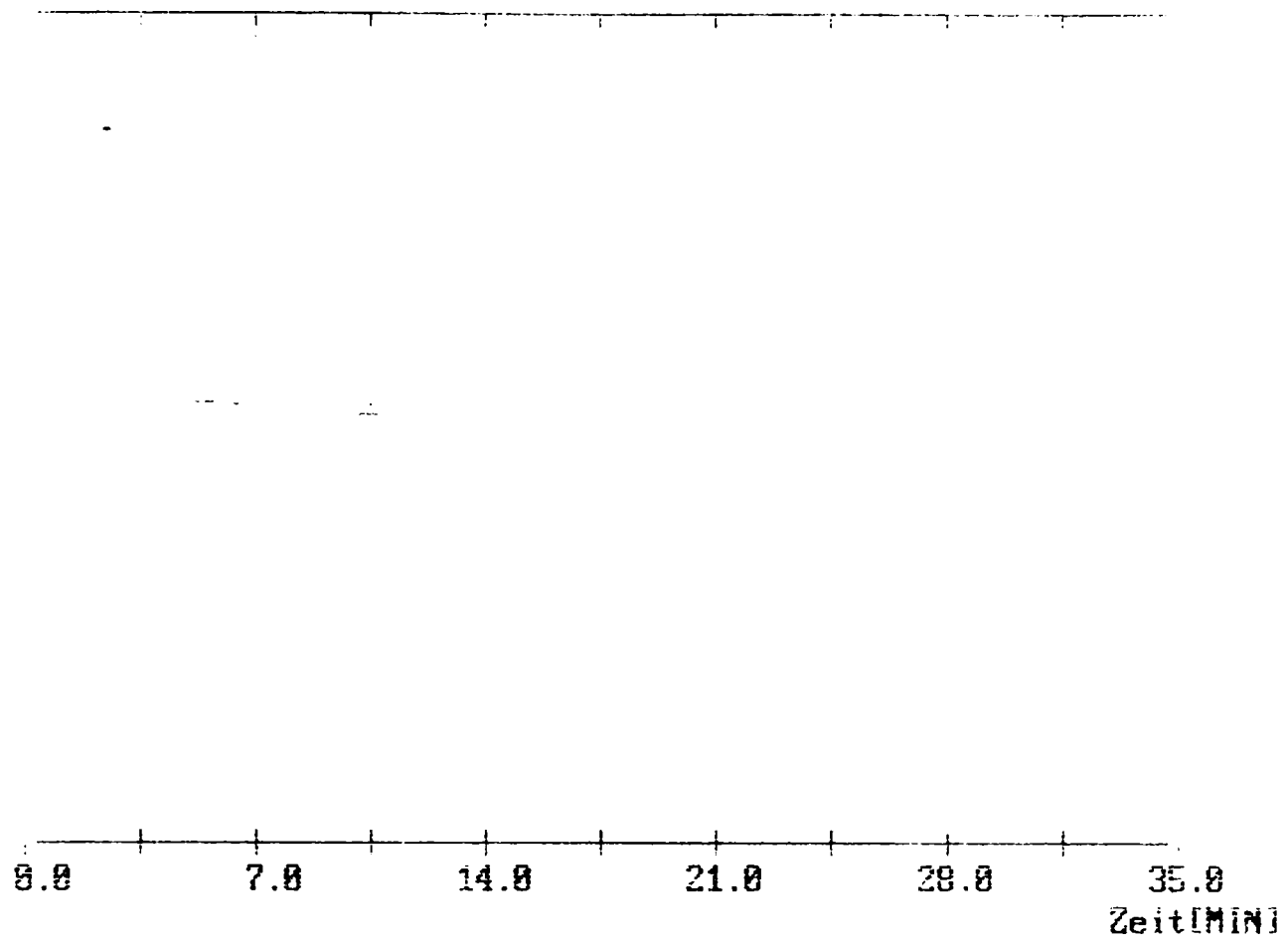


Figura nr. 10 Diagrama moment de torsiune , presiune- timp la compoundarea pe extruderul Plasti-Corder PL 2000/PL 2100 pentru compoundul 70 % PVC plastifiat -30 % Elastopan la temperatura de 179 °C



### 6.1.3.2 Compoundarea în extruder cu un singur melc.

Această compoundare s-a realizat doar pentru amestecul pe bază de PMMA și elastomer poliuretanic microcelular de tip Elastopan în proporție de 80 % PMMA și 20 % Elastopan.

S-a folosit un extruder de laborator de tip AE-1-25 producător firma ANKELE având raportul dintre lungimea melcului și diametru : L/D de 25 și diametrul melcului de 25 mm  
Temperatura de lucru : 220 °C identic ca și la amestecul PMMA cu același elastomer în extruder cu 2 melci, presiunea de lucru : 169 bari

Această încercare a avut drept scop realizarea unui compound de aceeași proporție cu cel realizat în extruderul cu 2 melci de tip Weber, în vederea comparării eficienței operației ,cunoscându-se calitățile mai slabe ale extruderului cu un melc ( 154)

### 6.1.3.3 Compoundarea pe valț

Compoundarea pe valț este posibilă numai în cazul polimerilor moi, de tipul PVC plastifiat și semidur.S-a utilizat un valț de laborator de tip Bernstoff lucrându-se în condițiile redată în tabelul 33 :

**Tabelul nr. 33**

#### Parametrii de compoundare pe valț

Nr.	Polimer de bază	%	Tip de elastomer poliuretanic	%	Temperatura de lucru °C	Timp de vâlțuire minute
1.	PVC plastifiat	80	Elastopan	20	160	10
2.	„	„	Cellasto	20	180	10
3.	„	„	Elastopal EM	20	170	10
4.	„	„	Elastopal	20	180	10
5.	„	„	Bayflex	20	150	10
6.	PVC semidur	„	Elastopan	20	180	10

După cum se observă din tabel temperaturile de vâlțuire au fost cuprinse între 150 și 180 de °C

Pentru PVC-ul semidur s-a utilizat o temperatură ceva mai ridicată pentru a se realiza o omogenitate mai corespunzătoare a amestecului,deoarece el conține o cantitate doar de 20 % plastifiant ,ceea ce face ca el să fie mai greu de prelucrat. ( 155)

Alegerea temperaturilor de operare s-a făcut în funcție de componenta poliuretanică. Astfel la elastomerii ,care prezintă segmente dure mai numeroase( Cellasto ) sau pe bază de naftalindiizocianați a fost necesară o temperatură de vâlțuire mai ridicată

La elastomerul Bayflex în schimb, care prezintă segmente flexibile mai numeroase temperatura a fost mai scăzută.Temperaturile menționate în tabelul 33 asigură o omogenizare corespunzătoare a amestecului evitând totodată degradarea termooxidativă a polimerilor .

#### 6.1.3.4 Compoundarea în malaxor

Compoundarea pe malaxor este o operație termomecanică deosebit de eficientă (156). Ea s-a realizat pe un utilaj de laborator de tip HAAKE cu înregistrare automată a parametrilor de amestecare. S-au testat patru amestecuri și anume :

- PVC dry-blend negelificat-Elastopan
- polistiren-Elastopan
- copolimer SMA-Elastopan
- copolimer SAN -Elastopan

În toate aceste amestecuri componenta elastomer poliuretanică s-a luat în proporție de 20 % ,iar temperaturile de compoundare determinate au fost de respectiv 160, 200, 215 și 200 °C .

Evoluția diagramelor din figurile 11-14 prezintă o asemănare la acești polimeri termoplastici. După cum se observă se atinge un maxim al cuplului ,care însemnează începutul amestecării ,el fiind un fenomen endoterm .

La compoundarea cu PVC-ul plastificat se observă și gelifierea PVC-ului care a fost dozat sub formă de dry-blend și care realizează la cca. 45 de secunde de la începerea amestecării un punct maxim reprezentat printr-o creștere bruscă a cuplului la 59,1 Nm . După o stabilizare a sistemului ,care are loc între 45 de secunde și 190 de secunde ,care se observă printr-o scădere a acestui cuplu de la maximum arătat ,la cel de 19 Nm , la 200 de secunde are loc un nou maxim ,care corespunde începutului amestecării dintre polimerul gelificat și elastomerul poliuretanic.

La celelalte amestecuri are loc maximum la următoarele valori timpului : 33 secunde la PS,la 60 secunde pentru SMA și de 27 secunde la SAN :Acești timpi sunt diferiți funcție de polimerul termoplastic utilizat. Timpul total pentru compoundare a fost stabilit inițial la 600 de secunde ,și se justifică din plin acest timp ,prin aceea că la toate amestecurile reprezentate se atinge după un timp de cca. 300 de secunde un minim al cuplului ,care se stabilizează ,lucru ce denotă o omogenizare înaintată a amestecurilor.

În figura nr.15 se redă comparativ evoluția procesului de malaxare pentru cele 4 sisteme luate în studiu

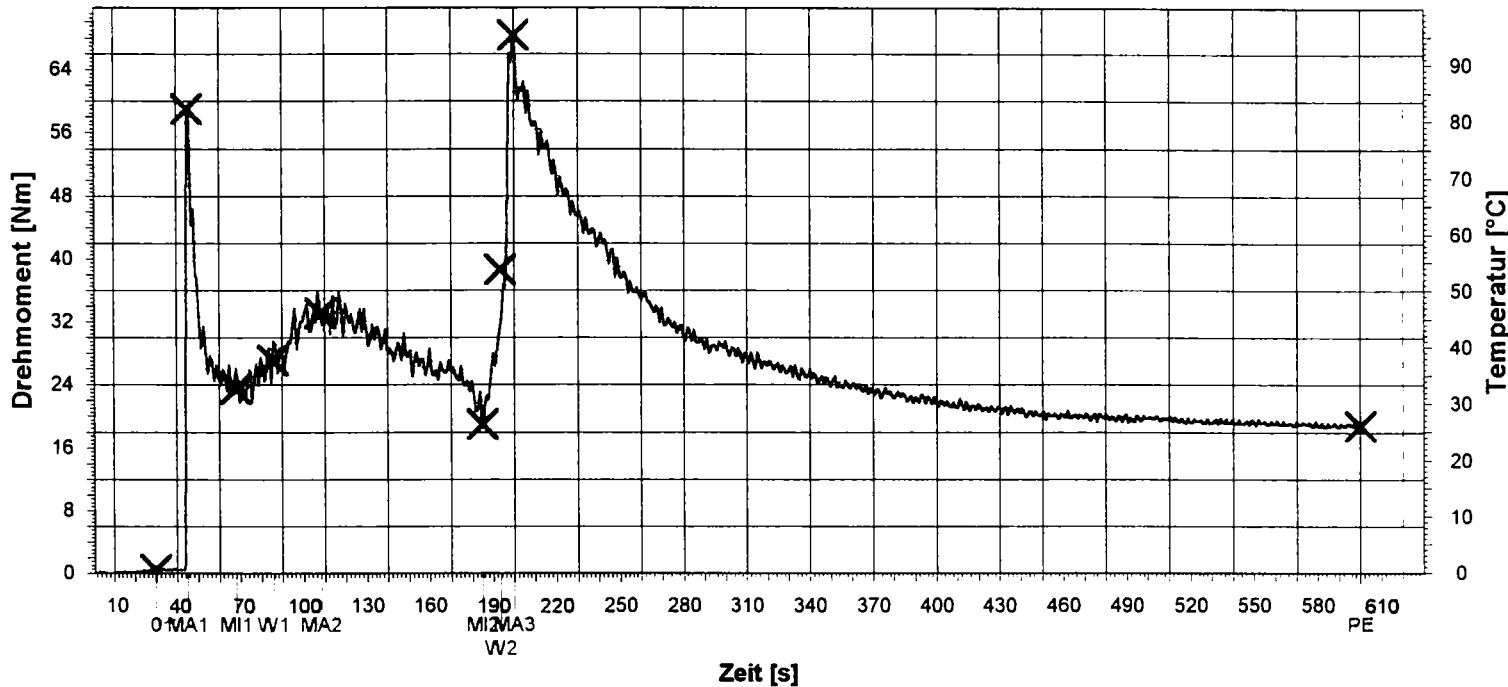


-67-

Firma:  
 Bediener:  
 Kunde:  
 Datum: August 1, 1996  
 Zeit: 10:31:3  
 Geräteame:

Kommentar:  
 Name:  
 Formel:  
 Proben Nr.:  
 Dichte: 0.0000  
 Bedingung:

### remaplan: PVC + Elastomer



REMA\_11\_M1\_t1

#### Extrakttable

Name	Symbol	t[s]	dt0[s]	M[Nm]	TM[°C]
Startpunkt	0	30	0	0.5	156
1. Maximum	MA1	45	15	59.1	151
1. Minimum	MI1	68	38	23.5	121
1. Wendepunkt	W1	86	56	27.2	130
2. Maximum	MA2	108	78	33.2	143
2. Minimum	MI2	185	155	19	164
2. Wendepunkt	W2	193	163	38.6	161
3. Maximum	MA3	200	170	68.4	153
Endpunkt	PE	600	570	18.8	177

Figura nr. 11 Diagrama de compundare pentru compoundul PVC plastifiat 80 % -Elastopan 20 %

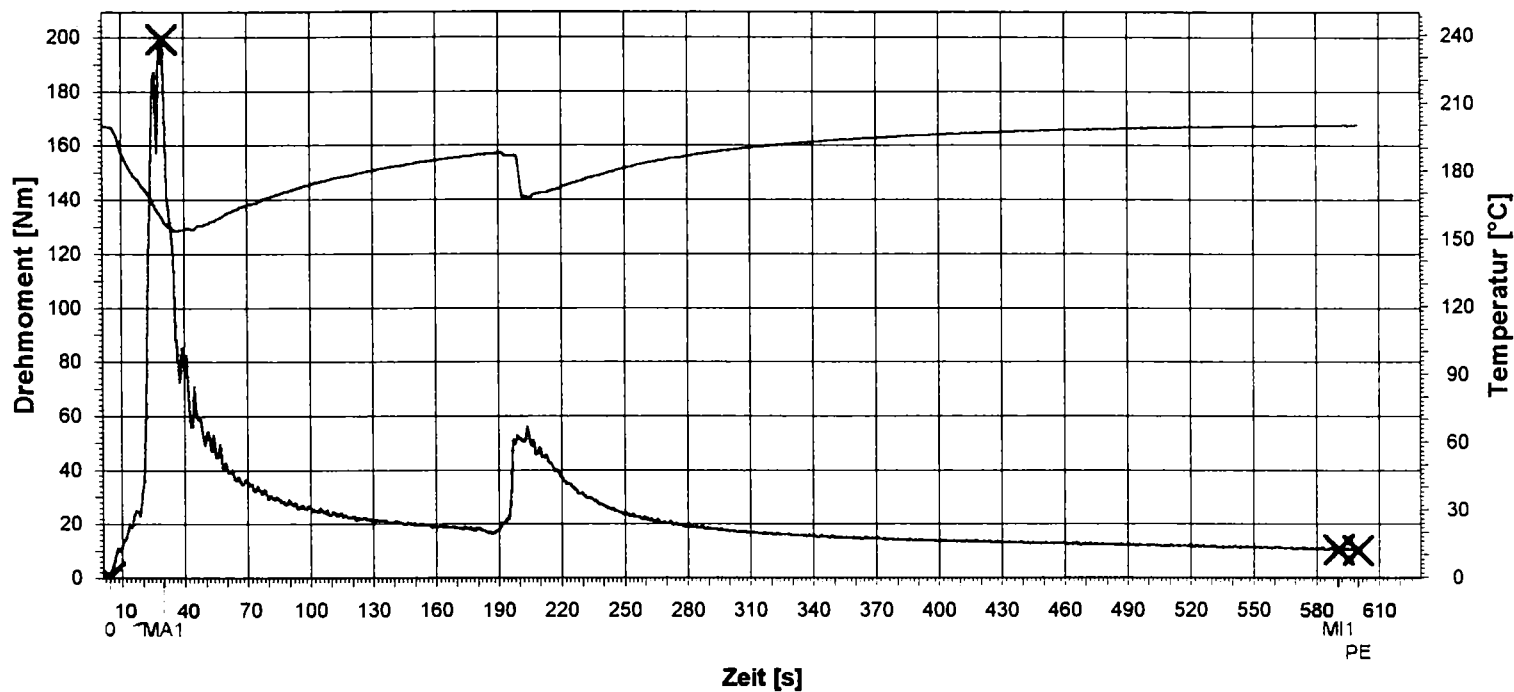
**HAAKE**

-68-

Firma: remaplan  
 Bediener: H.Naday  
 Kunde:  
 Datum: August 1, 1996  
 Zeit: 13:58:23  
 Geräteame:

Kommentar:  
 Name: PS  
 Formel: 20% Elastomer  
 Proben Nr.:  
 Dichte: 0.0000  
 Bedingung:

## remaplan: PS mit 20% Elastomer



### Extrakttable

Name	Symbol	t[s]	dt0[s]	M[Nm]	TM[°C]
Startpunkt	0	4	0	0.5	199
1. Maximum	MA1	30	26	199	159
1. Minimum	MI1	591	587	10.4	200
Endpunkt	PE	600	596	10.3	200

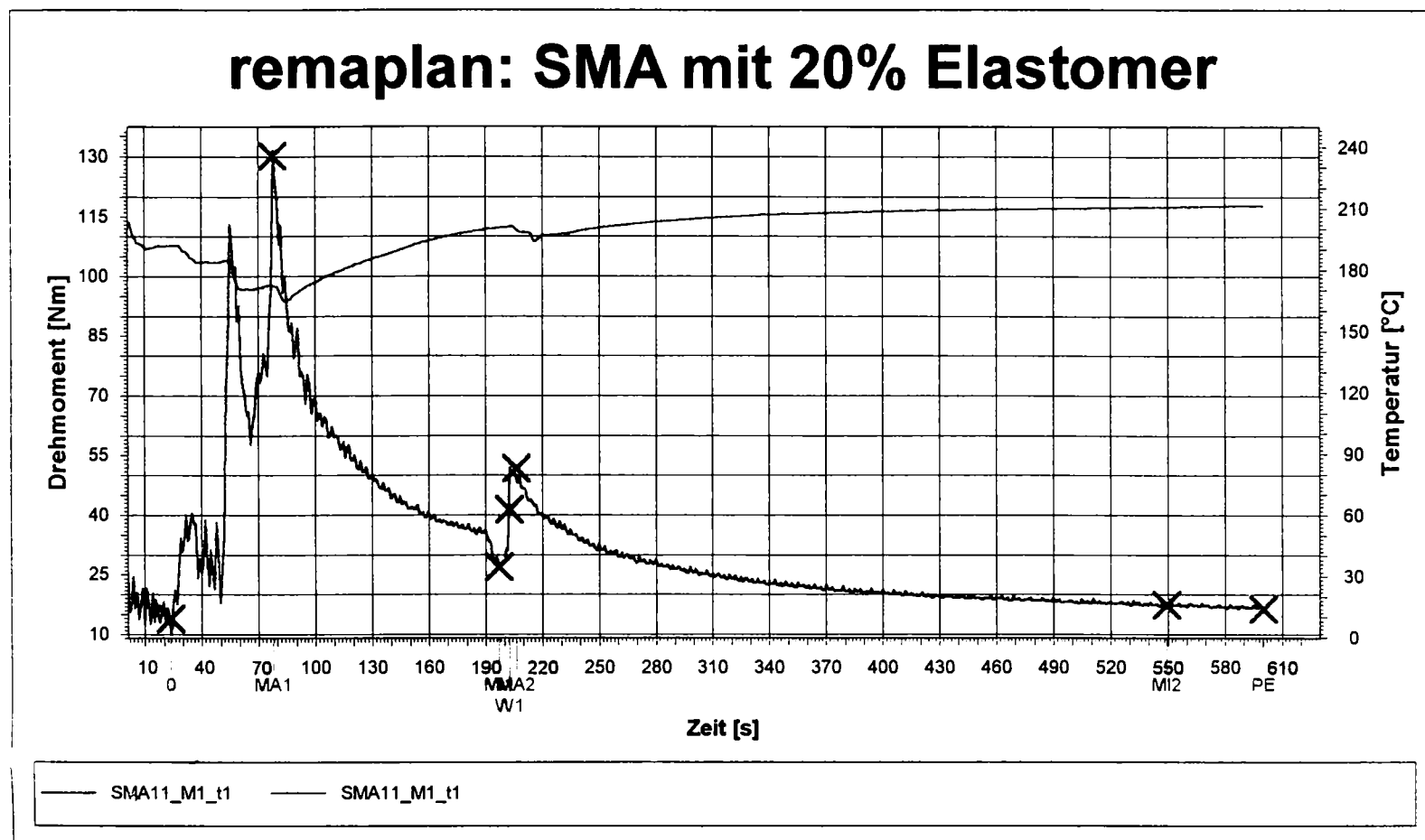
Figura nr. 12 Diagrama de compoundare pentru compoundul PS 80 % -Elastopan 20 %

**HAAKE**

-69-

Firma: remaplan  
 Bediener: H.Naday  
 Kunde:  
 Datum: August 1, 1996  
 Zeit: 15:33:21  
 Geräteame:

Kommentar:  
 Name: SMA  
 Formel: + 20% Elastomer  
 Proben Nr.:  
 Dichte: 0.0000  
 Bedingung: Temp: 210°C, n: 40rpm



## Extrakttable

Name	Symbol	t[s]	dt0[s]	M[Nm]	TM[°C]
Startpunkt	0	24	0	14	192
1. Maximum	MA1	78	54	130	172
1. Minimum	MI1	197	173	27	201
1. Wendepunkt	W1	202	179	41.4	201
2. Maximum	MA2	206	183	51.7	200
2. Minimum	MI2	549	525	17.3	211
Endpunkt	PE	600	576	16.3	212

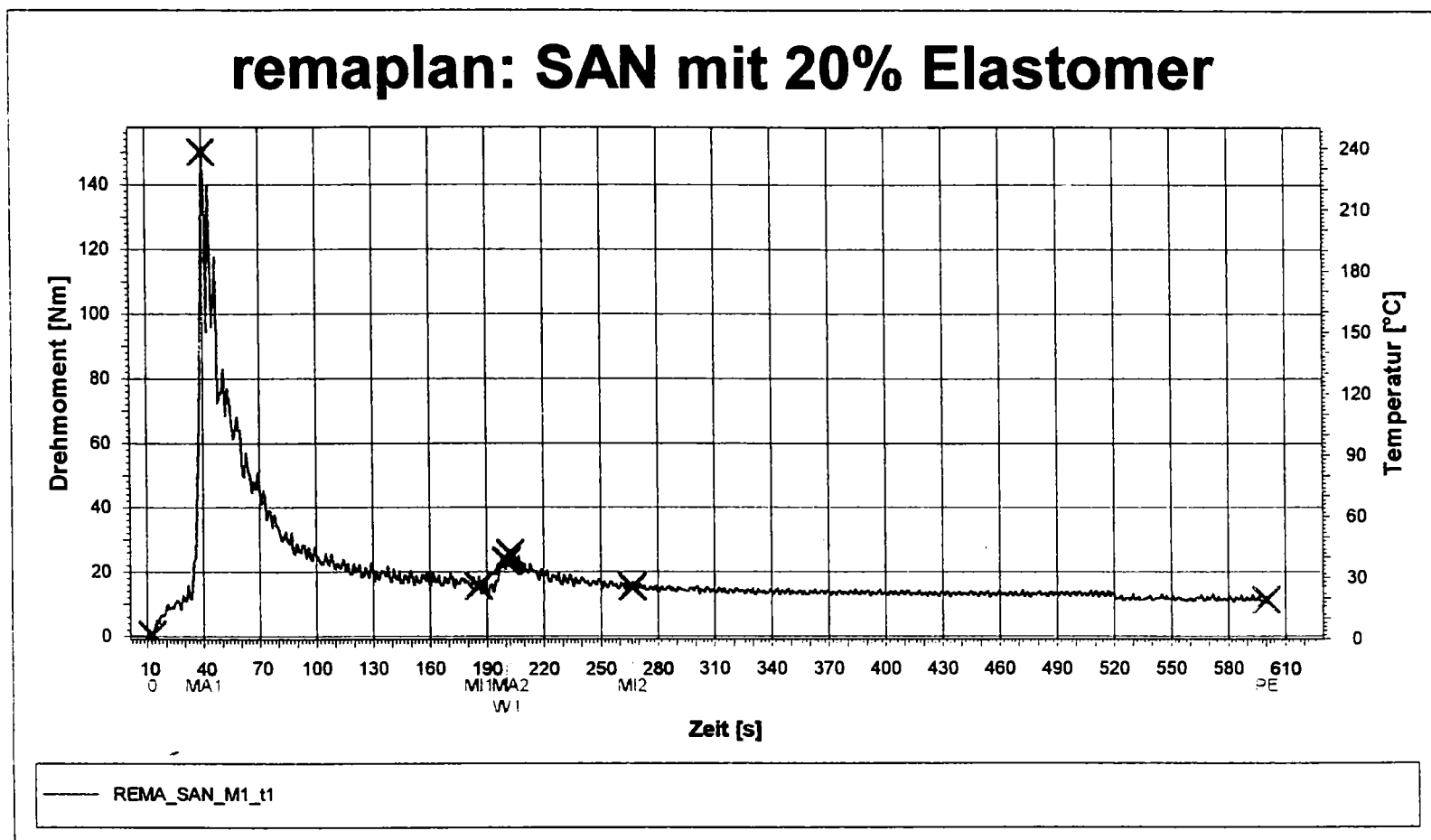
Figura nr. 13 Diagrama de compoundare pentru compoundul SMA 80 % -Elastopan 20 %

**HAAKE**

-70-

Firma: remaplan  
 Bediener: H.Naday  
 Kunde:  
 Datum: August 1, 1996  
 Zeit: 14:26:39  
 Geräte name:

Kommentar:  
 Name: SAN  
 Formel: 20% Elastomer  
 Proben Nr.: 005  
 Dichte: 0.0000  
 Bedingung: 200°C, n: 40rpm



## Extrakttable

Name	Symbol	t[s]	dt0[s]	M[Nm]	TM[°C]
Startpunkt	0	13	0	0.5	198
1. Maximum	MA1	40	27	150	165
1. Minimum	MI1	186	173	15.6	189
1. Wendepunkt	W1	200	188	23.4	188
2. Maximum	MA2	203	190	25.8	188
2. Minimum	MI2	267	254	15.4	193
Endpunkt	PE	600	587	11.3	199

Figura nr. 14 Diagrama de compundare pentru compundul SAN 80 % -Elastopan 20 %

# remaplan: mit 20% Elastomer

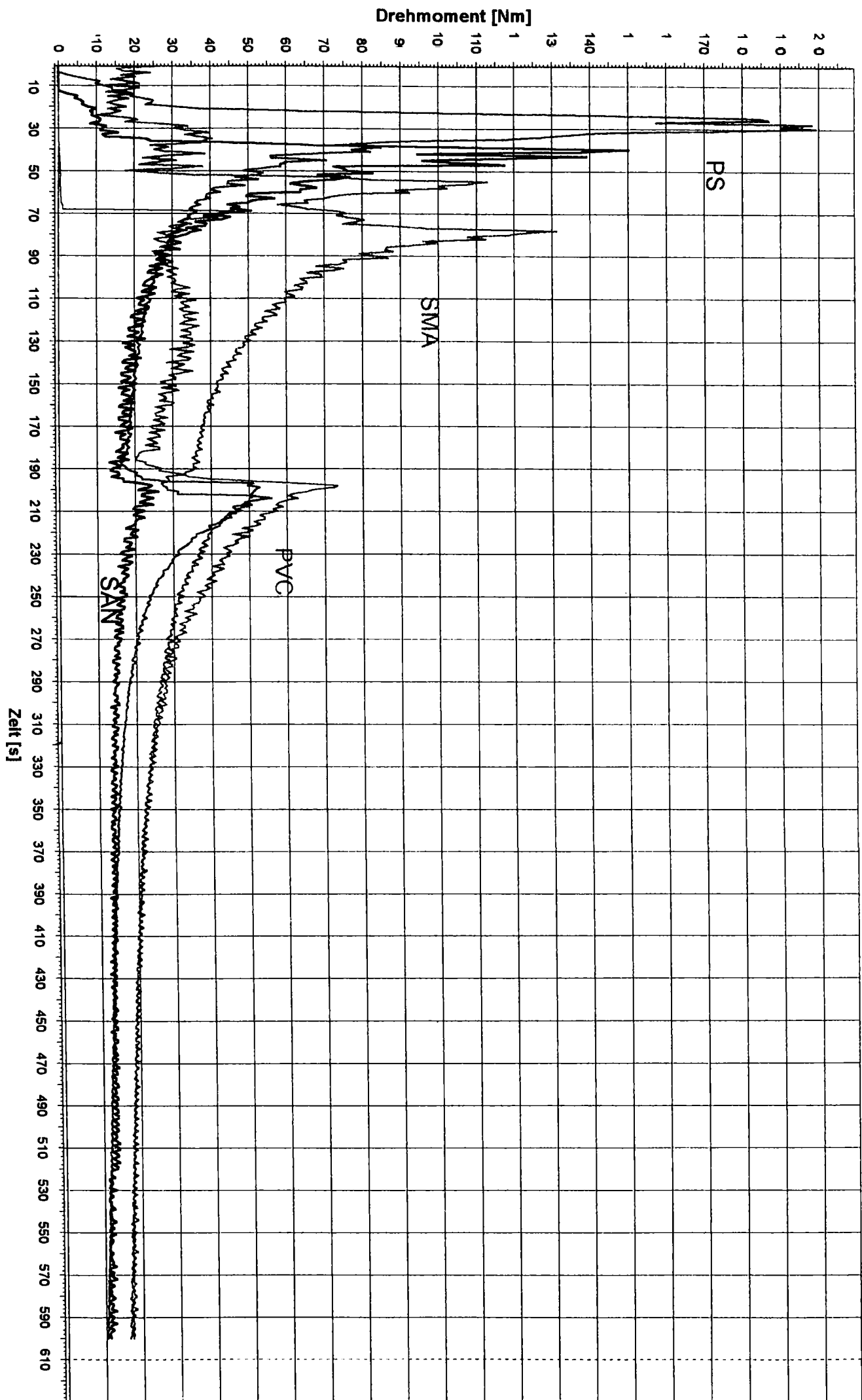


Figura nr. 15 Diagrama de compundare comparativă pentru compundurile PVC , plastifiat,PS,SMA,SAN 80 % , -Elastopan 20 %

#### 6.1.4 Concluzii :

- 1) Faza tehnologică de compoundare este o fază foarte importantă a procesului tehnologic, de ea depinzând proprietățile fizice și mecanice ale amestecurilor ( blendurilor ) de polimeri.
- 2) Utilajele de compoundare alese sunt extrudere cu 2 melci, extrudere cu un melc, valț precum și malaxor, în vederea aprecierii eficienței lor, pentru scopul urmărit.
- 3) Au fost alese deliberat aceleași amestecuri cu aceleași proporții de polimeri și evident cu aceleași tipuri de elastomeri poliuretani microcelulari pentru a se determina efectul utilajului de compoundare asupra proprietăților fizice și mecanice ale compoundurilor.
- 4) Pentru fiecare utilaj folosit s-au urmărit parametrii principali de operare : temperatură presiune , turație cuplu, consum de energie
- 5) S-a urmărit efectul naturii chimice a polimerului de bază asupra compoundării, ajungându-se la concluzii privind importanța acesteia , rolul copolimerilor în compoundare, care pot influența în mod negativ această compoundare sau pozitiv prin tipul chimic de comonomer pe care-l conțin .
- 6) Urmărindu-se influența naturii elastomerilor poliuretani microcelulari asupra procesului de compoundare s-a ajuns la concluzia că la elastomerii poliuretani cu segmente dure mai numeroase sau pe bază de componentă izocianică de tip NDI temperatura de lucru trebuie să fie mai ridicată .  
Acest lucru este valabil în special la compoundarea pe valț , o compoundare unde polimerii au o curgere laminară , pe când în extrudere prin presiunile ce se aplică asupra polimerilor această diferență poate fi neglijabilă.



## **CAPITOLUL VII**

### **PROCESUL DE RECUPERARE A ELASTOMERILOR POLIURETANICI MICROCELULARI PRIN PRESARE**

## 7. Procesul de recuperare a elastomerilor poliuretatici microcelulari prin presare

După cum s-a reprezentat în figura nr.3 procesul tehnologic de recuperare nr.2 care presupune realizarea de plăci de poliuretan ( 115) prezintă următoarele faze :

- 1) mărunțirea grobă a deșeurilor
- 2) preîncălzirea deșeurilor
- 3) vâlțuirea
- 4) mărunțirea deșeurilor vâlțuite
- 5) presarea elastomerilor poliuretatici

După cum se observă din această descriere etapele tehnologice sunt cu excepția fazei de presare identice cu cele ale compoundării poliuretanilor cu termoplastele ( 114 ) de aceea se va insista doar asupra fazei de presare, care este specifică pentru acest procedeu.

### 7.1 Presarea elastomerilor poliuretatici microcelulari vâlțuiți

După cum s-a arătat în faza de vâlțuire are loc o plasticare a elastomerilor poliuretatici, operația de vâlțuire fiind o un proces termomecanic în care polimerii curg laminar (158) .In această stare având capacitatea de înmuiere ,fără însă a se topi se pot prelucra în continuare prin metode termomecanice(159).Această prelucrare este un proces termomecanic în care curgerea polimerilor este tot laminară (117) și viteza de forfecare a polimerilor este mai mică decât la vâlțuire (ordinul de mărime fiind de  $1-10(s^{-1})$ )

Elastomerii poliuretatici după operația de vâlțuire se pot deci **presa termoplastic adică printr-o presare la cald și apoi răcire a lor sub presiune (115).**

Acest procedeu se desfășoară la temperaturi mai joase decât temperatura de descompunere.

Prin faptul că prin vâlțuire s-a pierdut structura lor microcelulară elastomerii poliuretanic devin compacti ,posedând și unele proprietăți fizico-mecanice superioare elastomerilor inițiali ,(temperatura de stabilitate a formei ,alungire la rupere , rezistența la rupere,rezistența la șoc etc.)

Probele de presare s-au executat pe o presă de tip RKL V 25 firma Laufer.

Pentru evitarea lipirii plăcilor presate de matriță s-a folosit ulei silionic ca demulant și s-au interpus folii de aluminiu de 50  $\mu m$ .

Parametrii optimi de presare determinați pe cale experimentală sunt menționați în tabelul nr. 34

Tabelul nr. 34

**Parametrii procesului de presare a elastomerilor poliuretatici microcelulari**

Nr.	Elastomerul poliuretanic	Temperatura de presare °C	Timp de presare la cald ( minute)	Timp de presare la rece ( minute)	Presiunea ( bar)
1.	Elastopal EN	185	5	4	200
2.	Elastopal EM	180	5	4	200
3.	Cellasto	175	5	4	200
4.	Elastopan	160	5	4	200
5.	Bayflex	140	5	4	200

După cum se vede s-au utilizat temperaturi de presare cuprinse între 185 ° C și 140°C în funcție de elastomerul poliuretanic. Elastomerii cu un număr mai mare de segmente dure au necesitat o temperatură mai ridicată de presare în timp ce cei având segmente flexibile mai multe ( Bayflex ) au necesitat temperaturi de presare mai scăzute.

Temperatura joacă un rol important în acest proces. O temperatură prea scăzută de presare duce la plăci necorespunzătoare ,care se fărâmițează. Temperaturi prea mari ale procesului duc la descompuneri sau degradări ale materialului, care se observă prin schimbarea culorii ,care se închide, devenind din alb galben.

Timpul-de presare la cald este și el un parametru important al procesului , un timp prea scurt de presare ducând la produse,care se desfac ,neavând nici o rezistență mecanică . Un timp prea îndelungat de presare la cald este neeconomicos și poate duce la fenomene de descompunere ale elastomerilor.

Timpul de presare la rece este luat la minim. O scurtare a lui duce la produse cu expandare, care nu au proprietăți mecanice corespunzătoare . Un timp prea îndelungat de răcire în presare duce la un aspect economic negativ, influențând randamentul operației.

Toți acești parametri ai procesului de presare trebuie bine stabiliți și corelați pentru a produce elastomeri poliuretatici cu calitate corespunzătoare ,cu proprietăți fizice și mecanice corespunzătoare, unele îmbunătățite față de elastomerii poliuretatici microcelulari inițiali.

**7.2 Concluzii**

- 1) Prin operația de presare se pot realiza în condiții convenabile plăci de elastomeri poliuretatici
- 2) Parametrii de presare (timpul de presare la cald ,timpul de răcire sub presiune ,temperatura,presiunea ) sunt funcție de tipul de elastomer poliuretanic.
- 3) In urma procesului de presare ,se obțin produse compacte ,cu unele proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite față de elastomerii poliuretatici microcelulari și anume: temperatura Vicat mai ridicată, rezistența la încovoiere mai mare ,rezistență la șoc mai bună.

## **CAPITOLUL VIII**

### **STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICE ȘI MECANICE ALE COMPOUNDURILOR CE CONȚIN ELASTOMERI POLIURETANICI MICROCELULARI RECUPERATI**

## **8.Studiul proprietăților fizice și mecanice ale compoundurilor ce conțin elastomeri poliuretatici microcelulari recuperați**

### **8.1 Scopul determinărilor**

După cum s-a arătat în tabelul nr.29 ,metodele moderne de determinare a omogenității compoundurilor joacă un rol important atât în studiile teoretice privind blendurile de polimeri cât și în practică pentru obținerea de noi amestecuri cu performanțe ridicate (160). De aceea s-a căutat prin folosirea acestor metode să se obțină informații despre gradul de compatibilitate al elastomerilor recuperați cu polimerii termoplastici utilizați.

S-au efectuat următoarele tipuri de determinări

-reologice

-termice

-mecanice

-calorimetrice

Fiecare dintre acestea descrie o anumită stare a acestor compounduri și de aceea caracterizarea lor cât mai completă trebuie să aibe în vedere ansamblul determinărilor experimentale.

De exemplu analizarea amestecurilor din punct de vedere calorimetric și reologic în corelare, poate să ducă la importante concluzii privind caracterul acestor aliaje, gradul de compatibilitate ,precum și influența diverșilor componenți ai compoundurilor realizate. ( 161).

Elastomerul poliuretanic joacă în aceste compounduri rolul unei componente elastomerice, care în compounduri prezintă caracteristici deosebite ( 162) Componenta elastomerică duce în compounduri la următoarele modificări structurale ale acestora: (163)

1) componenta elastomerică există sub o formă de fază dispersată în faza termoplastă creiindu-se o legătură dintre faza elastomerică și matricea de termoplast (164)

2) faza de elastomer poate fi uneori și reticulată (165)

3) mărimea particulelor nu are voie să depășească o anumită mărime critică, deoarece în acest caz dispersarea elastomerilor nu mai este optimă și nu mai funcționează compatibilitatea (166)

4) distanța dintre particulele de elastomer trebuie să fie foarte mică în caz contrar se pierde efectul de înmuiere(scăderea rezistenței la șoc)

5) ductilitatea amestecului crește cu cantitatea de elastomer existentă în compound ,prin creșterea acesteia crește rezistența la șoc (167)

## 8.2. Determinări reologice

Determinările reologice realizate au avut drept scop :

- 1) urmărirea influenței componentei poliuretanică asupra compoundului realizat din punct de vedere al comportării la curgere
- 2) aprecierea omogenității compoundurilor din punct de vedere reologic ( 168)
- 3) examinarea fenomenelor ,care au loc în urma unei solicitări exterioare asupra topiturii de aliaj ,care conține un component elastomeric, cel poliuretanic
- 4) modificările pe care le suferă termoplastul de bază în urma introducerii unei componente noi, nemai utilizate până în prezent.

Aceste determinări complexe s-au realizat pentru a se studia și caracteriza apoi compoundurile din punct de vedere al comportării lor în topitură ,adică într-o stare în care ele sunt solificate mecanic la temperaturi ridicate adică în condițiile prelucrării prin injecție și extrudare (169-172)

Studiul reologic întreprins a avut în vedere :

- 1) determinări ale indicelui de curgere al topiturii
- 2) determinări reologice cinematice
- 3) determinări reologice pe granule

### 8.2.1.1 Determinări privind indicele de curgere al topiturii (I.C.T.)

Determinările privind indicele de curgere al topiturii ( i.c.t. ) au fost realizate pe un aparat de tip Kayness 4003 cu următoarele caracteristici :

Diametrul duzei de extrudare : 2,096 mm

Lungimea duzei : 8 mm

Temperatura reglabilă de la 100 ° la 400 ° C funcție de polimerul utilizat..

Condițiile de lucru pentru fiecare polimer în parte s-au luat din ISO 1133 standardul internațional și se redau în tabelul nr.35 . Aceste condiții au fost folosite și pentru compoundurile realizate ,deoarece neexistând condiții speciale pentru compounduri de polimeri se folosesc condițiile polimerului majoritar din compound.( 173)

**Tabelul nr. 35**

**Condițiile de lucru pentru determinarea I.C.T.al polimerilor de bază și al compoundurilor realizate**

Nr.	Polimerul	Temp.de lucru °C	Greutate ( Kg)	Timp de preîncălzire (min.)	Timp de preuscare (h)
1.	PVC-dur	190	21,6	4	-
2.	PVC-semidur	170	2,16	4	-
3.	PS	200	5	4	0,5
4.	PMMA	230	3,8	4	2
5.	MBS	220	10	4	1
6.	SAN	220	10	4	1
7.	SMA	230	2,16	4	2
8.	SBS	200	5	4	-
9.	SIS	200	5	4	-
10.	PA6.6	275	2,16	4	4
11.	HDPE	190	2,16	4	-
12.	PP	230	2,16	4	-

Trebuie menționat că amestecurile pe bază de PVC plastifiat și CPE ( polietilenă clorurată ) nu au fost analizate deoarece acești polimeri prezintă pericolul descompunerii lor în timpul determinării, având în vedere și timpul mai îndelungat ( 4 minute) de preîncălzire .(174).

De asemenea în cazul polimerilor PC și PET determinările nu sunt relevante din cauza faptului că la temperaturile foarte ridicate de determinare ( 280 respectiv 300 °C) ,se produc descompuneri hidrolitice

În tabelul nr. 36 sunt prezentate valorile atât pentru polimerii de bază cât și pentru compoundurile acestora cu elastomerii luați în considerare indicându-se totodată și utilajul folosit la compoundare

Tabel nr.36

**Valorile indicelui de curgere al topiturii pentru polimerii de bază și pentru compoundurile cu elastomeri poliuretani**

Nr.	Polimer de bază	I.C.T. polimer de bază (g/10 min.)	Procent și tip de elastomer poliuretanic	Utilaj de compoundare	I.C.T. compound (g/10 min.)	Temp. de lucru °C
1.	PVC dur	5,5	40 % Elastopan	extr. 2 melci	19,85	190
2.	..	..	20 % ..	..	8,61	..
3.	..	..	15 % ..	..	7,92	..
4.	..	..	10 % ..	..	7,04	..
5.	PVC semidur	26,3	20 % ..	..	31,4	170
6.	PS	25	20 % ..	malaxor	33,9	200
7.	..	..	20 % ..	extr.cu.	33,3	..
8.	..	..	15 %	2 melci	29,9	..
9.	..	..	10 %	..	28,65	..
10.	..	..	20 % Cellasto	..	32,64	..
11.	..	..	20 % Elastopal EM	..	31,23	..
12.	..	..	20 % .. EN	..	30,03	..
13.	PMMA	24	20 % Elastopan	extr. 1 melc	29,3	230
14.	..	..	..	extr. cu	30,42	..
15.	..	..	15 % ..	2 melci	28,9	..
16.	..	..	10 % ..	..	27,3	..
17.	..	..	20 % Cellasto	..	29,71	..
18.	..	..	20 % Elastopal EM	..	29,9	..
19.	..	..	20 % .. EN	..	29,1	..
20.	SAN	14	20 % Elastopan	..	16,2	220
21.	..	..	..	malaxor	17,8	..
22.	MBS	3,46	..	extr.2 m.	4,38	220
23.	..	..	..	malaxor	5,62	..
24.	SMA	1,5	..	extr.2 m.	2,7	230
25.	..	..	..	malaxor	3,2	..
26.	SBS	3,6	..	extr.cu	4,63	200
27.	SIS	6,5	..	2 melci	7,82	..
28.	HDPE	10	..	..	12,4	190
29.	PP	4	..	..	6,8	230
30.	PET	51	20 % Cellasto	..	62,2	280
31.	..	..	..	..	66,3	..
32.	PA 6.6	62	..	..	74,4	275
33.	..	..	..	..	77,5	..
34.	PC	17	..	..	34	300



Din rezultatele obținute se observă faptul că valoarea indicelui de curgere al topiturii este crescut la toate compoundurile față de valoarea inițială a polimerului de bază.

În continuare se va comenta influența componentei elastomerice, a procentului de elastomer utilizat, precum și a utilajului de compoundare folosit pentru câteva compounduri reprezentative.

Astfel situația în cazul compoundurilor de polistiren cu elastomerul poliuretanic de tip Elastopan este redată în figura 16.

Din această diagramă se observă faptul că cu cât concentrația de elastomer poliuretanic crește, crește și indicele de curgere al topiturii amestecului, ceea ce denotă că acest elastomer îmbunătățește curgerea.

Efectul este mai pregnant la concentrații ale Elastopanului în compound de 15-20 %.

Figura 17 redă variația indicelui de curgere al topiturii pentru amestecurile de PVC -dur și elastomerul poliuretanic microcelular tip Elastopan, amestecuri realizate pe un extruder cu 2 melci, deci un utilaj de compoundare eficient.

Rezultatele obținute indică faptul că acest elastomer poliuretanic acționează ca un plastifiant macromolecular.

Valorile I.C.T. cresc prin creșterea cantității de elastomer, la un conținut de 40 % fiind foarte mari, ceea ce denotă faptul că acest compound se comportă aproape ca un compound semiplastifiat.

Din diagrama de variație a indicelui de curgere al topiturii pentru compoundurile de PMMA și elastomer poliuretanic microcelular de tip Elastopan reprezentată în figura nr. 18 rezultă o creștere liniară moderată a acestuia odată cu creșterea cantității de elastomer.

Deși determinările au fost efectuate la o temperatură destul de ridicată (230 °C), lipsa unei degajări de componente gazoase indică faptul că, foarte probabil, nu se produc degradări termice, mai ales ale componentei elastomere.

Variatia indicelui de curgere al topiturii la compoundingurile PS-Elastopan

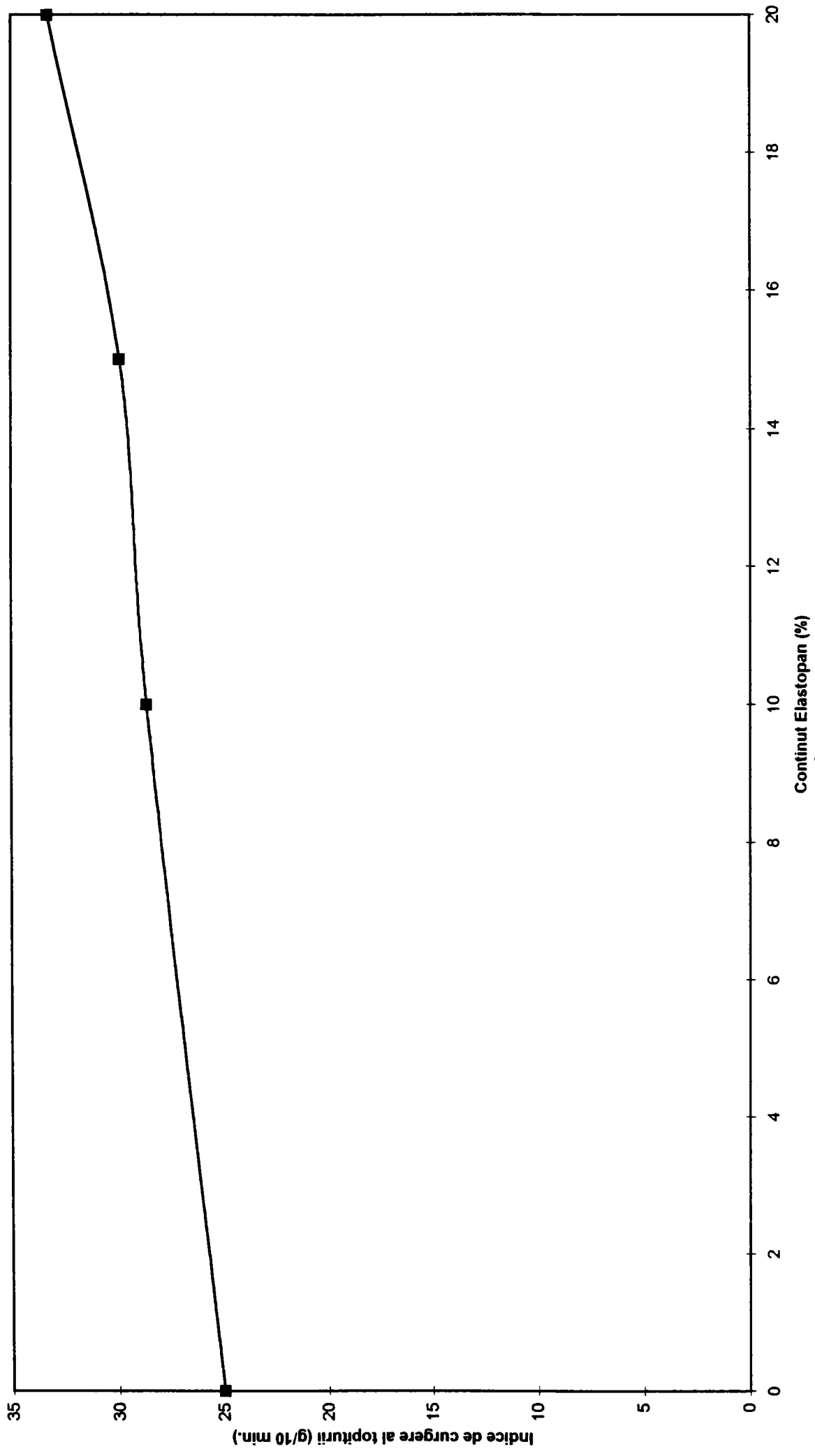


Figura 16

Variatia ii dicelui de curgere al topiturii pentru compoundingurile PVC-dur-Elastopan

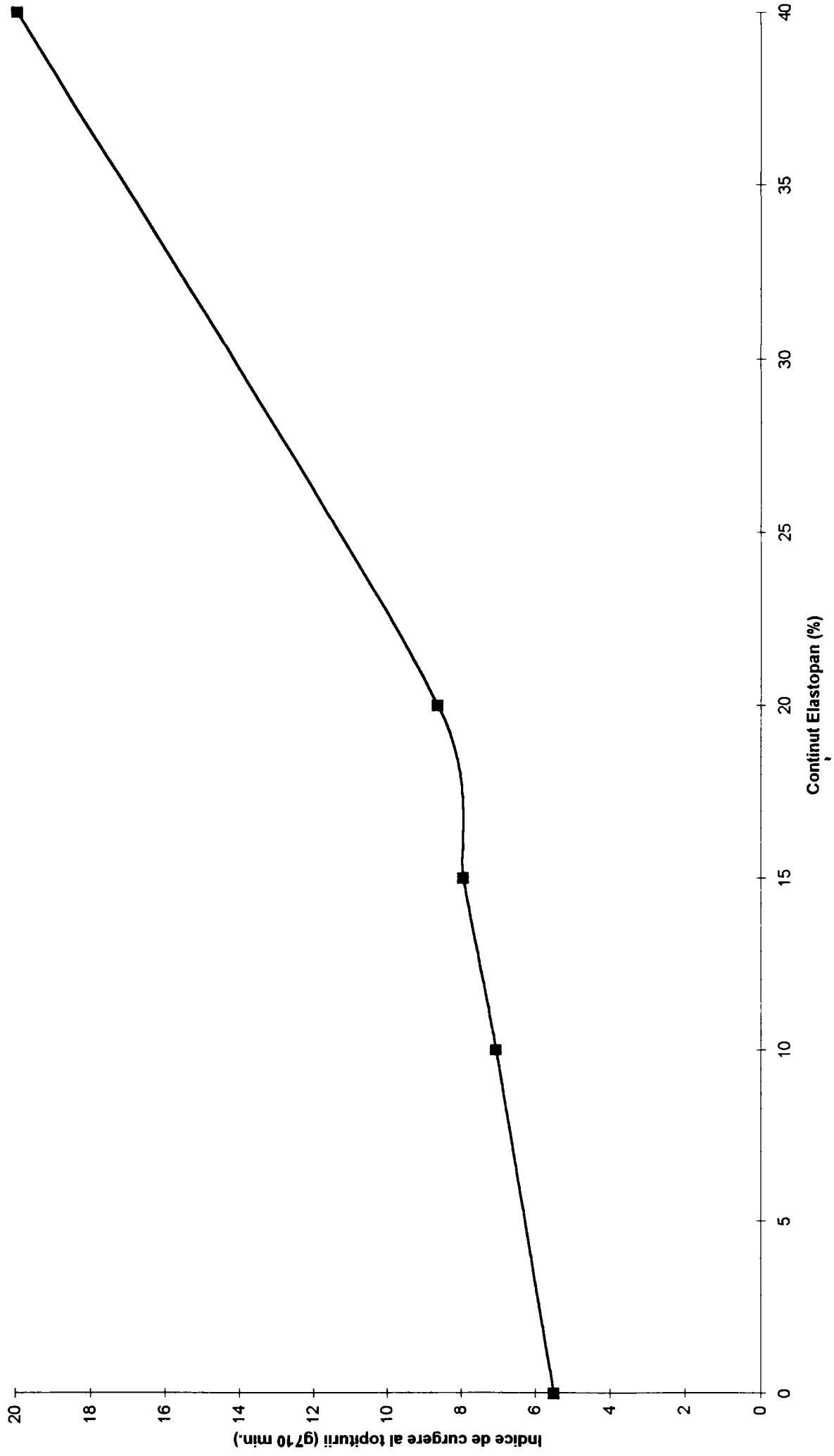


Figura 17

Variația indicelui de curgere al topiturii la compoundingurile PMMA-Elastopan

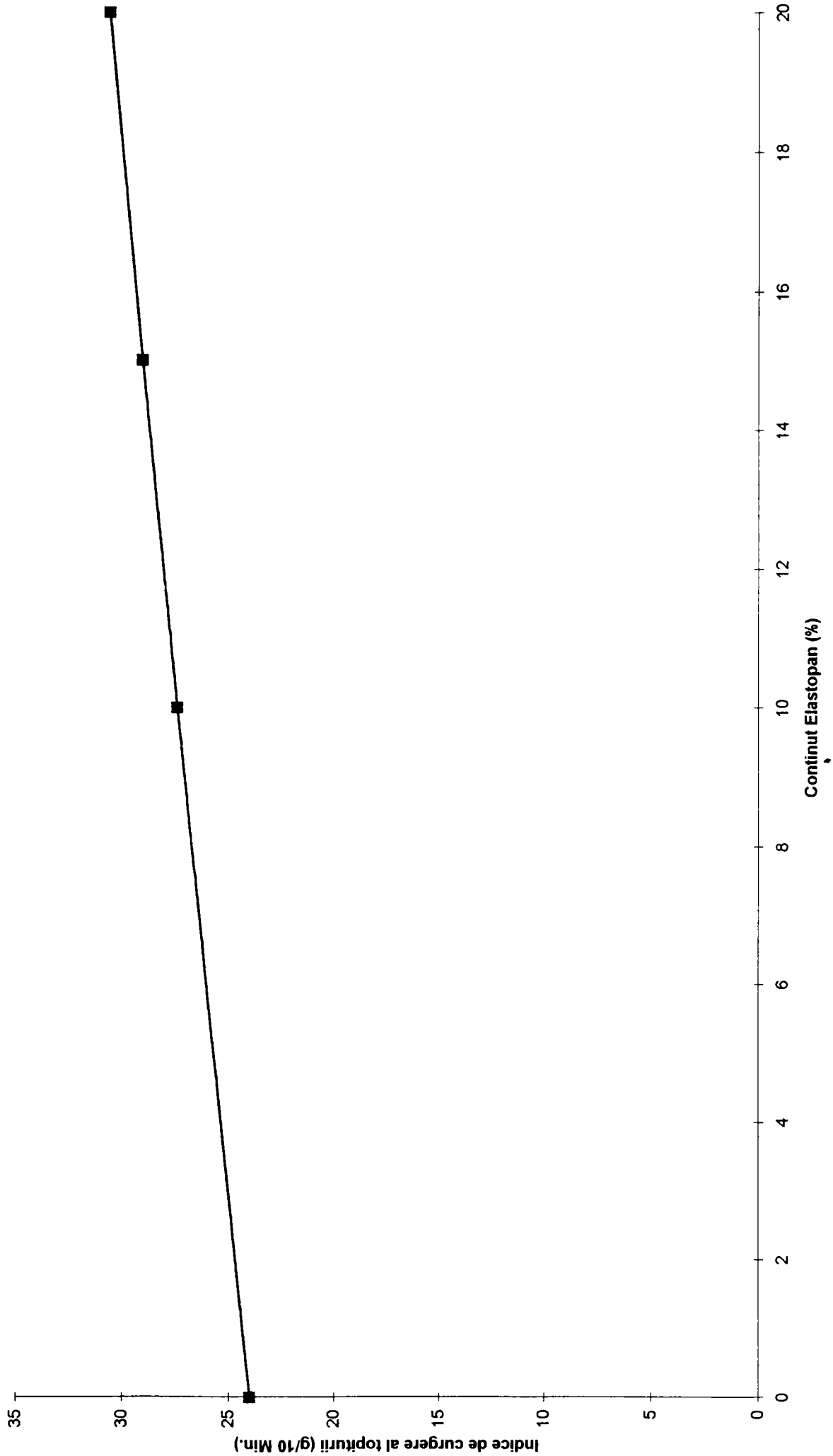


Figura 18

Trebuie menționat faptul că aparatul Kayness 4003 înregistrează atât indicele de curgere gravimetric cât și cel volumetric. De asemenea el permite și determinarea densității topiturii ,precum și a viscozității aparente ,care se calculează din relația :

$$\eta_{MVI} = \tau_{(0)} / \gamma'$$

unde  $\eta_{MVI}$  este viscozitatea aparentă rezultantă a I.C.T. sau MVI (Melt Volume Index )

$\tau_{(0)}$  este sarcina de forfecare ,care acționează în aparatul de determinare a I.C.T.

$\gamma'$  este viteza de forfecare aparentă a cărei valoare este  $\gamma' = 1,85 * \text{indicele de curgere volumetric (MVI)}$ .

Tensiunea de forfecare  $\tau_{(0)}$  se calculează cu ajutorul programului aparatului, în funcție de valoarea greutății aplicate pe proba de examinat și a presiunii existentă în duza de curgere ,care variază de la  $2,956 * 10^3$  Pa pentru o greutate de 0,325 Kg până la  $1,965 * 10^5$  Pa (175)

In tabelele 37 și 38 sunt redată aceste mărimi pentru polimerii de bază și respectiv pentru compoundurile luate în considerare

**Tabelul nr. 37**

**Densitatea topiturii și unele mărimi reologice ale polimerilor de bază utilizați în lucrare.**

Nr.	Polimerul	Densitatea topiturii (g/cm <sup>3</sup> )	i.c. t. volumetric (cm <sup>3</sup> / 10 min.)	viteza aparentă (s <sup>-1</sup> )	tensiunea de forfecare (Pa)	Viscozitatea aparentă Pa*s
1.	PVC-dur	1,34	4,1	7,59	196.510	25.800
2.	PVC semidur	1,27	20,7	38,3	19.651	513
3.	PS	1,01	24,91	46,1	45.480	1.131
4.	PMMA	1,11	21,62	39,99	34.570	864
5.	SAN	1,04	13,46	24,9	90.960	3.650
6.	MBS	1,03	3,35	6,19	90.960	15.112
7.	SMA	1,028	1,45	2,699	19.650	7.280
8.	SBS	0,911	3,95	7,31	45.480	6.220
9.	SIS	0,902	7,20	13,32	45.480	3.440
10.	PA 6.6	1,09	55	101,75	45.480	446,9
11.	PP	0,90	4,44	8,22	19.650	2.390
12.	HDPE	0,93	10,75	19,89	19.650	987
13.	PET	1,320	46,89	98,48	19.650	418,9
14.	PC	1,16	14,65	27,1	19.650	7.250

Tabelul nr. 38

## Densitatea topiturii și unele mărimi reologice ale compoundurilor

Nr.	Polimer de bază	Elast. poliuretan ic și ( %)	Utilaj de compoundare	Densitatea topiturii (g/cm <sup>3</sup> )	i.c.t volumetric (cm <sup>3</sup> / 10 min.)	viteza aparentă s <sup>-1</sup>	tensiunea de forfecare Pa	Viscozitatea aparentă Pa* s
1.	PVC - dur	Elastopan-40	extruder cu 2 melci	1,268	15,65	28,96	196.500	6785
2.	„	20 „	„	1,30	6,62	12,25	„	16.040
3.	„	15 „	„	1,31	6,04	11,18	„	17.576
4.	„	10 „	„	1,32	5,33	9,86	„	19.929
5.	PVC - semidur	20 „	„	1,249	25,1	46,5	19.650	422,5
6.	PS	20 „	malaxor	1,08	31,45	58,2	45.480	781
7.	„	20 „	Extr. cu	1,08	30,86	57,1	„	796
8.	„	15 „	2 melci	1,04	28,75	53,2	„	852
9.	„	10 „	„	1,033	27,74	51,32	„	886
10.	„	20 Cellasto	„	1,081	30,2	55,1	„	813
11.	„	20 Elastopal EM	„	1,085	28,79	53,2	„	854,9
12.	„	20 Elastopal EN	„	1,09	27,81	51,63	„	880,8
13.	PMMA	20 Elastopan	extr. 1 melc	1,125	26,04	48,18	34.570	717,5
14.	„	„ „	extr. 2 melci	1,125	27,04	50,02	„	691,12
15.	„	15 „	„	1,122	25,75	47,65	„	725,64
16.	„	10 „	„	1,12	24,375	45,09	„	766,68
17.	„	20 Cellasto	„	1,126	26,38	48,8	„	708,4
18.	„	20 Elastopal EM	„	1,128	26,5	49,3	„	701,2
19.	„	20 Elastopal EN	„	1,13	25,75	47,64	„	725,65
20.	SAN	20 Elastopan	„	1,07	15,14	28	90.960	3248,5
21.	„	20 „	malaxor	1,072	16,6	30,71	„	2961,9
22.	MBS	20 „	extr. 2 melci	1,06	4,13	7,64	„	11.905
23.	„	20 „	malaxor	1,07	5,25	9,71	„	9367
24.	SMA	20 „	extr. 2 melci	1,055	2,55	4,73	19.650	4154
25.	„	20 „	malaxor	1,058	3,02	5,59	„	3.515
26.	SBS	20 „	extr. 2 melci	0,96	4,82	8,92	45.480	5098

27.	„	20 „	„	0,95	8,23	15,22	„	2981
28.	HDPE	20 „	„	0,97	12,78	23,64	19.650	831
29.	PP	20 Cellasto	„	0,954	7,12	13,18	„	1490,9
30.	PET	20 „	„	1,288	48,3	89,3	„	220
31.	„	20 „	„	1,301	50,9	94,27	„	208
32.	PA 6.6	20 „	„	1,109	67,08	124,1	45.480	366,47
33.	„	20 „	„	1,109	69,88	129,28	„	351,79
34.	PC	20 „	„	11,164	29,2	54,03	19650	363,68

Evoluția vitezei de curgere aparente precum și a viscozității aparente în funcție de cantitatea de Elastopan ,corespunzătoare compoundurilor pe bază de PVC-dur ,polistiren și respectiv PMMA este prezentată în figurile 19-22 .

După cum era de așteptat ,evoluția acestor doi parametri urmează aceeași legătură ca și în cazul ICT ,adică viteza aparentă crește cu creșterea conținutului de elastomer ,iar viscozitatea aparentă scade ,variațiile fiind mai importante în cazul compoundurilor PVC-dur ,decât a PS ,resp. PMMA.Datele experimentale obținute mai evidențiază și influența tipului de elastomer asupra caracteristicilor de curgere ale compoundurilor .

De exemplu ,valorile vitezei aparente ale curgerii topiturilor compoundurilor de bază de PS, respectiv PMMA cu un conținut de 20 % componentă elastomerică sunt redată în tabelul nr.39 .

**Tabelul nr.39**

**Viteza aparentă a curgerii topiturilor de compoundurilor de PS și PMMA funcție de compomentul elastomeric( 20 % )**

Nr.	Polimer de bază ( s <sup>-1</sup> )	Compound cu			
		Elastopan	Cellasto	Elastopal EN	Elastopal EM
1.	PMMA-39,99	50,02	48,8	49,3	47,64
2.	PS-46,1	57,1	55,1	51,63	53,2

După cum se observă din fluiditatea cea mai mare este conferită compoundurilor ,de către Elastopan (poliuretan mai flexibil obținut din 4,4'-difenilmetandiizocianat și poliesterdiol sintetizat din acid adipic ,dietilenglicol și etilenglicol) iar fluiditatea cea mai mică este dată de Elastopal EN ( poliuretan mai dur ,realizat din 1,5 -nafalindiizocianat și poliesterdiol obținut din acid adipic ,1,4-butandiol și etilenglicol ) .Elastomerii de tip Cellasto ( poliuretan din 4,4'difenilmetan-diizocianat și poliesterdiol pe bază de acid adipic,1,4 butandiol și dietilenglicol) și Elastopal EM ( poliuretan obținut din 4,4 -difenilmetandiizocianat și poliesterdiol din acid adipic,1,4 -butandiol și etilenglicol ) au influențe intermediare.

În sfârșit trebuie menționat că fluiditatea topiturii compoundurilor este influențată și de utilajul folosit la realizarea amestecului deci în ultimă analiză ,de intensitatea malaxării.

De exemplu pentru compoundul PMMA -20 % Elastopan ,viteza aparentă de curgere este de 50,02 s<sup>-1</sup> pentru cazul ,pentru cazul amestecării pe un extruder cu 2 melci și resp. de 48,18 s<sup>-1</sup> atunci când s-a folosit un extruder cu 1 melc .Compoundul PS -20 % Elastopan realizat pe malaxor prezintă o viteză aparentă de curgere de 58,2 față de 57,1 s<sup>-1</sup> în cazul folosirii unui extruder cu 2 melci.

Variația vitezei aparente la compundurile PVC dur -Elastopan

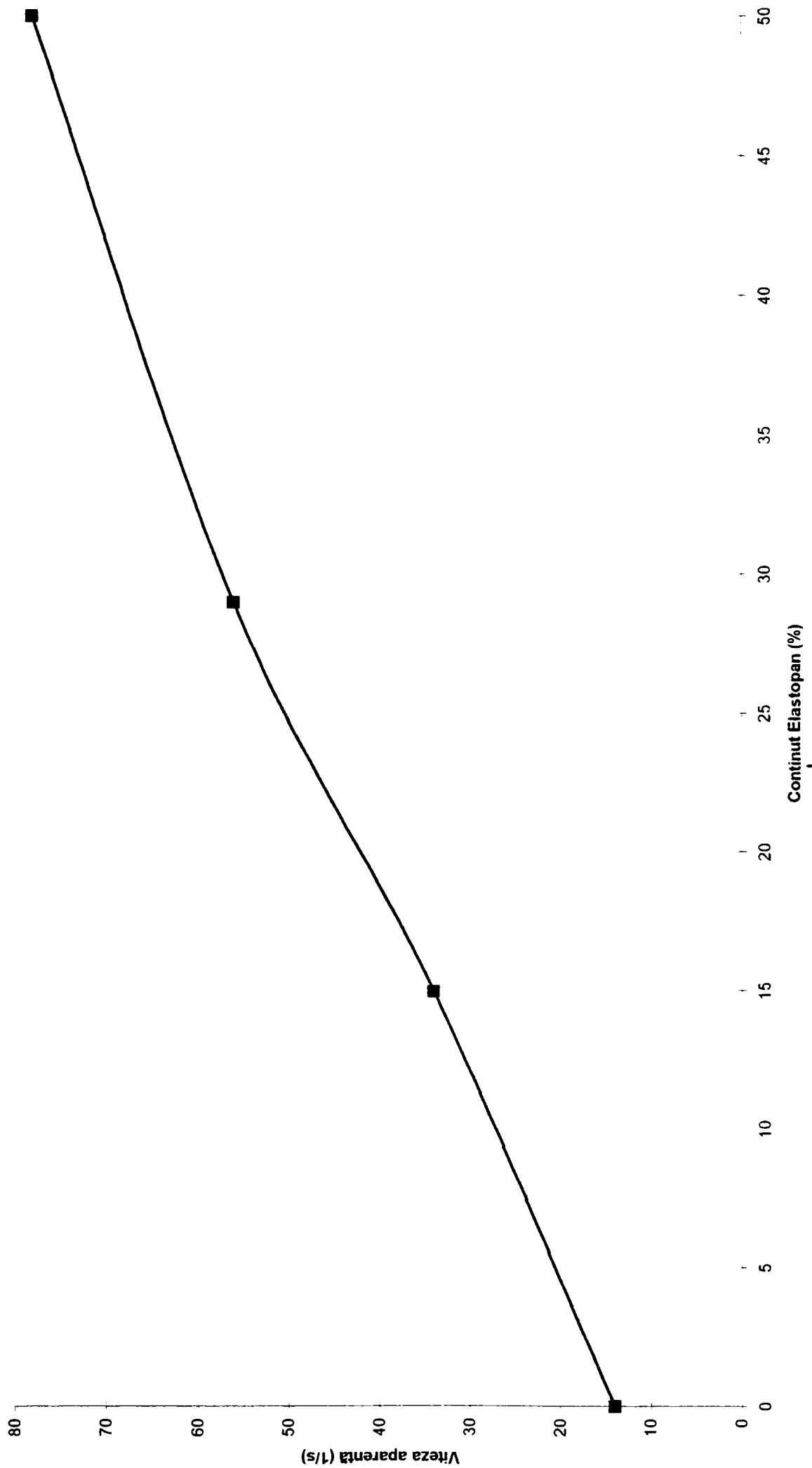


Figura nr. 19



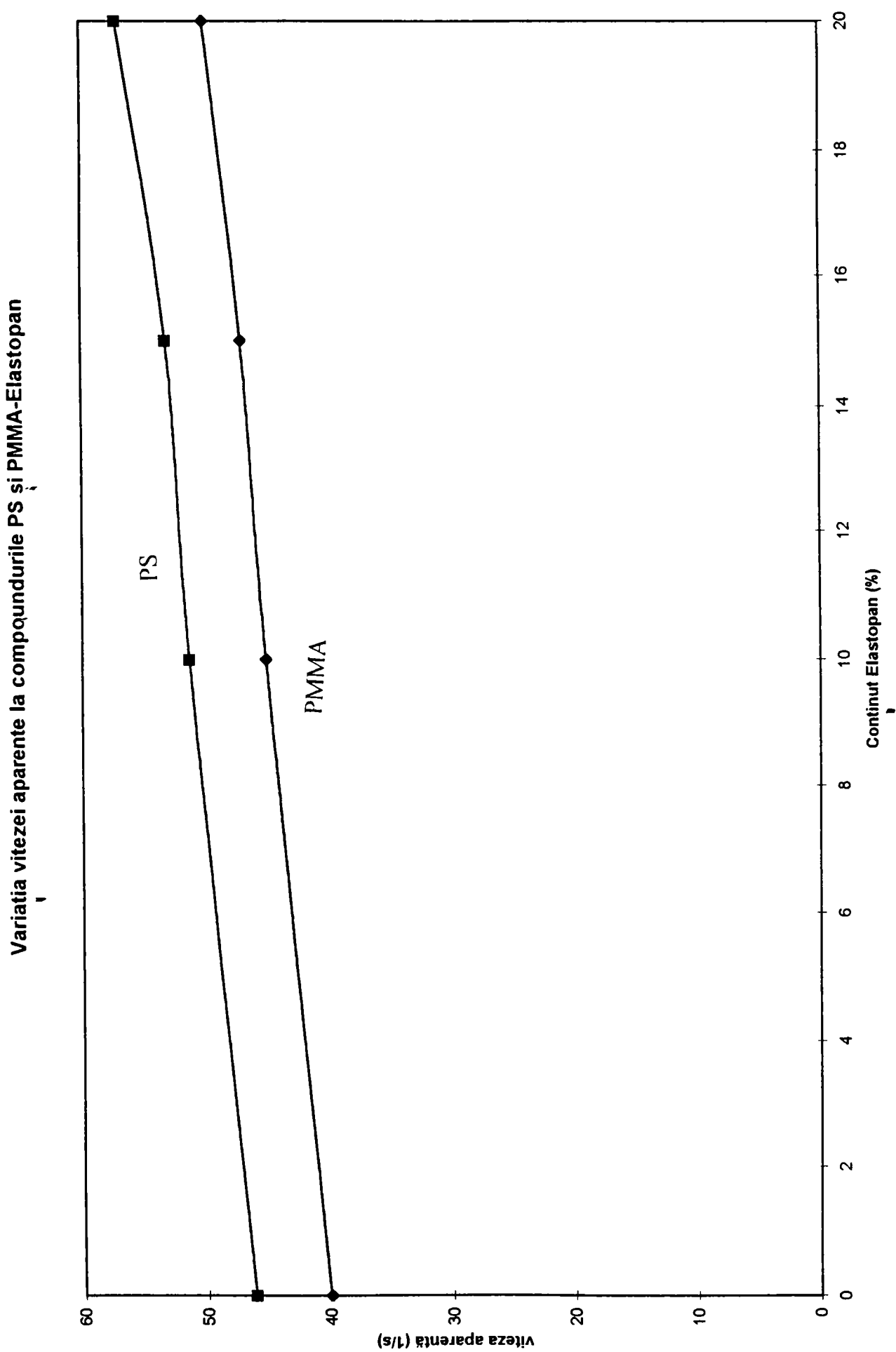


Figura 20

Variația viscozității aparente la compoundingurile PVC dur -Elastopan

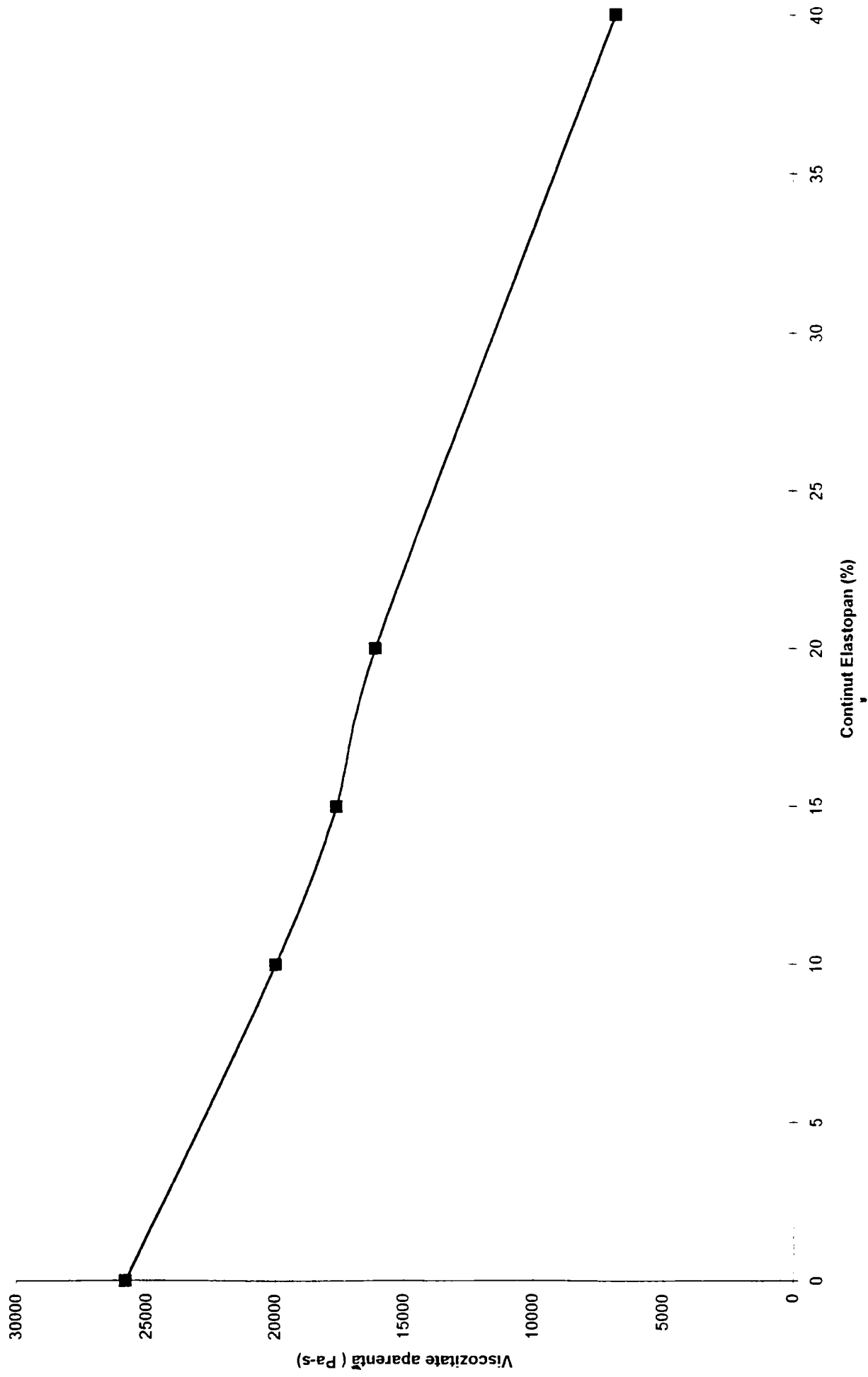


Figura nr. 21

Variația viscozității aparente la compoundingurile PS și PMMA-Elastopan

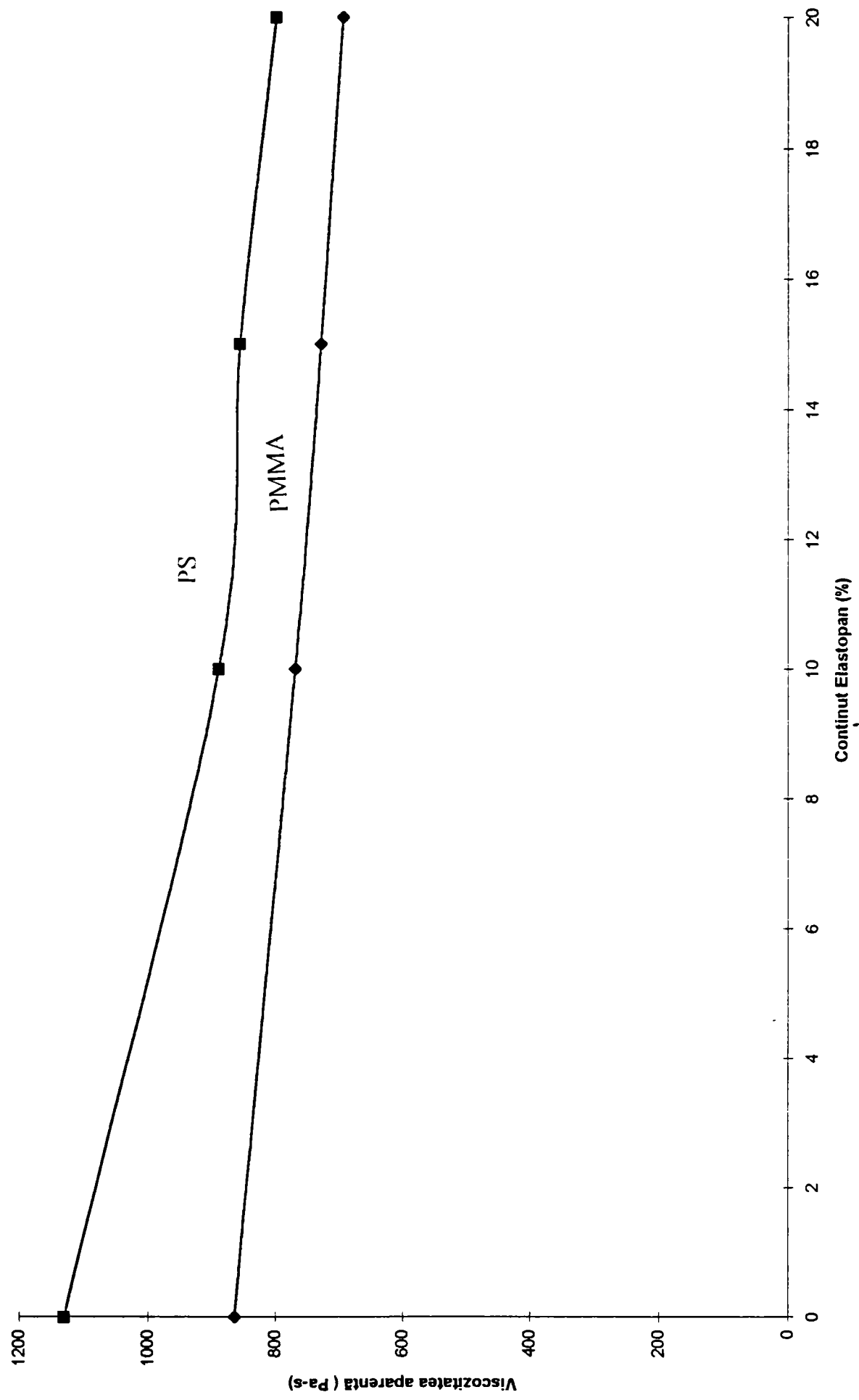


Figura nr. 22

### 8.2.1.2. Concluzii privind curgerea topiturilor compoundurilor :

1) S-a determinat atât indicele de curgere al topiturii gravimetric ,cât și cel volumetric,precum și viteza aparentă și viscozitatea aparentă ale topiturilor acestor compounduri

2) S-a constatat faptul că prin creșterea cantității de elastomer în compounduri scade viscozitatea topiturilor, crescând indicele de curgere ,atât cel gravimetric ,cât și cel volumetric.

3) Acest lucru duce la concluzia că elastomerii testați sunt polimeri, care îmbunătățesc capacitatea de curgere a polimerilor ,cu care se compoundează ,ei acționând drept amelioratori ai curgerii

4) Acest efect este cu atât mai pregnant ,cu cât elastomerul poliuretanic ,ca urmare a structurii sale ,este mai flexibil.

5) In cursul determinărilor nu s-au constatat descompuneri ale poliuretanilor ,care să ducă la denaturarea rezultatelor. Nu s-a observat degajări de gaze ,care să ducă la pierderi de substanță în aceste determinări.

6) S-a constatat faptul că pe lângă influența componetei poliuretanică și a cantității acesteia în compound, un rol important îl joacă și eficiența compoundării,adică a utilajului de compoundare. S-a observat următorul raport de creștere al eficienței utilajului de compoundare :  
extruder cu un melc < extruder cu 2 melci < malaxor confirmat și în literatura de specialitate (176)

7) Utilizarea acestor elastomeri poliuretatici în compoundurile realizate a dus la obținerea unor rezultate bune , utile pentru practică ,în sensul ameliorării capacității de curgere.

8 ) Aceste experiențe au demonstrat faptul că poliuretanul elastomeric microcelular recuperat nu acționează în aceste amestecuri ca un material de umplură ,care se știe că înrăutățesc proprietățile de curgere ale polimerilor.

## 8.2.2 Determinări reologice cinematice

Aceste determinări cinematice ,care se fac în timpul procesului de extrudare sau compoundare sunt mai aproape de realitate în ceea ce privește calculele necesare dimensionării acestor utilaje prin determinarea viscozității de forfecare și a vitezei aparente ,ele executându-se în timpul procesului de compoundare.

Ele sunt determinări ,care se execută pe capilare reologice și cu ajutorul lor se determină curbele **reale de viscozitate-viteză aparentă.**

Aparatul de determinare a indicelui de curgere al topiturii nu poate realiza o astfel de curbă. În capitolul anterior s-a arătat modul de lucru al acestor aparate de laborator care calculează aceste date ( viscozitate, densitate, viteză) doar pentru un singur punct,în timp ce pentru o reprezentare grafică a unei astfel de curbe sunt necesare cel puțin 3 puncte. De altfel și mărimile capilare sunt diferite; în cazul aparatului de determinare a indicelui de curgere al topiturii ea este mult mai scurtă, astfel că nu există pierdere prin frecare, care reduc serios aceste valori. De aceea se fac aceste determinări reale pe capilare reometre ,care simulează procesul de amestecare și de extrudare. Pe aceste reometre se calculează după datele obținute și datele corectate ,care țin seama de pierderile prin frecare ce au loc în utilajele de compoundare.

Avantajele acestor aparate constau în :

- precizie deosebită în determinarea datelor reologice (viteza de forfecare și viscozitatea aparentă)
- determinarea de curbe viscozitate aparentă-viteză de forfecare utilizate pentru practică
- aplicarea directă a corecturilor pentru datele emise

S-a lucrat pe un plastograf de tip PL 2000 al firmei Brabender. Mai jos se dă ca exemplu amestecul de PVC dur 80 % + Elastopan 20 %

Formulele de calcul utilizate au fost :

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \text{ unde}$$

$\eta$  este viscozitatea aparentă (forfecare) notată pe diagramele următoare ca ETA unitatea de măsură fiind Pa\*s notată în diagrame PAS

Mărimile componente ,de calcul sunt următoarele

$$\tau = \frac{\delta_p * H}{2 * L} \text{ tensiunea de forfecare}$$

$\tau$  este notat drept TAU în diagrame cu unitate de măsură [ PA]

$\delta_p$  este diferența de presiune din sistem

H este înălțimea duzei ,iar L lungimea duzei capilare

$$\gamma = \frac{6 * Q}{B * H^2} \text{ este viteza de forfecare sau aparentă notată}$$

cu inițialele GAMMA unitatea de măsură fiind [ 1/s]

Q este debitul de material măsurat în g/min sau cm<sup>3</sup> /s

iar B este lățimea duzei

Duza de extrudare (capilara ) are dimensiunile de 2 (lățime) \* 2 ( înălțime ) \* 100 ( lungime )

În figurile 23-28 se prezintă diagramele realizate pe acest compound . Aceste diagrame reprezintă următoarele :

-diagrama viscozitate respectiv tensiunea de forfecare funcție de viteza aparentă

-aceleași date corectate cu corectura Rabinowitsch ( 177):

$\gamma = \gamma/3 ( 2 + dl\gamma/dl\gamma\tau )$  unde  $\gamma$  este viteza aparentă

$\tau$  -sarcina de forfecare

iar  $dl\gamma/dl\gamma\tau$  este derivata vitezei aparente în raport cu sarcina de forfecare.

-comparație dintre datele corectate și cele necorectate

-cuplul și presiunile măsurate în sistem funcție de timp

-presiunile măsurate în funcție de debit

Determinările se bazează pe măsurarea următorilor parametrii :

-presiunea realizată de sistem în 3 puncte de măsurare

-timpul de compoundare

-turația extruderului

-temperatura

Pe baza acestor parametrii s-au întocmit diverse tabele în care s-au trecut datele măsurate ( cuplul,turația presiunea ) funcție de timp.

La 3 intervale ,s-a calculat viscozitatea sistemului după formula arătată mai sus ,calculându-se și viteza de forfecare, precum și tensiunea de forfecare. Pe baza acestor 3 determinări s-a reprezentat curbele viscozitate ,respectiv tensiune de forfecare funcție de viteza aparentă .

Curbele sunt trasate de către calculatorul sistemului într-un program special (EXCEL)

Corectura Rabinowitsch prevede pentru aceste diagrame următoarele :

La lichide newtoniene ( cum sunt și topiturile de polimeri) se trec aceste date în reprezentare logaritmică.,drept puncte pe curbă. Apoi se diferențiază această curbă prin determinarea tangentelor la aceste puncte ( diferențială ) . După aceasta se obțin curbele corectate după relația de mai sus a lui Rabinowitsch. Aceste valori sunt mai mici decât cele determinate, din cauza fenomenelor de frecare care există într-un sistem real, față de un sistem teoretic,unde aceste fenomene nu apar.

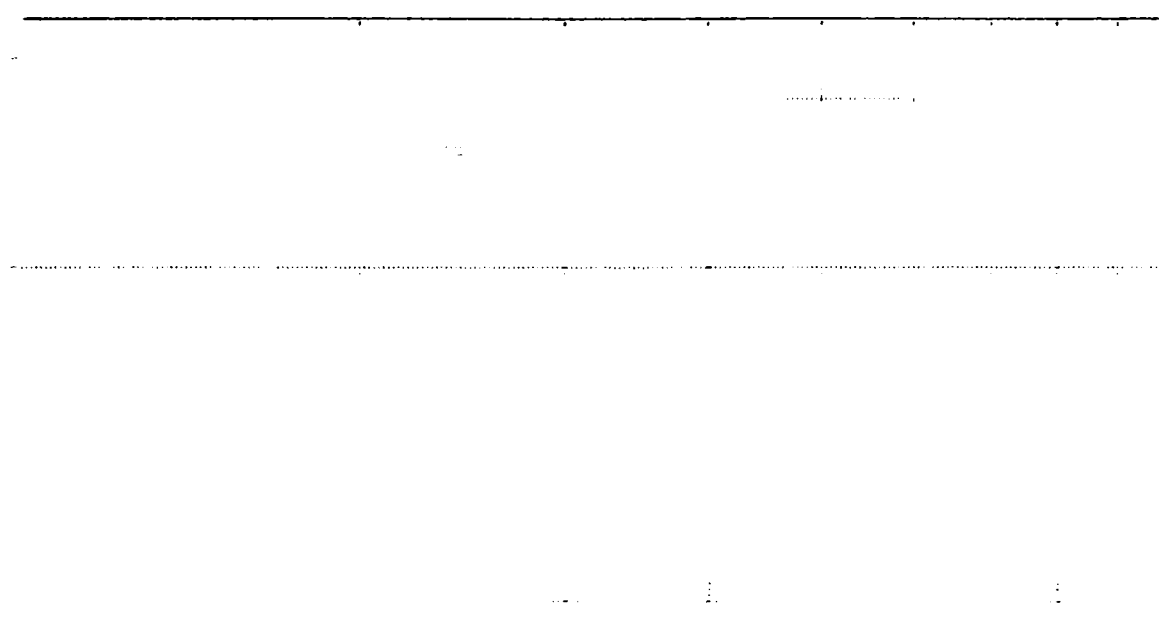
Acest lucru se observă cel mai bine din diagrama nr.25 unde valorile corectate sunt sub cele determinate.

Au fost realizate astfel de determinări și pentru celelalte compounduri.

LOG  $\tau$  [Pa]

Korrektur : Keine

LOG  $\dot{\gamma}$  [1/s]



LOG  $\tau$  [Pa]

10

100

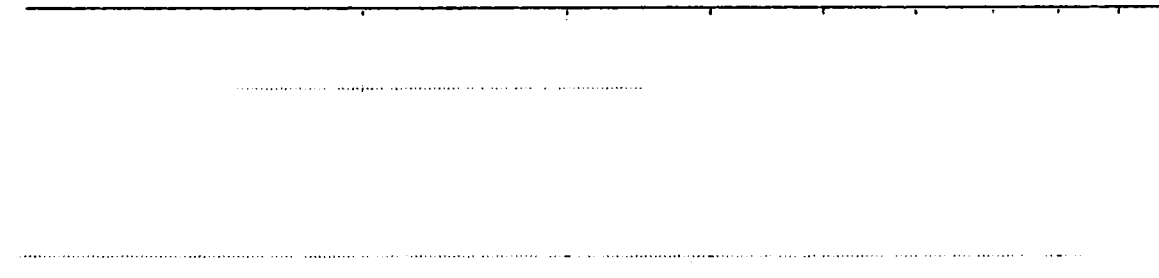
LOG  $\dot{\gamma}$  [1/s]

Figura 23 Diagrama viscozitate respectiv tensiune de forfecare funcție de viteza aparentă (necorectată)

LOG  $\tau$  [Pa]

Korrektur : Rabinowitsch

LOG  $\dot{\gamma}$  [1/s]



LOG  $\tau$  [Pa]

10

100

LOG  $\dot{\gamma}$  [1/s]

Figura nr.24 Diagrama viscozitate ,respectiv tensiune de forfecare funcție de viteza aparentă corectată cu corectura Rabinowitsch

Korrektur : Keine(o)/Rabinowitsch(+)

100  
10000

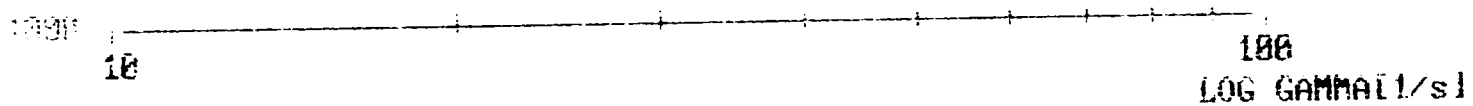


Figura nr. 25 Diagrama viscozitate respectiv tensiune de forfecare funcție de viteza aparentă necorectată și corectată cu corectura Rabinowitsch comparativ



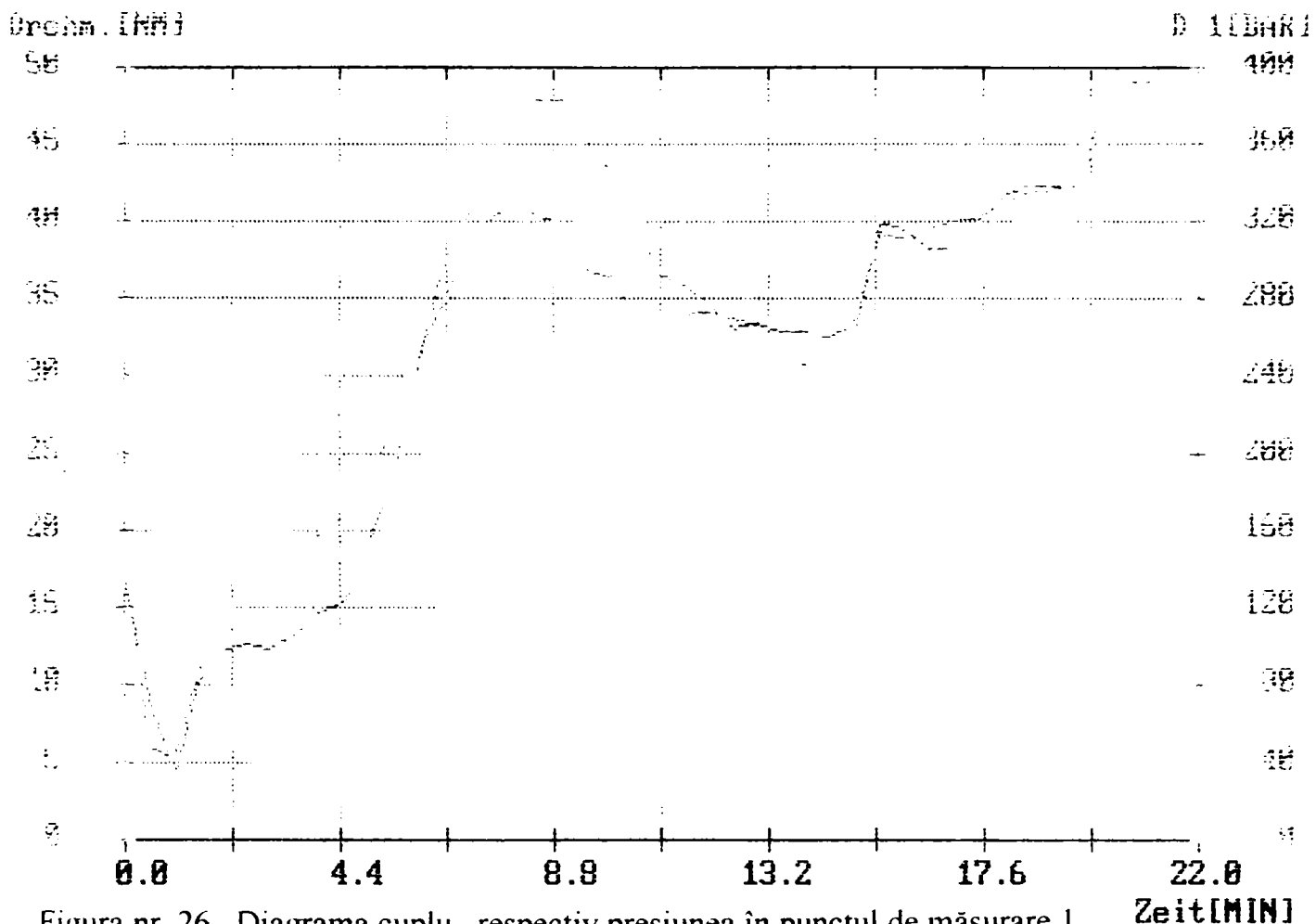


Figura nr. 26 Diagrama cuplu , respectiv presiunea în punctul de măsurare 1 funcție de timp

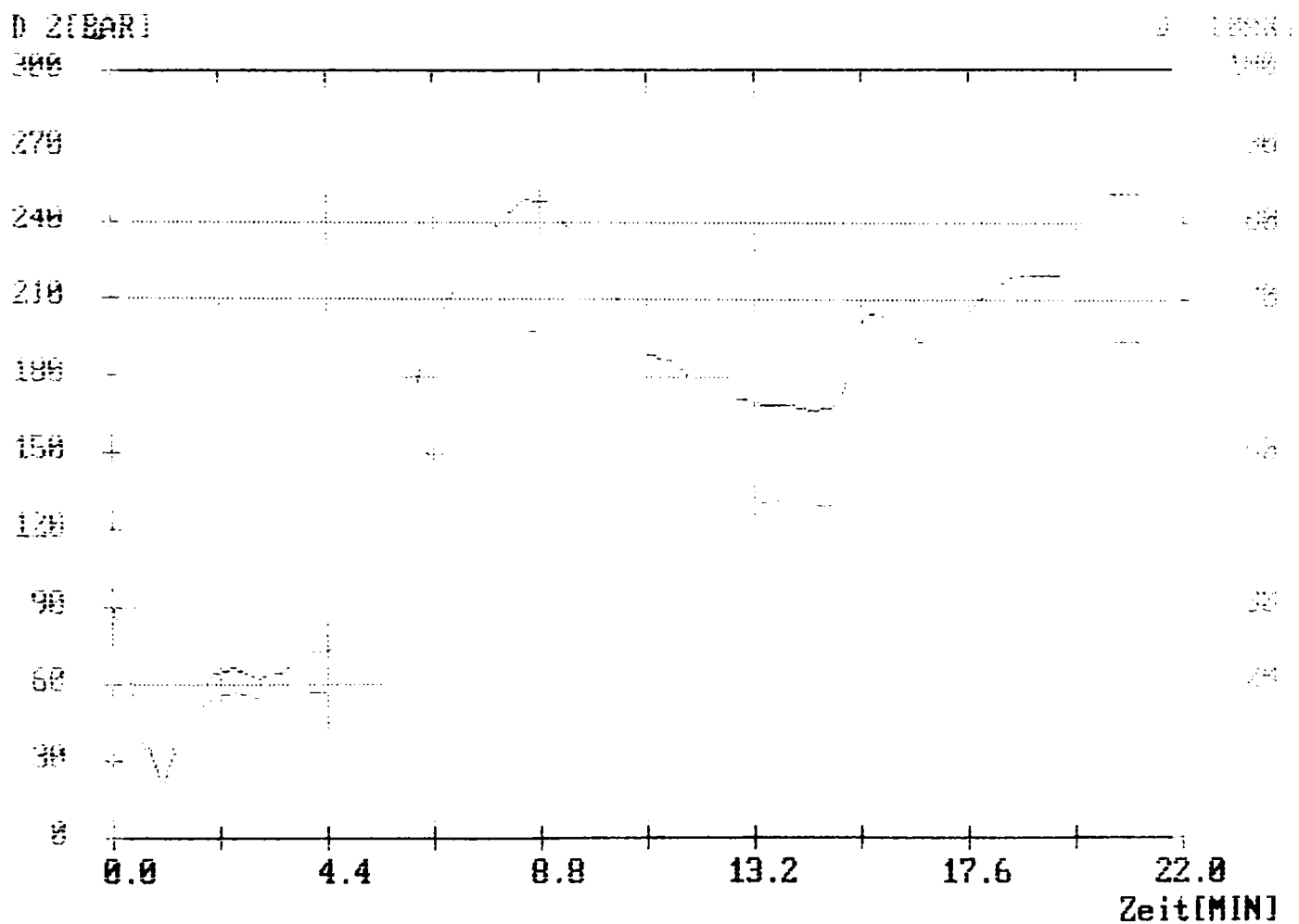


Figura nr. 27 Diagrama presiunile în punctele de măsurare 2 și 3 funcție de timp

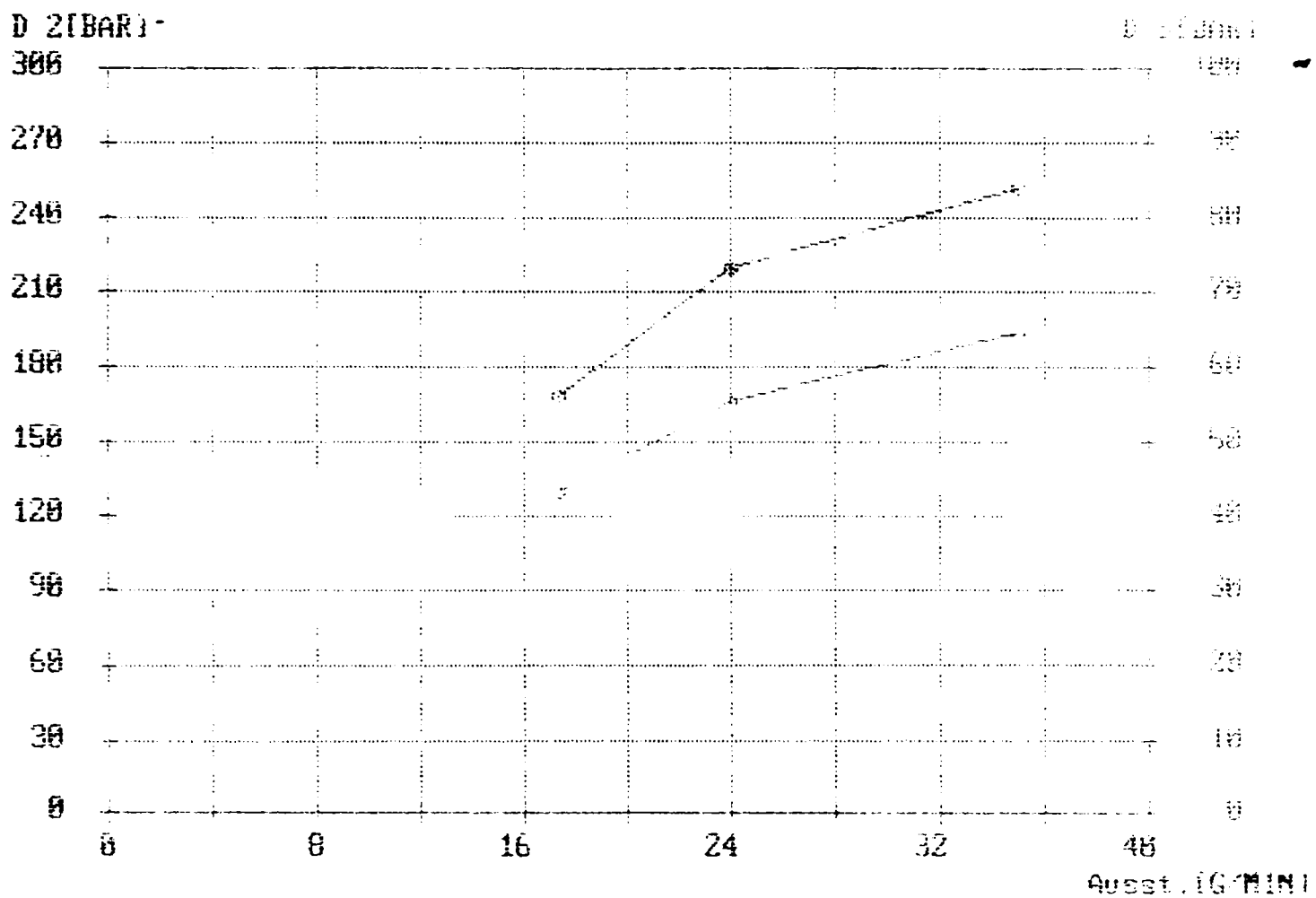


Figura nr. 28 Diagrama presiunile 2 și 3 funcție de debit

### 8.2.3 Determinări reologice pe granule

Determinările reologice pe granulele obținute în urma granulării compoundurilor realizate sunt executate în reometre și cu ajutorul lor se determină viscozitatea și viteza de forfecare ale materialului. Aceste determinări se realizează în vederea dimensionării utilajului de injecție și a matriței. Ele se fac pe reometre capilare sau pe reometre rotaționale, care nu pot fi cuplate la un extruder. Se prezintă în acest capitol un exemplu de determinare pe un reometru rotațional. Reometrele rotaționare măsoară viscozitatea polimerului, sau a unui compound prin realizarea unei mișcări de rotație asupra topiturii

S-a lucrat cu un reometru de tip Rheolyst AR 1000 (TA Instrument) folosind următoarea formulă de calcul (178):

$$\sigma = \eta * (d \gamma / dt)$$

unde :

$\sigma$ -sarcina

$\eta$ -viscozitatea

$\gamma$ -viteza de forfecare

atunci când  $\omega = \gamma$  unde  $\omega$  este viteza rotațională este valabilă relația lui Cox-Merz (179):

$$\eta = \frac{G''}{\dot{\gamma}} \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0.5}$$

unde

$G'$  - modulul de acumulare

$G''$  - modulul de pierdere

Pe baza acestor relații cu ajutorul datelor experimentale, se construiesc curbele viscozitate-viteză de forfecare, care, de regulă sunt corectate ținând seama de relația lui Williamson (180):

$$\eta = \eta_0 - K_1 [d\gamma/dt]^{n-1}$$

unde

$\eta$  -viscozitatea reală

$\eta_0$ -viscozitatea calculată

$K_1$  și  $n$  constante

$d\gamma/dt$ -derivata vitezei de forfecare

Pe baza datelor experimentale s-au întocmit diagramele de curgere pentru diverși polimerii de bază precum și compounduri obținute. Un exemplu este cazul PMMA 100 % precum și compoundurile nr. 23,26,27,28 din tabelul nr. 28. Aceste compounduri s-au ales pentru a se ilustra influența componentei poliuretanică asupra proprietăților reologice deoarece PMMA are un i.c.t.volumetric mai mic, deci este mai viscos.

# Vergleich der versch. PMMA- Proben (Cox-Merz)

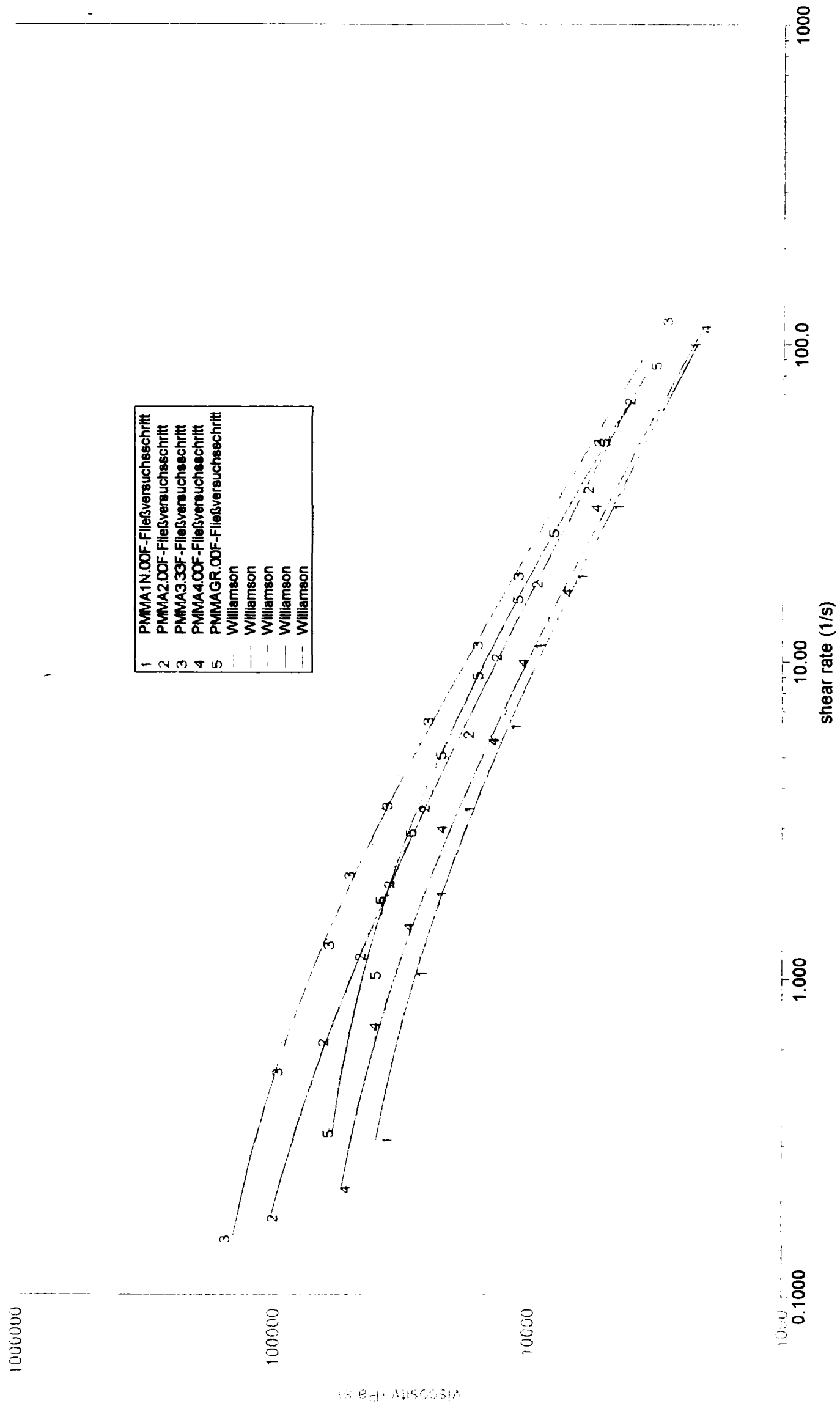


Figura nr 29 Diagrama reologică pentru PMMA 1 0 % și compoundurile de PMMA-elastomeri poliuretanic

Diagrama numărul 29 reprezintă sinteza acestor compounduri și anume :

polimerul de bază( PMMA) este curba nr.5  
compoundul cu 20 % Elastopan este curba nr.1  
compoundul cu 20 % Cellasto este curba nr. 2  
compoundul cu 20 % Elastopal EM este curba nr.3  
compoundul cu 20 % Elastopal EN este curba nr.4

Din figura nr. 29 rezultă pentru polimerul de bază polimetacrilatul de metil o variație a viscozității în funcție de viteza de forfecare de la  $5 \cdot 10^4$  Pa\*s până la 3.000 Pa\*s.

Pentru cele 2 compounduri cu Elastopal EN și Cellasto curbele rezultate indică alte valori față de polimerului inițial, și anume la viteze mici posedă viscozități mari de circa  $10^6$  Pa\*s adică ,la aceste viteze de curgere mici ele sunt mai puțin fluide decât polimerul de bază. Aceste experimente au fost conduse la o temperatură de 210 °C , deci la acea temperatură segmentele dure ,la sarcini mai mici sunt puțin mobile și cauzează această viscozitate mai mare.Compoundurile de Elastopan și Elastopal EM în schimb sunt la această temperatură mai fluide datorită mobilității segmentelor flexibile ale acestor poliuretani, care oferă o curgere mai bună compoundurilor, viscozitatea fiind de 20-30.000 Pa\*s. La viteza mari de forfecare în schimb toate compoundurile cu excepția compoundului pe bază de Cellasto prezintă o valoare a viscozității mai reduse decât a polimetacrilatului de metil inițial.

Alura curbelor de viscozitate este aproape aceeași ,adică forma lor este foarte apropiată ,ceea ce arată faptul că nu s-au produs fenomene de descompunere ale elastomerilor poliuretani în timpul experiențelor.

Cu culoarea roșie au fost trecute curbele experimentale rezultate,iar cu culoarea neagră s-au trecut curbele rezultate ca urmare a corectării lor cu factorul de corecție Williamson (180).

Temperatura de lucru a fost de 210 °C o temperatură, la care atât polimetacrilatul de metil cât și compoundurile au fost topite,fără nici o greutate.

Această diagramă arată faptul că proprietățile reologice ale acestor compounduri sunt apropiate de cele ale polimetacrilatului de metil ,neexistând diferențe mari față de el ,ca în cazul unor compounduri incompatibile,unde valorile reologice ale lor diferă mult față de cele inițiale (181)

#### 8.2.4 Concluzii:

- 1) Studiul reologic al compoundurilor este de o importanță deosebită asupra concluziilor privind omogenitatea lor, compatibilitatea lor. El poate fi corelat și cu alte tipuri de determinări (vezi tabelul nr.29 )
- 2) Studiul reologic în timpul compoundării indică faptul că elastomerii poliuretatici microcelulari recuperați se compoandază foarte bine cu polimerii testați .
- 3) Elastomerii poliuretatici microcelulari ,vălțuiți conduc la scăderea viscozității compoundurilor realizate. Dacă ar fi materiale de umplură ,ar îngreuna curgerea provocând creșteri ale viscozității.
- 4) Structura chimică a elastomerului poliuretanic joacă un rol important în aceste compounduri.. Compoundurile ,care conțin elastomeri poliuretatici flexibili, sunt mai puțin viscoși decât cele cu un conținut de elastomeri duri..
- 5) Desigur că și cantitatea de elastomer poliuretanic prezent în compound joacă un rol important. La cantități mai mari de poliuretan, crește capacitatea de curgere a compoundului ,fără a avea loc fenomene de descompunere.
- 6) S-a observat în studiile întreprinse faptul că elastomerii poliuretatici microcelulari se compoandază cel mai bine cu polimerii ,cu care este compatibil și poliuretanul termoplastic elastomer și anume : PVC ( de toate tipurile ) polistirenul și polimetacrilatul de metil.

### 8. 3. Determinări termice

#### 8.3.1 Determinări de calorimetrie dinamică diferențială (DSC)

Aceste determinări au avut drept scop aprecierea :

- a) omogenității compoundurilor
- b) punctului de vitrifiere al compoundurilor obținute
- c) influenței cantității de elastomer în compounduri
- d) influenței elastomerilor poliuretatici utilizați asupra compoundurilor
- e) influenței diferiților parametri tehnologici utilizați
- f) determinarea influenței eficienței utilajelor de compoundare asupra compoundurilor

După cum se cunoaște această metodă permite nu numai identificarea polimerilor(182)ci cu ajutorul ei se poate determina și omogenitatea amestecurilor de polimeri ( 183).

La prima încălzire a compoundurilor se determină clar punctele de vitrifiere ale componentelor compoundului, a doua încălzire a unui compound miscibil prezintă o curbă cu un singur vârf. Acest lucru este datorat faptului că la prelucrarea polimerilor la temperaturi și presiuni înalte apar tensiuni interne ,care trebuie să se destindă. Această destindere se face printr-o încălzire a compoundurilor peste temperatura de vitrifiere, răcindu-se apoi bine definit ,pentru a se elimina efectele acestor tensiuni interne ,care provoacă o nemiscibilitate aparentă.La toate compoundurile miscibile este valabil acest lucru, ele prezentând întotdeauna la prima încălzire 2 picuri indiferent de gradul de miscibilitate al lor.(184)

S-a utilizat pentru cercetări un aparat DSC 200( firma NETZSCH ) în următoarele condiții :

- viteza de încălzire 20 ° K/min.
- răcire cu azot
- cantitate utilizată pentru analiză 10-20 mg

1 )In continuare ,sunt redate ,spre exemplificare ,curbele DSC pentru următoarele compounduri:

- PS-Elastopal EN
- PS-Cellasto
- PS-Elastopal EM
- PS-Elastopan

realizate în proporție de 80 % polistiren : 20 % elastomer poliuretanic

Curbele DSC ale compoundurilor sunt redată în figurile 30-33.

Pe aceste diagrame se evidențiază :

- 1) punctele de început al zonei de vitrifiere(notate cu onset)
- 2) punctele de vitrifiere propriu-zisă (notate cu midpt)
- 3) punctele de sfârșit ale zonei de vitrifiere (notate cu endpt)
- 4) punctele de inflexiune ale curbei gravimetrice (notate cu infpt)
- 5) variația căldurii specifice  $\delta C_p$  în punctul de vitrifiere (notate cu  $\delta C_p$  )

Pentru comparație ,valorile acestor mărimi sunt redată în tabelul nr. 40

**Tabelul nr. 40**

**Puncte caracteristice pe curbele DSC ale compoundurilor de PS și elastomeri poliuretani**

Nr.	Componentă poliuretanică	Temperatura de început al zonei (°C)	Temperatura de vitrifiere (°C)	Temperatura de sfârșit al zonei (°C)	Punctul de inflexiune (°C)	variația $C_p$ (J/g*°K)
1.	Elastopal EN	97,0	102,8	108,5	101,7	0,19
2.	Cellasto	96,8	101,5	106,2	100,3	0,16
3.	Elastopal EM	92,5	98,3	104,0	97,2	0,17
4.	Elastopan	91,0	95,2	99,4	97,9	0,21

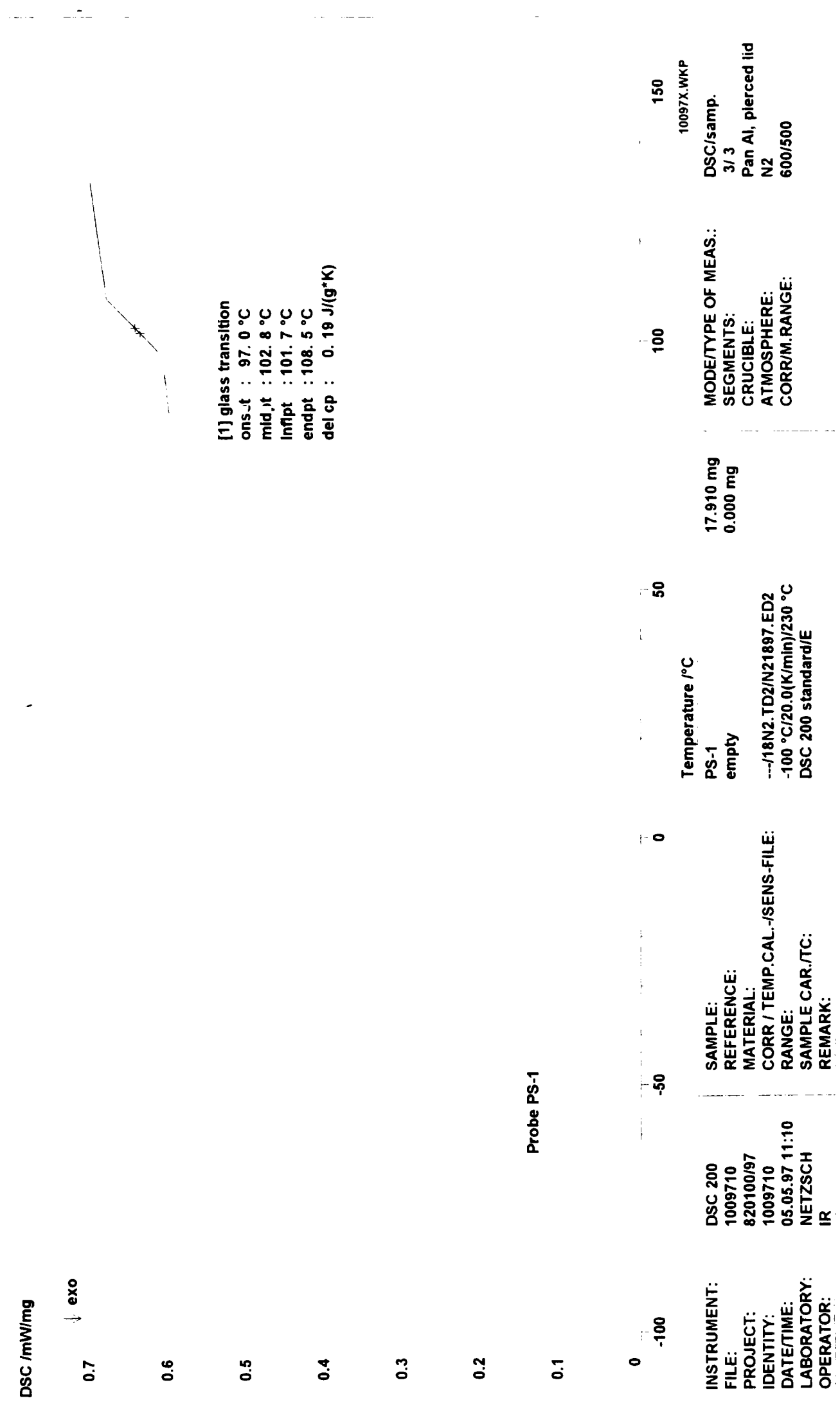
Aceste temperaturi de vitrifiere sunt temperaturi apropiate de cele ale PS (105 °C). Aceste curbe au fost obținute după reîncălzirea probelor. Astfel se poate arăta faptul că elastomerul poliuretanic are o influență asupra temperaturii de vitrifiere a compoundului ,cu cât componenta poliuretanică este mai moale ,cu atât sunt aceste temperaturi mai joase ,dar toate sunt în domeniul temperaturilor pozitive,apropiate de cea a PS.

Figurile nr.34 și 35 sunt sinteze ale acestor curbe ele reprezintă comparativ o desfășurare a acestor curbe funcție de temperaturile de lucru ( de la - 50 °C până la 150 °C ) (fig.34) și de durata de lucru ( fig.35) care a fost de 18 minute . Aceste curbe prezintă o comparație între cele 4 compounduri pe ele urmărindu-se mai bine locul picurilor ,precum și modul de desfășurare a diagramelor.

Aceste curbe demonstrează faptul că aceste compounduri sunt omogene ele prezentând un singur punct de vitrifiere ( $T_g$  ) la a 2-a încălzire .



NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse



Applikationslabor

Figura nr 30 Diagrama DSC pentru compundul PS-Elastopal EN

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse

DSC /mW/mg

0.7 ↓ ex

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0  
-100

-50

0

50

100

150

10098XY.WKP

INSTRUMENT:  
FILE: DSC 200  
PROJECT: 1009711  
IDENTITY: 820100/97  
DATE/TIME: 1009711  
LABORATORY: 05.05.97 11:41  
OPERATOR: NETZSCH  
IR

SAMPLE:  
REFERENCE:  
MATERIAL:  
CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE:  
RANGE:  
SAMPLE CAR./TC:  
REMARK:

Temperature /°C

PS-2  
empty  
---/18N2.TD2/N21897.ED2  
-100 °C/20.0(K/min)/230 °C  
DSC 200 standard/E

MODE/TYPE OF MEAS.:  
SEGMENTS:  
CRUCIBLE:  
ATMOSPHERE:  
CORR/M.RANGE:

DSC/samp.  
3/ 3  
Pan Al, pierced lid  
N2  
600/500

[1] glass transition  
onset : 96.8 °C  
midpt : 101.5 °C  
infpt : 100.3 °C  
endpt : 106.2 °C  
del c<sub>p</sub> : 0.16 J/(g\*K)

Probe PS-2

Applikationslabor

Figura nr 31 Diagrama DSC pentru compoundul PS-C elasto

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse

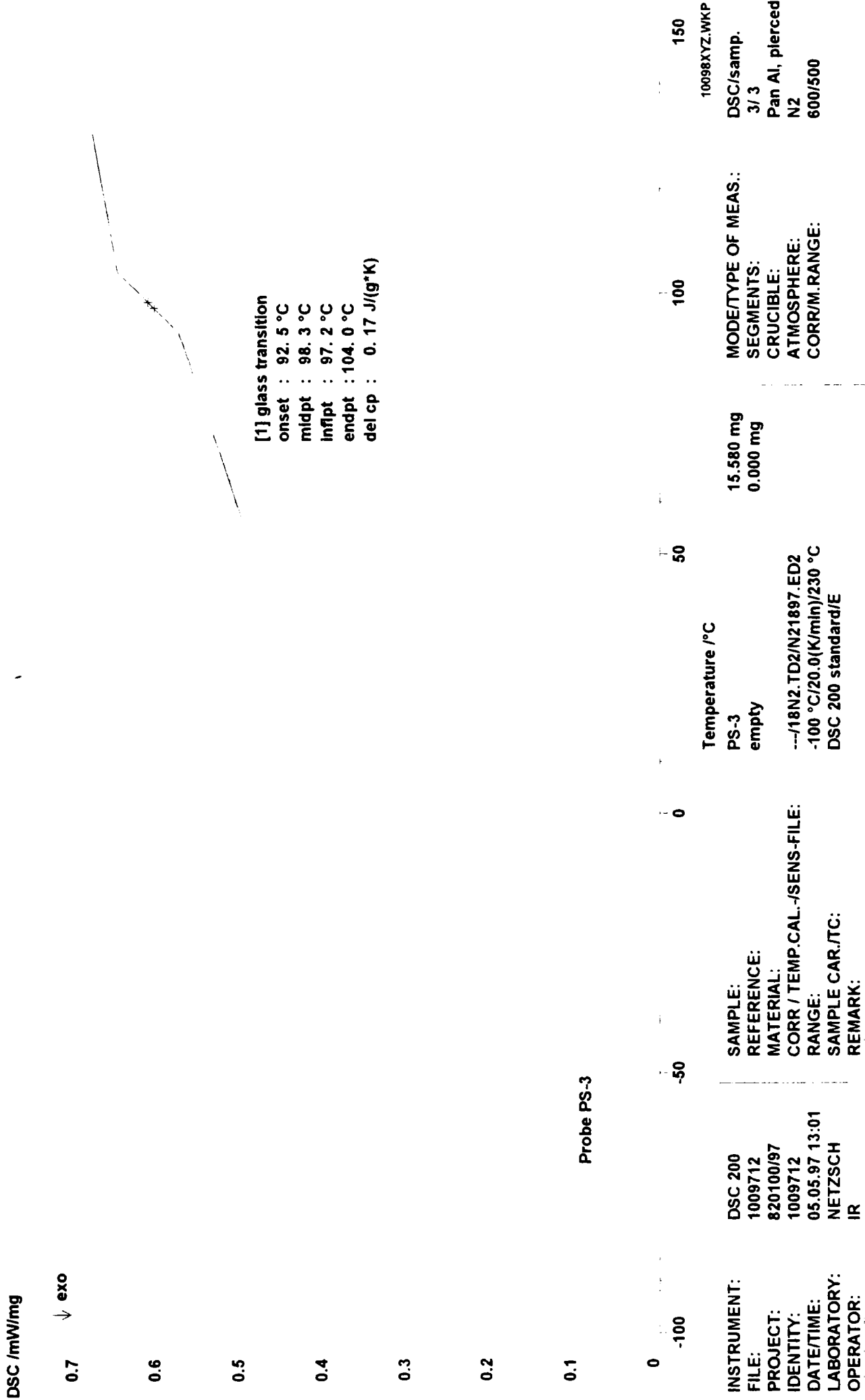


Figura nr 32 Diagrama DSC pentru compundul PS-Elastopal FM

DSC /mW/mg

0.7 ↓ exo

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0

-100

-50

0

50

100

150

10097Z.WKP  
DSC/samp.  
3/3  
Pan Al, pierced lid  
N2  
600/500

MODE/TYPE OF MEAS.:  
SEGMENTS:  
CRUCIBLE:  
ATMOSPHERE:  
CORR/M.RANGE:

16.750 mg  
0.000 mg

Temperature /°C

PS-4  
empty

SAMPLE:  
REFERENCE:  
MATERIAL:  
CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE:  
RANGE:  
SAMPLE CAR./TC:  
REMARK:

DSC 200  
1009714  
820100/97  
1009714  
05.05.97 13:35  
NETZSCH  
IR

---/18N2.TD2/N21897.ED2  
-100 °C/20.0(K/min)/230 °C  
DSC 200 standard/E

Applikationslabor

[1] glass transition

onset : 91.0 °C  
midpt : 95.2 °C  
Infpt : 97.9 °C  
endpt : 99.4 °C  
del cp : 0.21 J/(g\*K)

Probe PS-4

Figura nr. 33 Diagrama DSC pentru compusul PS-1 lastopan

ZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse

SC /mW/mg

0.70 | exo

0.65

0.60

0.55

0.50

0.45

0.40

0.35

0.30

PS-3

PS-1

PS-2

PS-4

100

50

0

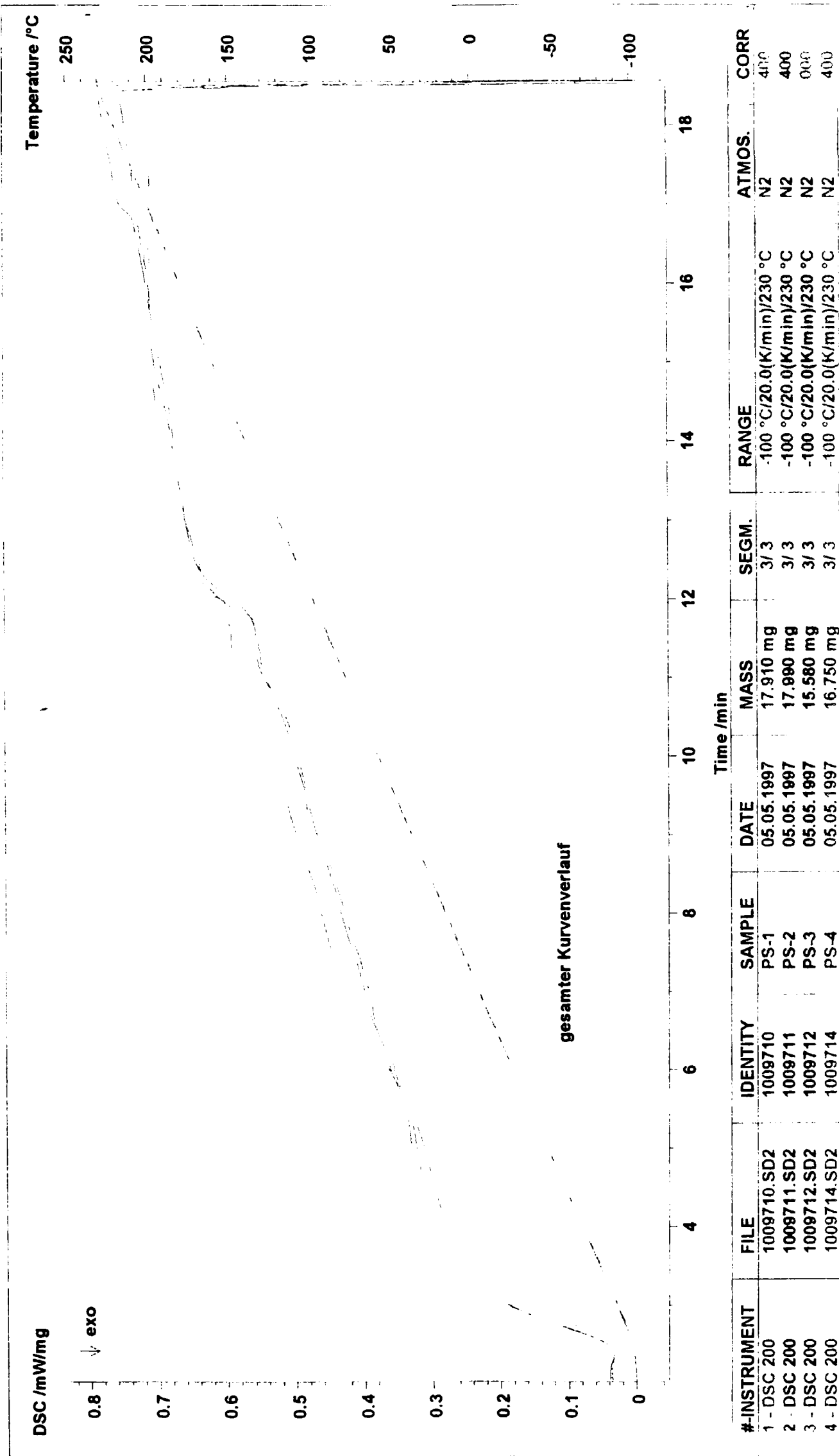
-50

Temperature /°C

#-INSTRUMENT	FILE	IDENTITY	SAMPLE	DATE	MASS	SEGM.	RANGE	ATMOS.	CORR
1 - DSC 200	1009710.SD2	1009710	PS-1	05.05.1997	17.910 mg	3/3	-100 °C/20.0(K/min)/230 °C	N2	400
2 - DSC 200	1009711.SD2	1009711	PS-2	05.05.1997	17.980 mg	3/3	-100 °C/20.0(K/min)/230 °C	N2	400
3 - DSC 200	1009712.SD2	1009712	PS-3	05.05.1997	15.580 mg	3/3	-100 °C/20.0(K/min)/230 °C	N2	000
4 - DSC 200	1009714.SD2	1009714	PS-4	05.05.1997	16.750 mg	3/3	-100 °C/20.0(K/min)/230 °C	N2	400

Applikaionslabor Polymere

Figura nr 34 Diagrama DSC comparativă a compoundurilor PS-elastomeri poliuretanic (temperatură )



Applikationslabor Polymere

Figura nr. 3.5 Diagrama DSC comparativă a compoundingurilor PS-elastomeri poliuretanicici (timp)

2) În figurile 36-41 sunt redată curbele DSC corespunzătoare compoundurilor PMMA cu aceleași elastomeri luați în proporție de 20 %,iar în tabelul 41 sunt redată punctele caracteristice de pe curbele DSC ale acestor compounduri.

**Tabelul nr.41**

**Puncte caracteristice ale compoundurilor PMMA-elastomeri poliuretatici**

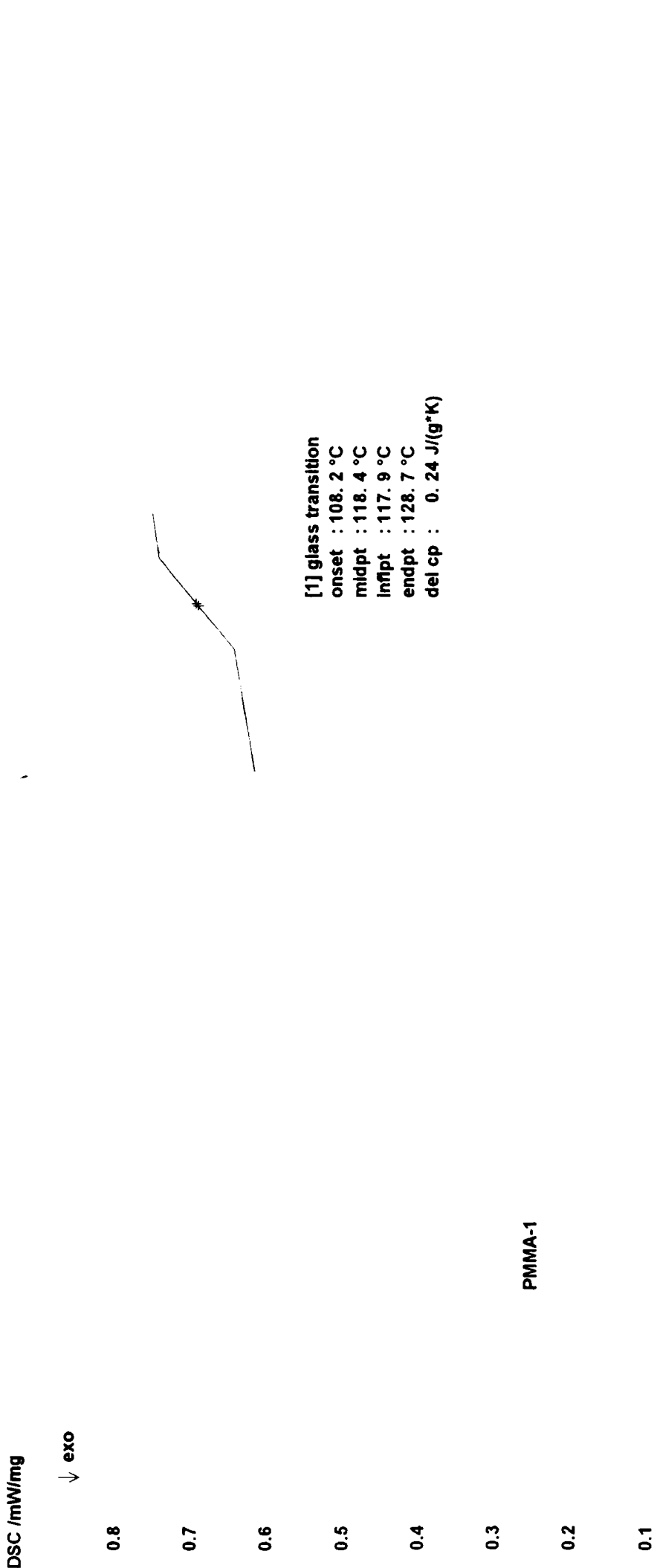
Nr.	Componentă poliuretanică	Temperatura de început al zonei (°C)	Temperatura de vitrifiere (°C)	Temperatura de sfârșit al zonei (°C)	Punctul de inflexiune (°C)	variația Cp (J/g*°K)
1.	Elastopal EN	108,2	118,4	128,7	117,9	0,24
2.	Cellasto	112,6	120,9	129,1	120,5	0,21
3.	Elastopal EM	108,5	118,3	128,0	120,5	0,26
4.	Elastopan	103,0	114,2	125,3	117,5	0,29

Și din acest tabel se observă faptul că temperaturile de vitrifiere ale compoundurilor sunt dependente de componenta elastomerică poliuretanică. La fel elastomerii mai moi produc o scădere a acestei temperaturi mai puternic.

Temperatura de vitrifiere a PMMA este de 123 ° C.

Diagramele 40 și 41 reprezintă de asemenea sinteza curbelor de DSC pentru cele 4 compounduri. Existența unei singure temperaturi de vitrifiere demonstrează de asemenea compatibilitatea acestor polimeri și omogenitatea acestor compounduri.

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse



[1] glass transition  
 onset : 108.2 °C  
 midpt : 118.4 °C  
 infipt : 117.9 °C  
 endpt : 128.7 °C  
 del cp : 0.24 J/(g\*K)

PMMA-1

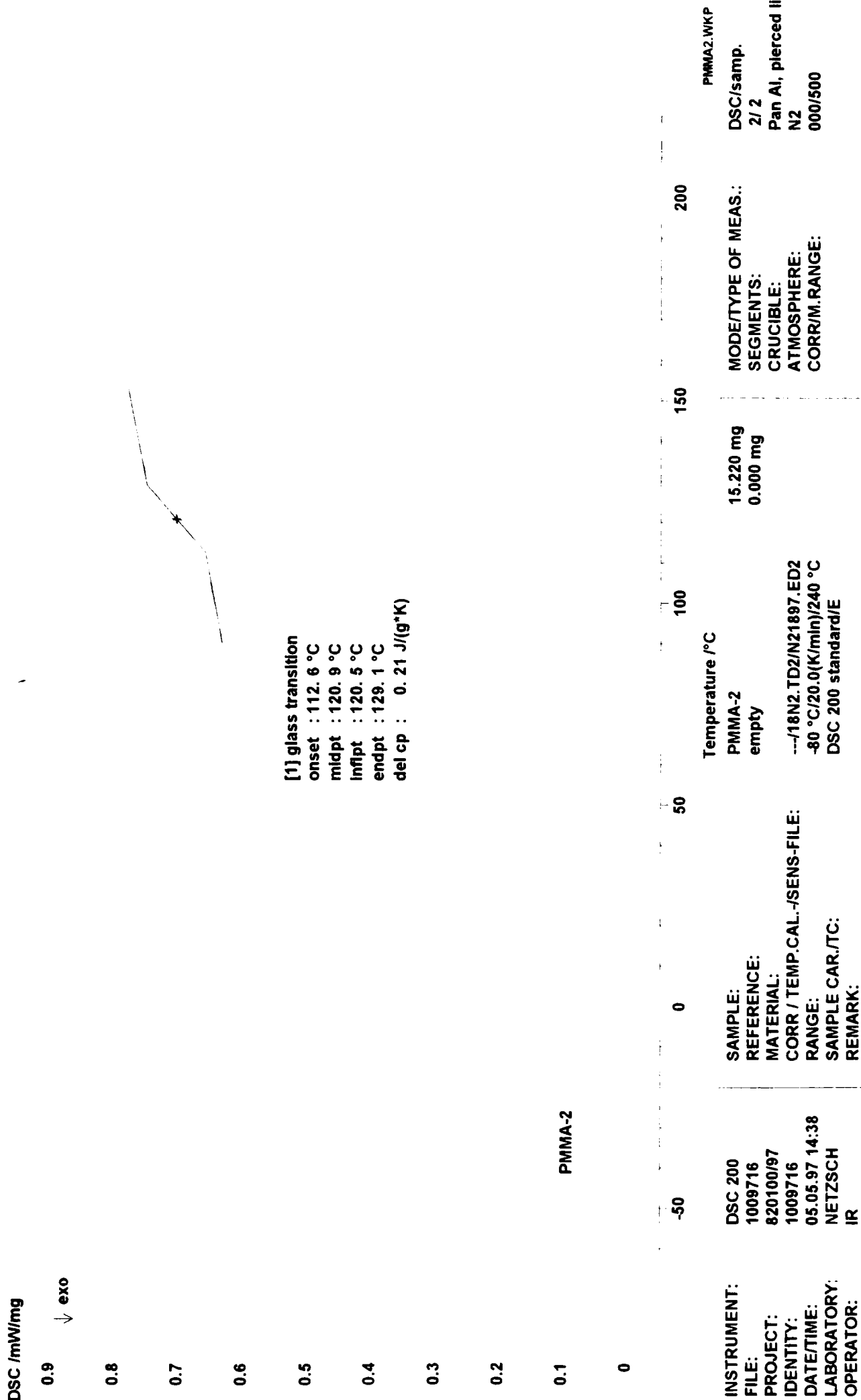
INSTRUMENT:	DSC 200	MODE/TYPE OF MEAS.:	PMMA1.WKP
FILE:	1009715	SEGMENTS:	DSC/samp.
PROJECT:	820100/97	CRUCIBLE:	2/2
IDENTITY:	1009714	ATMOSPHERE:	Pan Al, pierced lid
DATE/TIME:	05.05.97 14:07	CORR/M.RANGE:	N2
LABORATORY:	NETZSCH		000/500
OPERATOR:	IR		
SAMPLE:		12.710 mg	
REFERENCE:		0.000 mg	
MATERIAL:			
CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE:			
RANGE:	--/18N2.TD2/N21897.ED2		
SAMPLE CAR./TC:	-80 °C/20.0(K/min)/240 °C		
REMARK:	DSC 200 standard/E		

Applikationslabor

Figura nr. 36 Diagrama DSC pentru compusul PMMA-Elastopal EN



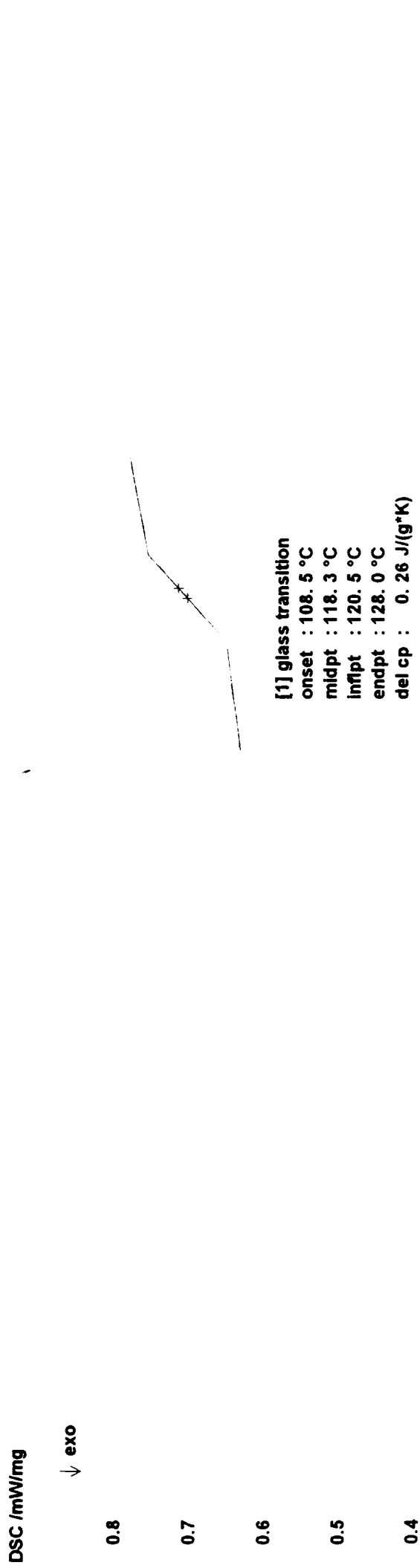
NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse



Applikationslabor

Figura nr. 37 Diagrama DSC pentru compusul PMMA-Cellasto

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse



PMMA-3

INSTRUMENT: FILE: PROJECT: IDENTITY: DATE/TIME: LABORATORY: OPERATOR:	DSC 200 1009717 820100/97 1009717 05.05.97 15:07 NETZSCH IR	SAMPLE: REFERENCE: MATERIAL: CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE: RANGE: SAMPLE CAR./TC: REMARK:	PMMA-3 empty ---/18N2.TD2/N21897.ED2 -80 °C/20.0(K/min)/240 °C DSC 200 standard/E	15.880 mg 0.000 mg	MODE/TYPE OF MEAS.: SEGMENTS: CRUCIBLE: ATMOSPHERE: CORR/M.RANGE:	PMMA3.WKP DSC/samp. 2/ 2 Pan Al, pierced lid N2 000/500
---	---	---	---	-----------------------	---	--

Applikationslabor

Figura nr 38 Diagrama DSC pentru compusul PMMA-Elastopal FM

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermische Analyse

DSC /mW/mg

0.8 ↓ exo

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0



[1] glass transition  
 onset : 103.0 °C  
 midpt : 114.2 °C  
 infpt : 117.5 °C  
 endpt : 125.3 °C  
 del cp : 0.29 J/(g\*K)

PMMA-4

Temperature /°C

PMMA-4  
empty

INSTRUMENT: DSC 200  
 FILE: 1009718  
 PROJECT: 820100/97  
 IDENTITY: 1009718  
 DATE/TIME: 05.05.97 15:36  
 LABORATORY: NETZSCH  
 OPERATOR: IR

SAMPLE: PMMA-4  
 REFERENCE: empty  
 MATERIAL: ---/18N2.TD2/N21897.ED2  
 CORR / TEMP.CAL./SENS-FILE: -80 °C/20.0(K/min)/240 °C  
 RANGE: DSC 200 standard/E  
 SAMPLE CAR./TC:  
 REMARK:

14.900 mg  
0.000 mg

MODE/TYPE OF MEAS.:  
 SEGMENTS:  
 CRUCIBLE:  
 ATMOSPHERE:  
 CORR/M.RANGE:

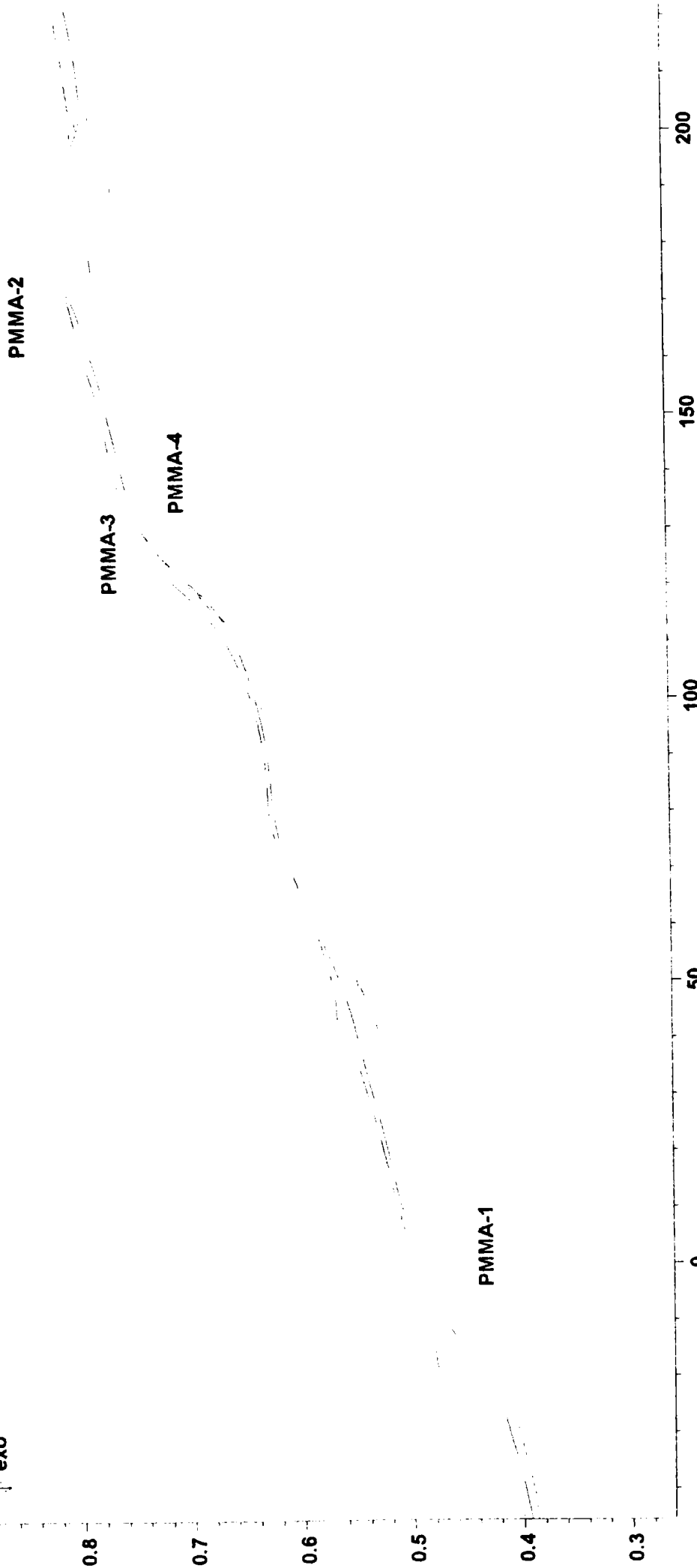
PMMA4.WKP  
 DSC/samp.  
 2/2  
 Pan Al, pierced lid  
 N2  
 000/500

Applikationslabor

Figura nr 39 Diagrama DSC pentru compusul PMMA-Plastopan

DSC /mW/mg

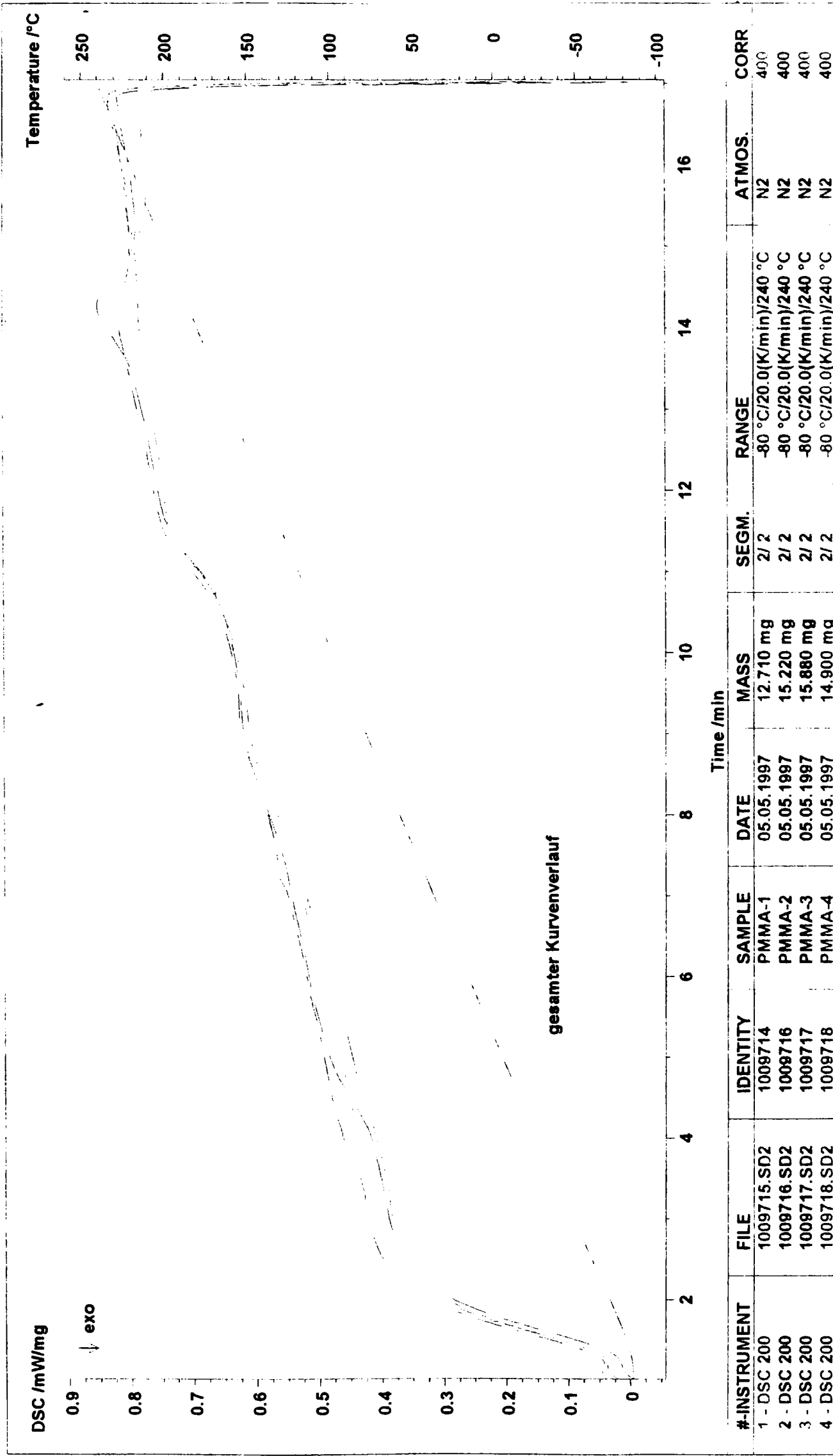
exo



#-INSTRUMENT	FILE	IDENTITY	SAMPLE	DATE	MASS	SEGM.	RANGE	ATMOS.	CORR
1 - DSC 200	1009715.SD2	1009714	PMMA-1	05.05.1997	12.710 mg	2/2	-80 °C/20.0(K/min)/240 °C	N2	400
2 - DSC 200	1009716.SD2	1009716	PMMA-2	05.05.1987	15.220 mg	2/2	-80 °C/20.0(K/min)/240 °C	N2	400
3 - DSC 200	1009717.SD2	1009717	PMMA-3	05.05.1987	15.880 mg	2/2	-80 °C/20.0(K/min)/240 °C	N2	400
4 - DSC 200	1009718.SD2	1009718	PMMA-4	05.05.1997	14.900 mg	2/2	-80 °C/20.0(K/min)/240 °C	N2	400

Applikationslabor Polymere

Figura nr. 40 Diagrama DSC comparativă a compoundurilor PMMA-elastomeri poliuretanic (temperatură )



Applikationslabor Polymere

Figura nr. 41 Diagrama DSC comparativă a compoundingurilor PMMA-elastomeri poliuretanic (timp)

3) Efectul timpului de compoundare asupra temperaturii de vitrifiere ale amestecurilor se poate cel mai bine urmări în tabelul nr.42 ,care prezintă punctele caracteristice de pe curba DSC ale 2 compounduri de PVC plastifiat -Elastopan realizate pe un malaxor(plastograf) cu raportul de amestecare 80 % PVC plastifiat - 20 % Elastopan.Aceste 2 compounduri au fost realizate în aceleași condiții de temperatură de compoundare,raport PVC-elastomer identic,doar timpul de amestecare a fost diferit.

**Tabelul nr. 42**

**Caracteristicile principale ale temperaturii de vitrifiere pentru compoundurile PVC-plastifiat 80 %-Elastopan 20 % obținute în malaxor**

Nr.	Timpul de compoundare (min.)	temperatura de început al zonei (°C)	temperatura de vitrifiere (°C)	temperatura de sfârșit de zonă (°C)	variația Cp (J/g*°K)
1.	6	-28,2	-24,3	-20,1	0,16
2.	10	-40,1	-36,8	-32,3	0,19

După cum se observă compoundul realizat la un timp de amestecare mai scurt are temperatura de vitrifiere este mai ridicată , din cauza neomogenității amestecului. La compoundul cu 10 minute timp de amestecare temperatura de vitrifiere este mai scăzută ,ca urmare a omogenității mai ridicate.Acest lucru se explică astfel: Temperaturile de vitrifiere ale ambelor componente sunt în domeniul negativ (PVC -27 °C) iar Elastopanul ( -43 °C) . La un timp mai scurt de omogenizare această temperatură este apropiată de cea a PVC-ului ,în timp ce la o omogenizare mai avansată ea se apropie de cea a poliuretanului.

4) Efectul cantității de elastomer poliuretanic asupra temperaturii de vitrifiere al compoundurilor se poate cel mai bine urmări din compararea acestora din tabelul nr.43 și respectiv figura 42

**Tabelul nr. 43**

**Efectul cantității de elastomer asupra temperaturii de vitrifiere la compoundurile PVC-plastifiat-Elastopan**

Nr.	% Elastopan	Temperatura de început (°C)	Temperatura de vitrifiere (°C)	Temperatura de sfârșit (°C)	Variația Cp (J/g*°K)
1.	20	-35,42	-31,66	-27,14	0,12
2.	25	-36,96	-32,45	-28,21	0,17
3.	30	-39,01	-34,49	-30,46	0,15

Se observă faptul că această temperatură după cum era de așteptat ,scade odată cu creșterea cantității de elastomer poliuretanic, Compoundurile au temperaturile de vitrifiere mai apropiate de cele ale poliuretanului decât al pvc-ului plastifiat.

Amestecurile au fost realizate într-un extruder cu 2 melci , ceea ce a dus la realizarea unei omogenități înaintate.

Variatia temperaturii de vitrifiere la compundurile PVC plastifiat-Elastopan

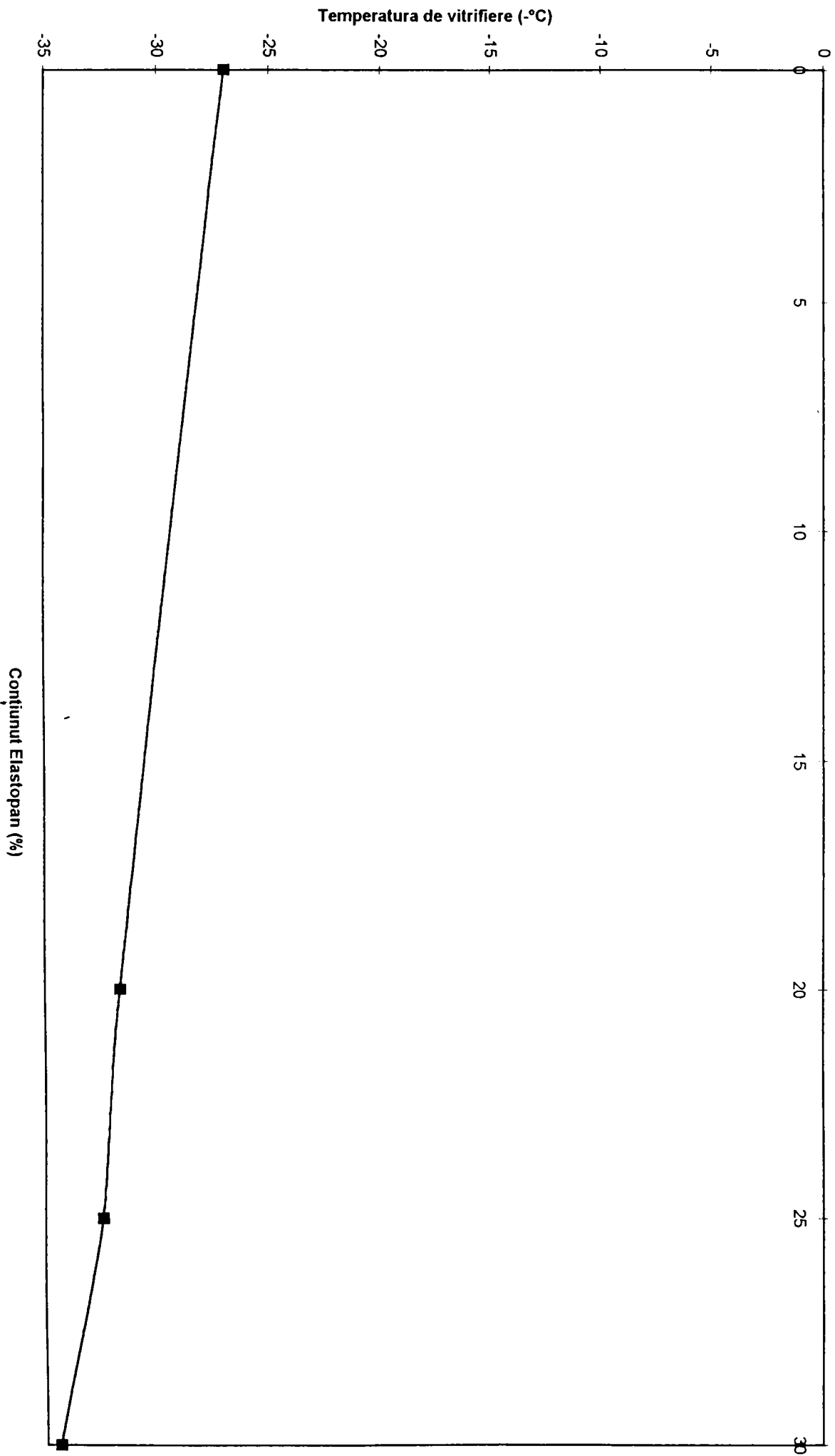


Figura nr 42

5) Efectul componentei elastomerice poliuretanică asupra temperaturii de vitrifiere la compoundurile de PVC plastifiat se observă cel mai bine din compararea rezultatelor obținute pe aceste amestecuri. Compoundurile au fost realizate pe valț cu aceeași cantitate de elastomer ( 20 % ), timpul de compoundare fiind același de 10 minute ( vezi tabel nr.33)

Tabelul nr.44 redă principalele caracteristici:

**Tabelul nr.44**

**Caracteristicile principale ale compoundurilor PVC-plastifiat-elastomer poliuretanic privind temperatura de vitrifiere**

Nr.	Componentă poliuretanică	Nr. tabel 28	începutul zonei (°C)	temperatura de vitrifiere(°C)	sfârșitul zonei (°C)	Variația Cp (J/g*°K)
1.	Elastopan EN	13	-32,1	-28,4	-23,1	0,19
2	Cellasto	11	-33,2	-29,5	-25,8	0,18
3.	Elastopal EM	12	-34,5	-30,4	-26,4	0,16
4.	Elastopan	10	-35,4	-31,6	-27,9	0,17
5.	Bayflex	14	-42,4	-38,8	-34,5	0,18

După cum se vede din tabel ,compoundurile au temperaturi de vitrifiere, care depind de flexibilitatea poliuretanilor.

Compoundul pe bază de Bayflex ,care conține segmente foarte moi are temperatura de vitrifiere cea mai scăzută ( -38,8 °C).

6) Pe baza căldurii de cristalizare a PET se poate determina gradul de cristalizare al acestui polimer .( 186). Analog se poate calcula gradul de cristalinitate a acestui polimer în compoundurile nr.41 și 42 din tabelul nr. 28.

Ele sunt următoarele : 13,7 % -compoundul nr. 41

15,6 % -compoundul nr. 42

Acest grad de cristalinitate s-a calculat pe baza variației de căldurii de cristalizare ( entalpiei) a acestor compounduri, care a fost de 15,76 respectiv 17,94 J/g ,el raportându-se la această căldură (Cp) al PET 100 % de 115 J/g .

Din aceste grade de cristalinitate se constată faptul că în aceste compounduri PET are un grad de cristalinitate foarte redus, ceea ce înseamnă faptul că ele devin prin compoundare cu elastomeri mai amorfi, lucru ce va duce la o scădere a rigidității acestui polimer și creșterea rezistenței la șoc la aceste compounduri, fiind cunoscut faptul că acest polimer prezintă o rezistență la șoc scăzută tocmai din cauza cristalinității ridicate.



### 8.3.2.1 Determinări privind proprietățile dinamic-mecanice

Aceste determinări au fost efectuate pentru a se urmări unele proprietăți mecanice ale polimerilor exprimate în următoarele mărimi ( 187) :

- 1) modulul dinamic
- 2) modulul de pierderi sau de disipare
- 3) amortizarea internă sau fricțiunea internă

Rolul determinărilor în practică este important pentru amestecurile de polimeri,ele indicând duritatea internă a acestora.Această mărime este dată de caracteristicile moleculare ale acestora(188).

Ea se determină pentru compounduri în funcție de temperatură, frecvență și timp.( 189 )

Mărimile fizice ,care intervin sunt :

$G^*$ -modulul complex de translație cuprinzând 2 elemente :

$G'$  - partea reală a modului sau modul de acumulare

$G''$  -partea imaginară -denumită și modul de pierdere sau disipare.

$\tan \delta$  care este  $G''/G'$  ,și se numește tangenta (unghiului) de pierdere sau de fricțiune internă.

S-a lucrat cu un aparat de tip DMA2980 -TA Instrument

- 1) Influența tipului de elastomer

Pentru exemplificare în figurile 43-47 se dau diagramele DMA pentru 4 compounduri de PMMA-elastomer poliuretanic în proporție de 20 % obținute în extruder cu 2 melci.

Rezultatele sunt rezumate în tabelul nr.45

**Tabelul nr.45**

**Caracteristicile principale ale compoundurilor PMMA-elastomer poliuretanic obținute în determinarea DMA -probă de încovoiere**

Nr.	Tip de poliuretan	Punct de flexiune (°C)	Modul elasticitate inițial (MPa)	Modul de elasticitate final (MPa)
1	Elastopal EN	110,12	2685	3,631
2.	Cellasto	116,52	2610	2,886
3.	Elastopal EM	120,49	1892	3,108
4.	Elastopan	118,87	1902	3,202

Punctele de flexiune indică temperaturile de vitrifiere ale compoundurilor. Se observă la aceste compopunduri că ele au un singur punct de flexiune,adică o singură temperatură de vitrifiere. La această temperatură are loc o inflexiune în curbele de modul ,precum și în cel de tangentă.Modulul inițial este cel calculat la temperatura de începere a determinării. Modulul de elasticitate final este cel măsurat la 170 °C ,când probele mai sunt solide ,peste aceste temperaturi ele se înmoaie, devenind fluide, de nemăsurat.(se observă din curba  $\tan \delta$  ). Modulul de elasticitate final a fost luat la temperatura de 170 °C , adică la 5 °C înainte de terminarea determinării..

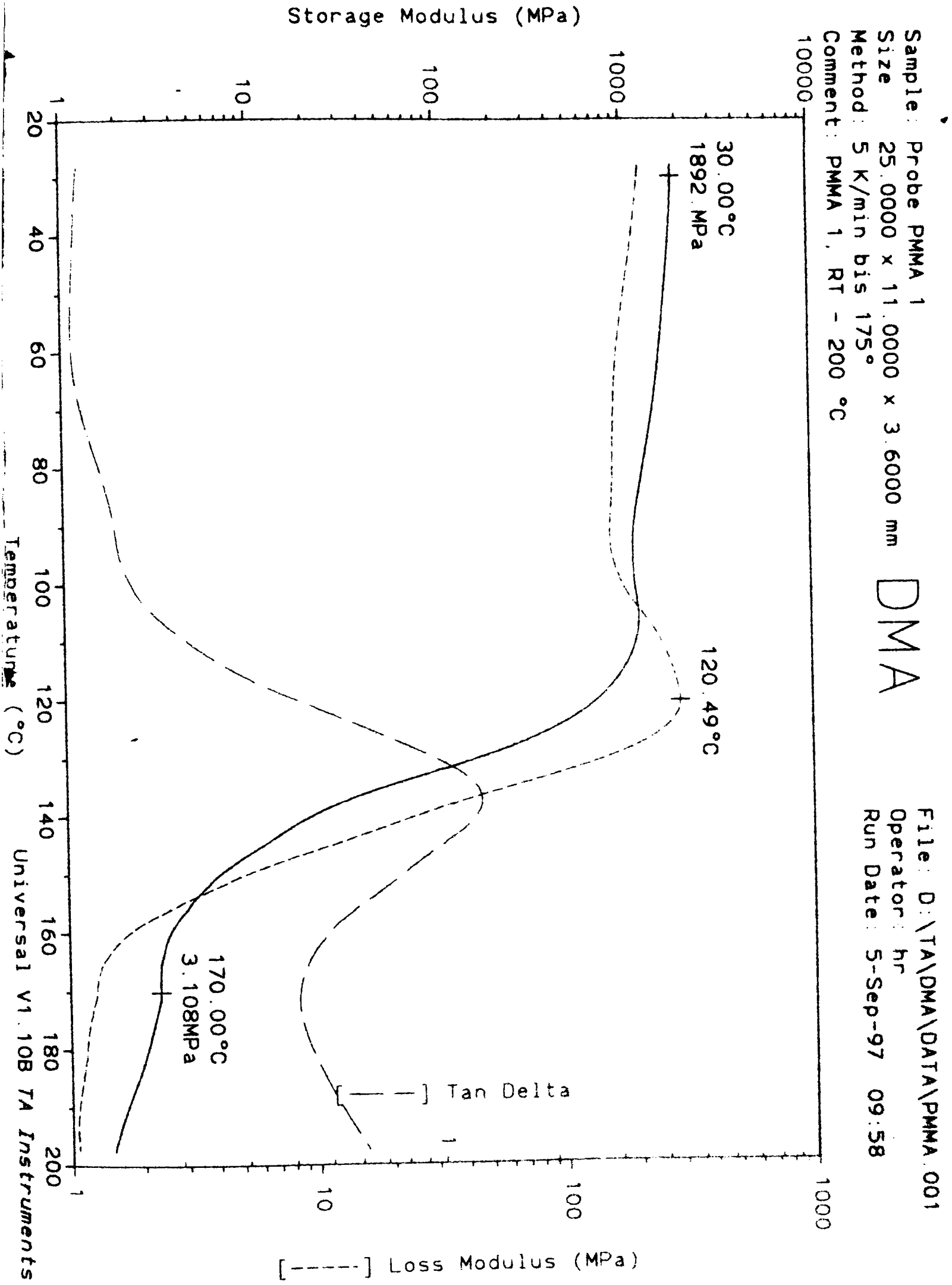


Figura nr. 43 Diagrama DMA pentru compoundul PMMA- Elastopal EM

Storage Modulus (MPa)

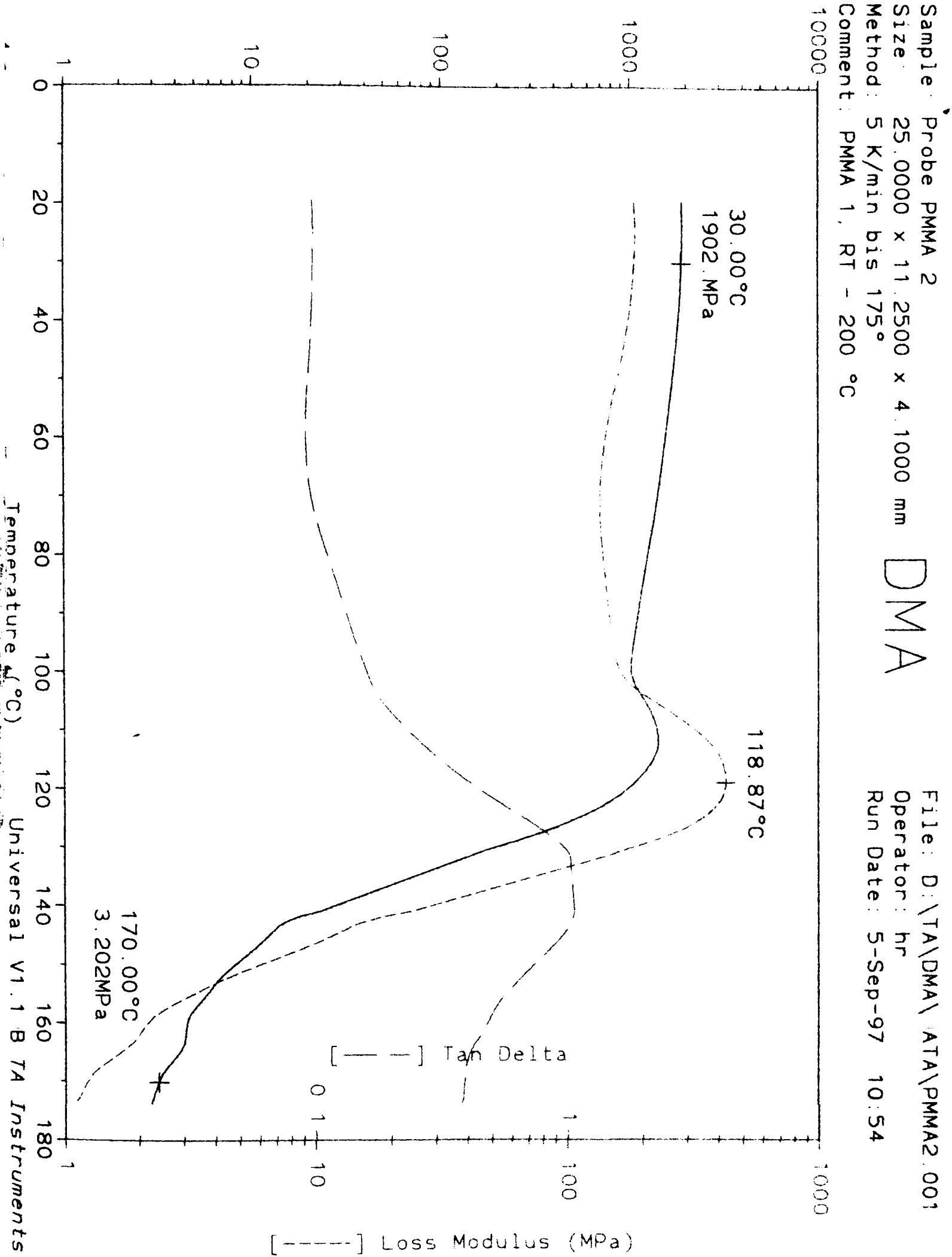


Figura nr. 44 Diagrama DMA pentru compoundul PMMA- Elastopan

Sample: Probe PMMA 3  
Size: 25.0000 x 10.4100 x 4.0100 mm  
Method: 5 K/min bis 175°C  
Comment: PMMA, RT - 200 °C

# DMA

File: D:\TA\DMA\DATA\PMMA3.001  
Operator: hr  
Run Date: 5-Sep-97 11:40

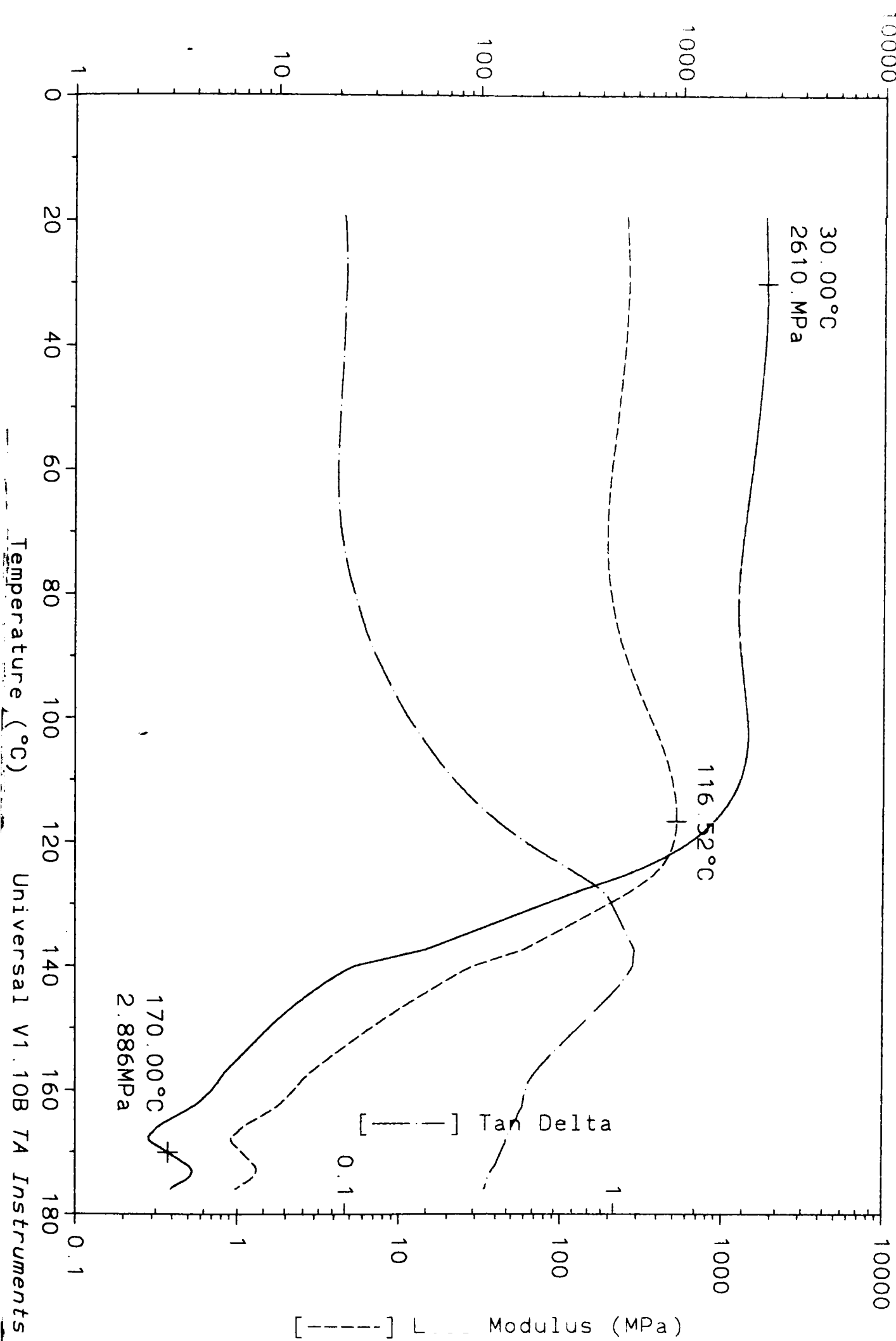


Figura nr 45 Diagrama DMA pentru compoundul PMMA- Cellasto

Storage Modulus (MPa)

Sample: Probe PMMA 4  
Size: 25 0000 x 9.6000 x 3.0800 mm  
Method: 5 K/min bis 175°  
Comment: PMMA, RT - 200 °C

# DMA

File: D:\TA\DMA\DATA\PMMA4002  
Operator: hr  
Run Date: 5-Sep-97 12:38

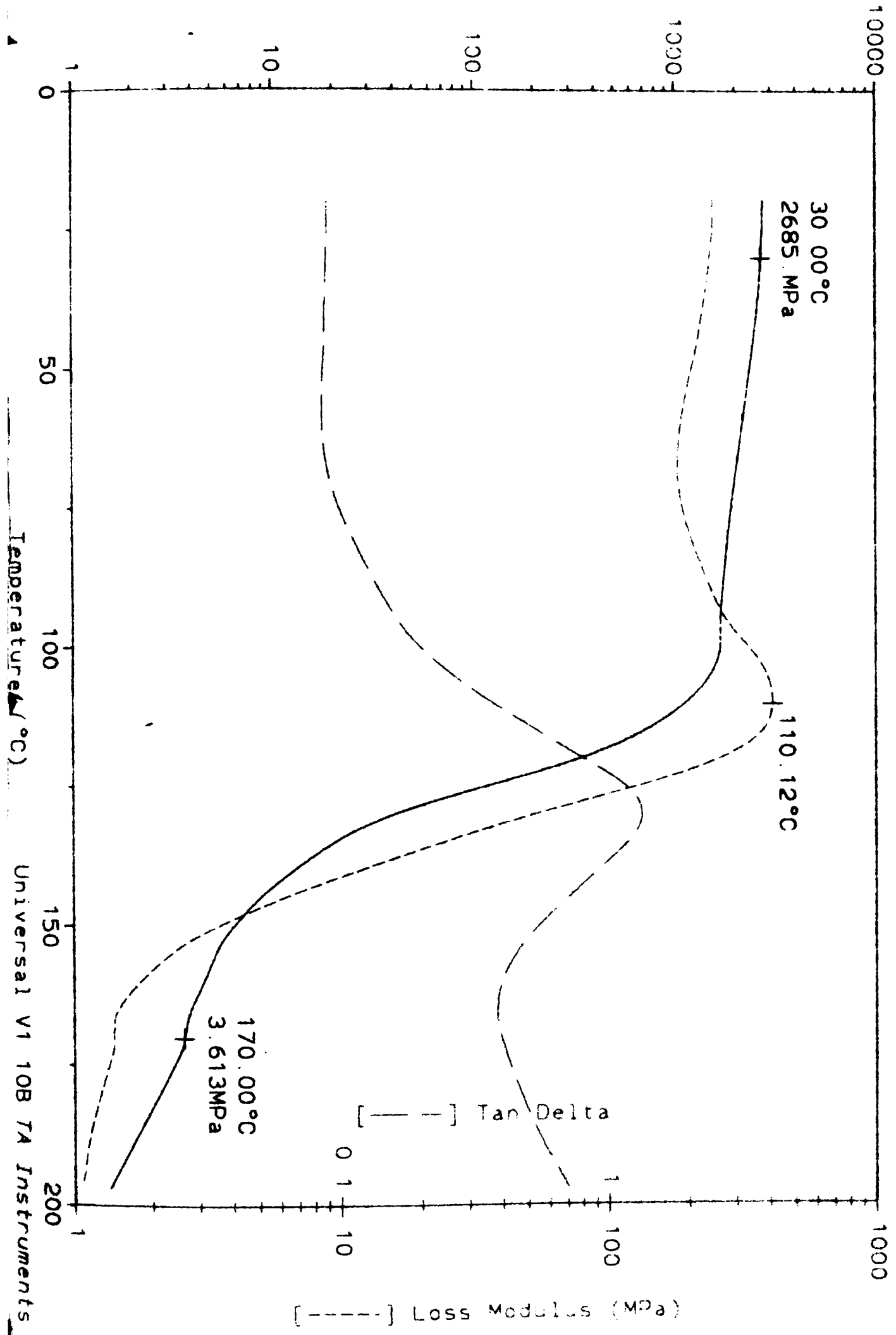


Figura nr. 46 Diagrama DMA pentru compoundul PMMA- Elastopal FN

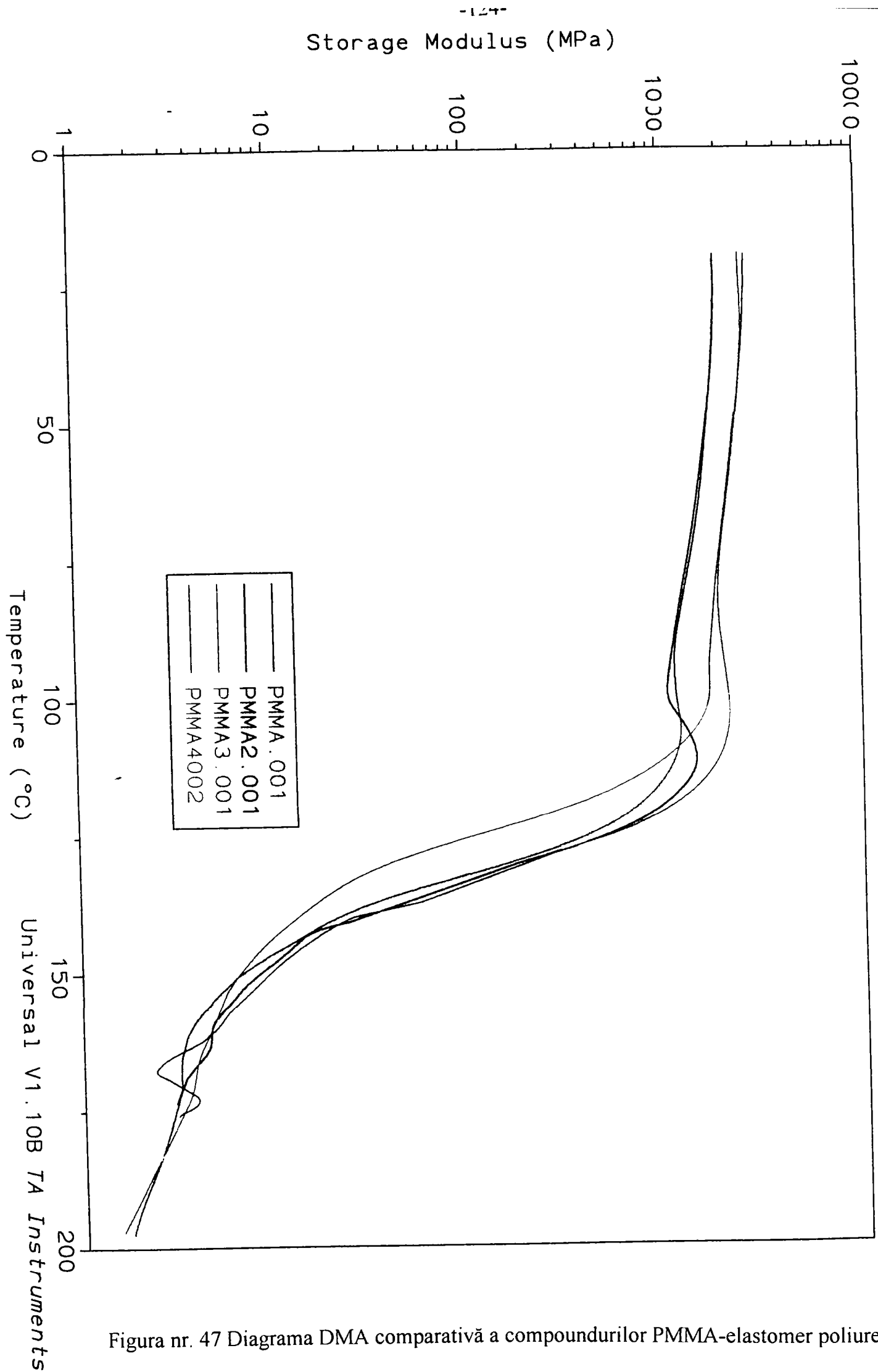


Figura nr. 47 Diagrama DMA comparativă a compoundurilor PMMA-elastomer poliuretanic

## 2) Influența cantității de elastomer

Pentru exemplificarea influenței conținutului de elastomer poliuretanic microcelular în graficul din figura 48 s-a reprezentat variația modului de încovoiere pentru 3 compounduri de PS-Elastopan cu o proporție variabilă de Elastopan (10 -20 %).

Toate aceste compounduri au fost realizate într-un extruder cu 2 melci , condițiile de temperatură fiind identice.

Valoarea modului de elasticitate la încovoiere a fost luată în final ,la 5°C înainte de terminarea determinărilor (155° C) ,o temperatură la care polistirenul și compoundurile sunt încă solide,identice ca și la determinarea precedentă.

După cum se observă din grafic , modulul de elasticitate scade cu creșterea cantității de elastomer poliuretanic ,mai intens peste 15 % elastomer.Prin această determinare se justifică faptul că s-au luat cantități de elastomer doar de maxim 20 % deoarece aceste compounduri duc la o scădere prea mare a temperaturii de vitrifiere,precum și a proprietăților mecanice ,ca modulul de elasticitate la încovoiere ,cel de acumulare (  $G'$  ) ,precum și cel complex( $G''$ ) (190). Cantitatea de 20 % de elastomer poliuretanic este considerată astfel a fi o cantitate maximă de polimer modificator,care duce la proprietăți mecanice acceptabile, modificând casanța suficient pentru a nu înrăutăți aceste proprietăți de încovoiere. Acești polimeri casanți nu se supun în probele de torsiune sau tracțiune ale determinărilor dinamic-mecanice, deoarece nu dau rezultate interpretabile,la tracțiune necesitând forțe mari de aplicare,iar în torsiune realizând rapid o rupere a probei. (191).

Componentele elastice au și scopul de a îmbunătăți proprietățile de revenire ale compoundurilor după aplicarea unei sarcini mecanice . In cazul unor compounduri cu proprietăți mai elastice ,această revenire este mai pregnantă.(192)

Variația modului de elasticitate complex la compoundingurile PS-elastopan la 150 °C

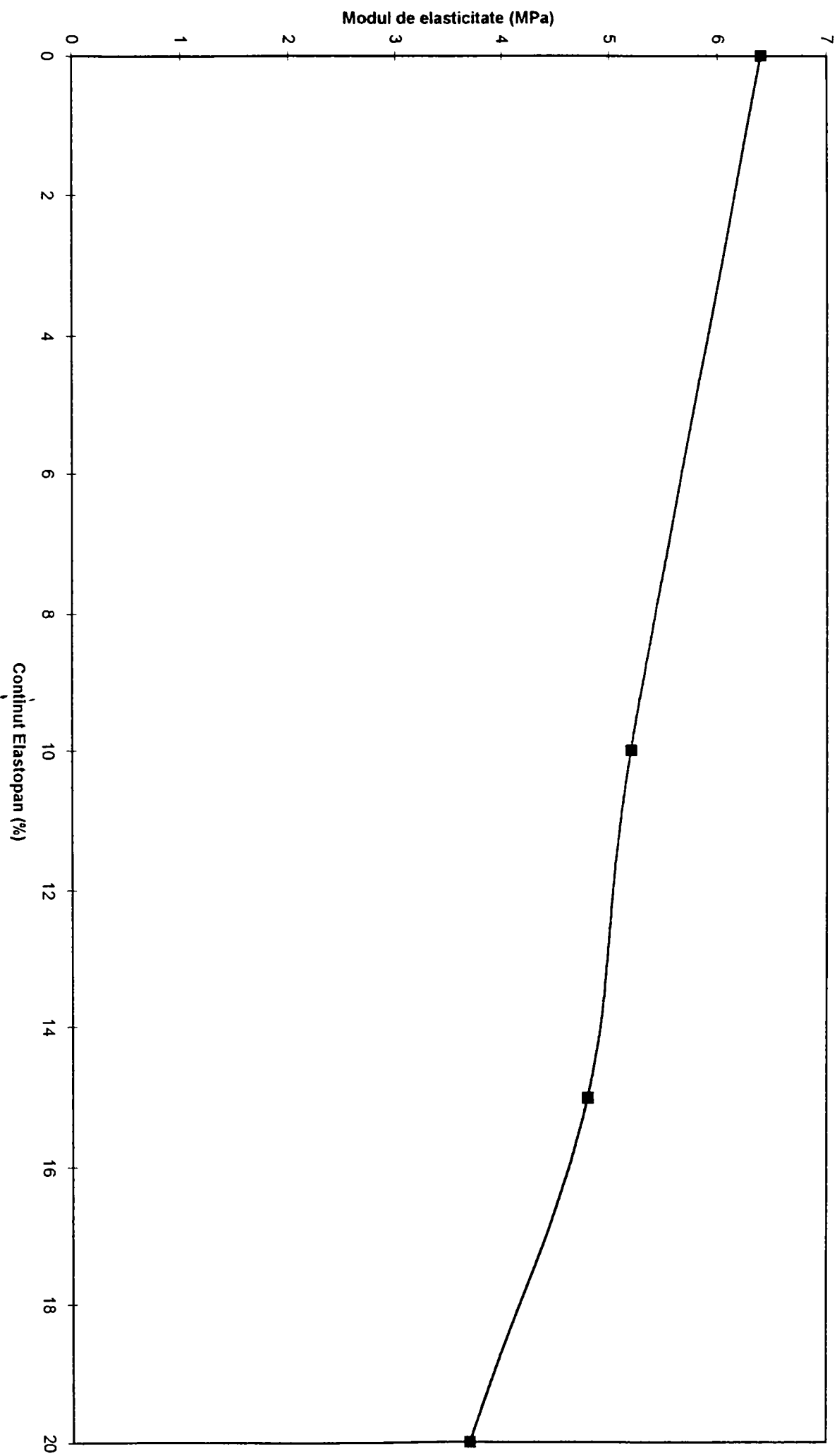


Figura 48



3) Influența utilajului de compoundare asupra unor caracteristici dinamic-mecanice pentru 2 compounduri pe bază de PS-Elastopan cu același raport de componenți ( 80 % PS + 20 % Elastopan ) realizate pe malaxor respectiv extruder cu 2 melci este reprezentată în tabelul nr.46

#### Tabelul nr. 46

#### Tabel comparativ al unor date dinamic-mecanice ale compoundurilor PS-Elastopan (80 % PS + 20 % Elastopan )

Nr.	Utilaj de compoundare	Temperatura de vitrifiere (°C)	Modulul de elasticitate la -50 °C (MPa)	Modul de elasticitate la 97 °C
1	malaxor	96,4	9720	10,2
2	extruder cu 2 melci	97,2	9890	10,5

S-au ales 2 temperaturi și anume. temperatura de început a determinării ( -50 °C) precum și temperatura de 97 °C temperatură apropiată de cea de vitrifiere a celor 2 compounduri. Din tabel rezultă că cele 2 compounduri au proprietăți diferite. Astfel la temperaturile scăzute , de început de determinare a modulului ,acesta este diferit ,fiind mai scăzut la cel obținut în malaxor, ceea ce indică faptul că acest compound este mai elastic ( 193). La temperaturi foarte scăzute crește modulul de elasticitate foarte mult, ceea ce indică rigiditatea unor materiale.(194).

Temperatura de vitrifiere al celor 2 compounduri este diferită. La compoundul obținut prin malaxare este mai mică, în timp ce la cel obținut prin extruderul cu 2 melci este mai ridicată. Acest efect de scădere a temperaturii de vitrifiere datorat componentelor elastice, care au aceste temperaturi în domeniul negativ este un semn al omogenității mai ridicate al amestecului,el fiind mai apropiat de temperatura de vitrifiere a poliuretanului decât în cazul compoundului obținut în extruderul cu 2 melci ,unde efectul de amestecare este mai scăzut decât în malaxor (195). Acest lucru se observă și din faptul că la temperatura de 97 °C ( temperatură în domeniul de vitrifiere al compoundului ) modulul de elasticitate la compoundul obținut în malaxor este mai scăzut, prin faptul că omogenitatea compoundului duce la o scădere a acestor proprietăți mecanice ( 196).

#### 4) Determinări ale compoundurilor cu polimeri moi

Pentru compoundurile realizate cu polimeri de bază moi ( de ex. PVC-plastifiat, SIS ,SBS etc.) nu s-au făcut determinări la proba de încovoiere ,ci doar la tracțiune, ei nefiind potriviți pentru astfel de măsurători(modulul de elasticitate este mult mai scăzut.) ( 197)

Astfel pentru compoundurile de PVC-plastifiat -Elastopan curba de variație a modulului de elasticitate la alungire funcție de conținutul de Elastopan la temperatura de -40 °C. ( domeniul de temperatură sub cel de vitrifiere) este redată în figura 49.

Se observă faptul că prin creșterea cantității de elastomer scade modulul de elasticitate al compoundurilor, ceea ce presupune o elasticitate mai mare a acestor compounduri în domeniul temperaturilor negative ,prin introducerea componentei poliuretanică (198).

Variatia modului de elasticitate la alungire la compundurile PVC-plasificat-Elastopan la temperatura de -40 °C

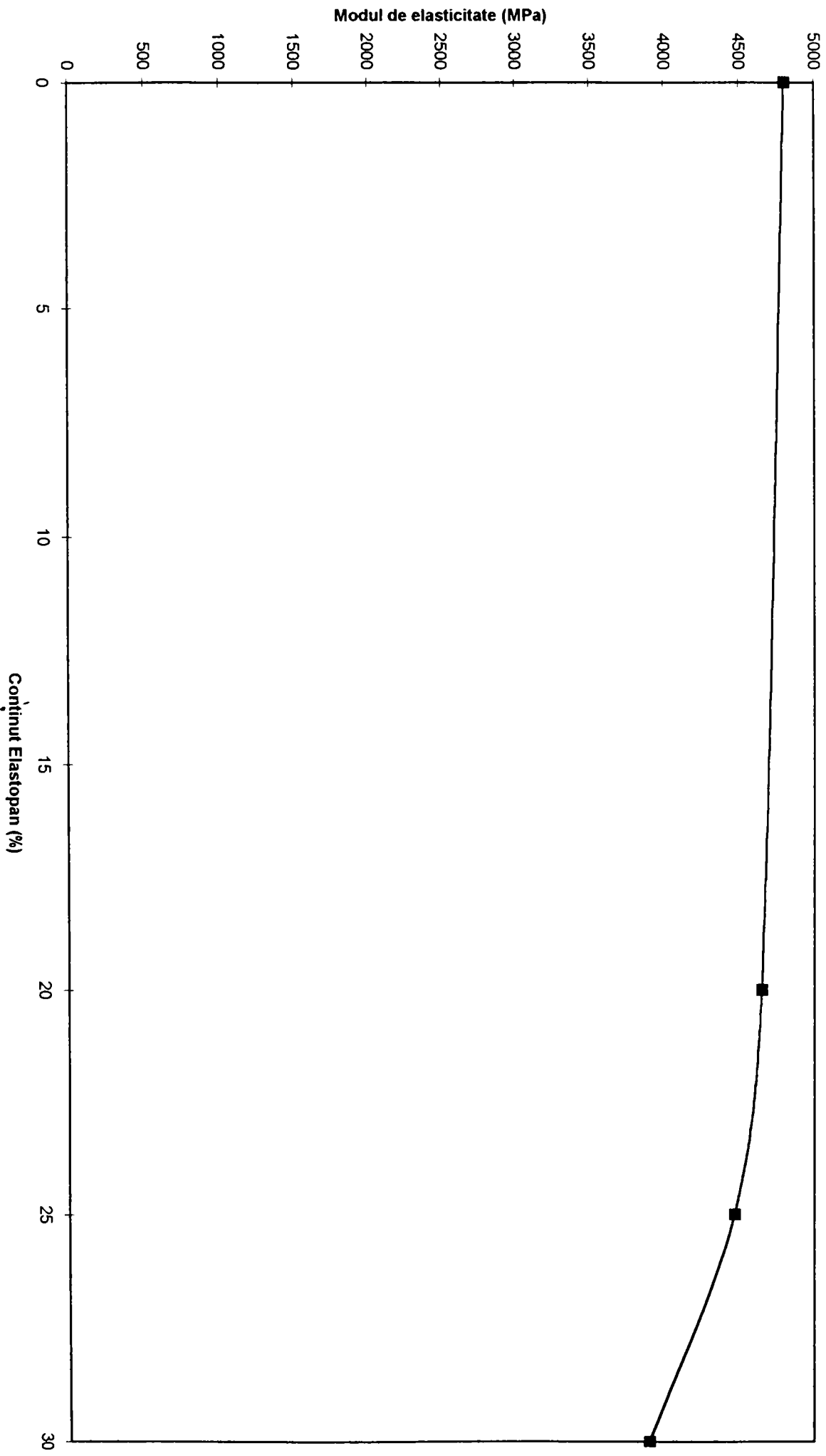


Figura nr. 49

### 5) Compounduri PVC semidur-Elastopan

Pentru compoundurile de PVC-semidur și Elastopan, compounduri ,care de asemenea se pot studia numai prin probele de alungire , cele de încovoiere, presupunând compounduri mai dure ,care necesită un modul de elasticitate mai ridicat ( 199 ) se constată o situație interesantă legată de gradul de omogenizare al compoundului.

Astfel la cele 2 compounduri realizate din acest polimer cu Elastopan într-o proporție de 80 % PVC-semidur + 20 % Elastopan unul pe valț ,celălalt pe extruder cu 2 melci proprietățile dinamic-mecanice sunt total diferite. Acest lucru se observă cel mai bine din tabelul nr.47

#### **Tabelul nr. 47**

#### **Comparație între caracteristicile compoundurilor de PVC-semidur-Elastopan ( 80 % PVC semidur + 20 % Elastopan )**

Nr.	Utilaj de compoundare	Temperatură de vitrifiere (°C)	Modul de elasticitate inițial (-30 °C)
1.	valț	-28,2	5.430
2.	extruder cu 2 melci	-17,1	6.600

Din tabel se observă faptul că în acest caz compoundul realizat pe valț are proprietăți mai elastice decât cel obținut pe extruder. Temperatura de vitrifiere este mai scăzută , deci amestecul este mai elastic, iar modulul de elasticitate este mai scăzut.

Acest lucru arată faptul că prin amestecare pe valț a polimerilor moi se obțin rezultate mai bune ,compoundurile respective prezentând o elasticizare mai avansată a compoundurilor. (200).

### 8.3.2.2. Concluzii privind determinările dinamic-mecanice

1. Determinările dinamic-mecanice s-au realizat pe compoundurile moi la tracțiune, iar pe compoundurile pe polimeri duri la încovoiere din următoarele motive:

-la probele de tracțiune se pot supune doar probele flexibile, forțele de acționare fiind prea mici pentru probe dure

-la probele de încovoiere nu se pot supune materiale moi, deoarece modul de elasticitate al acestora este prea mic .

3. S-au executat determinări de DMA pentru toate amestecurile obținute, s-au exemplificat doar o parte din cele realizate. Prin aceste exemplificări s-au urmărit :

-scoaterea în relief a efectului produs de către elastomerii poliuretatici în aceste compounduri

-influența componentei elastomerice

-influența cantității de elastomer

-influența utilajului de compoundare

4. Din exemplele prezentate se poate vedea faptul că flexibilitatea elastomerilor poliuretatici joacă un rol, deosebit în modificarea modulului de elasticitate, elastomerii cu grupe flexibile mai numeroase reduc modulul de elasticitate mai mult.

5. Temperaturile de vitrifiere, care se determină și prin aceste curbe sunt de asemenea mai scăzute la compoundurile cu elastomeri poliuretatici mai flexibili. Se observă din aceste determinări faptul că pe curbele de desfășurare a lor există un singur pic corespunzător, temperaturii de vitrifiere, demonstrând astfel omogenitatea compoundurilor mai clar decât în cazul probelor DSC.

6. Din determinări a reieșit clar ,că prin creșterea cantității de elastomer poliuretanic scade modulul de elasticitate al compoundurilor comparativ cu polimerul de bază.

7. A reieșit de asemenea în relief faptul că prin utilizarea unor utilaje de compoundare cu o capacitate mai ridicată de omogenizare (malaxor față de extruder cu 2 melci, precum și valț față de extruder cu 2 melci) ,duce la scăderea modulului de elasticitate.

8. Creșterea cantității de elastomer poliuretanic duce la o elasticizare a compoundurilor cu PVC-plastifiat ,care se manifestă în domeniul temperaturilor negative prin scăderea modulului de elasticitate al acestor compounduri.

### 8.3.3 Determinări de stabilitate termică a formei.

Temperatura de stabilitate a formei notată HDT s-a determinat conform standardului internațional DIN EN ISO 75 (201) ,iar temperatura Vicat notată și VST (202) conform standardului internațional DIN EN ISO 306.

Aceste temperaturi sunt importante pentru utilizarea practică a produselor realizate din aceste compoundinguri.(203)

Determinările s-au realizat numai pentru o serie de compoundinguri ,deoarece s-a urmărit în special efectul determinat de elastomeri asupra polimerilor mai duri. ( 204).

S-a lucrat pe un aparat de tip Coesfield tip 40-272 cu un gradient de temperatură de 120 °K/oră..

1) Efectul componentei elastomerice asupra temperaturii de stabilitate a formei pentru compoundingurile PS-elastomer poliuretanic în proporție de 80 % PS-20 % elastomer poliuretanic se poate urmări cu ajutorul figurilor 50-53 și a tabelului nr. 48

#### Tabelul nr.48

##### Temperaturile HDT pentru compoundingurile PS-elastomer poliuretanic

Nr.	Component poliuretanic	Temperatura HDT (°C)	Temperatura HDT inițială pentru PS (°C)	Diferența (°C)
1	Elastopal EN	85,4	86	0,6
2.	Cellasto	83,4	86	2,1
3.	Elastopal EM	81,1	86	4,9
4.	Elastopan	80,7	86	5,3

După cum se observă din tabel, componenta elastomerică de tip Elastopal EN conținând segmente dure provoacă după cum era de așteptat o reducere minimă a temperaturii de stabilitate a formei.Elastomerii cu segmente flexibile mai numeroase ( Elastopal EM și Elastopan) reduc mai mult această temperatură. In toate cazurile ,cantitatea de 20 % elastomer nu modifică substanțial valoarea HDT corespunzătoare pentru PS.

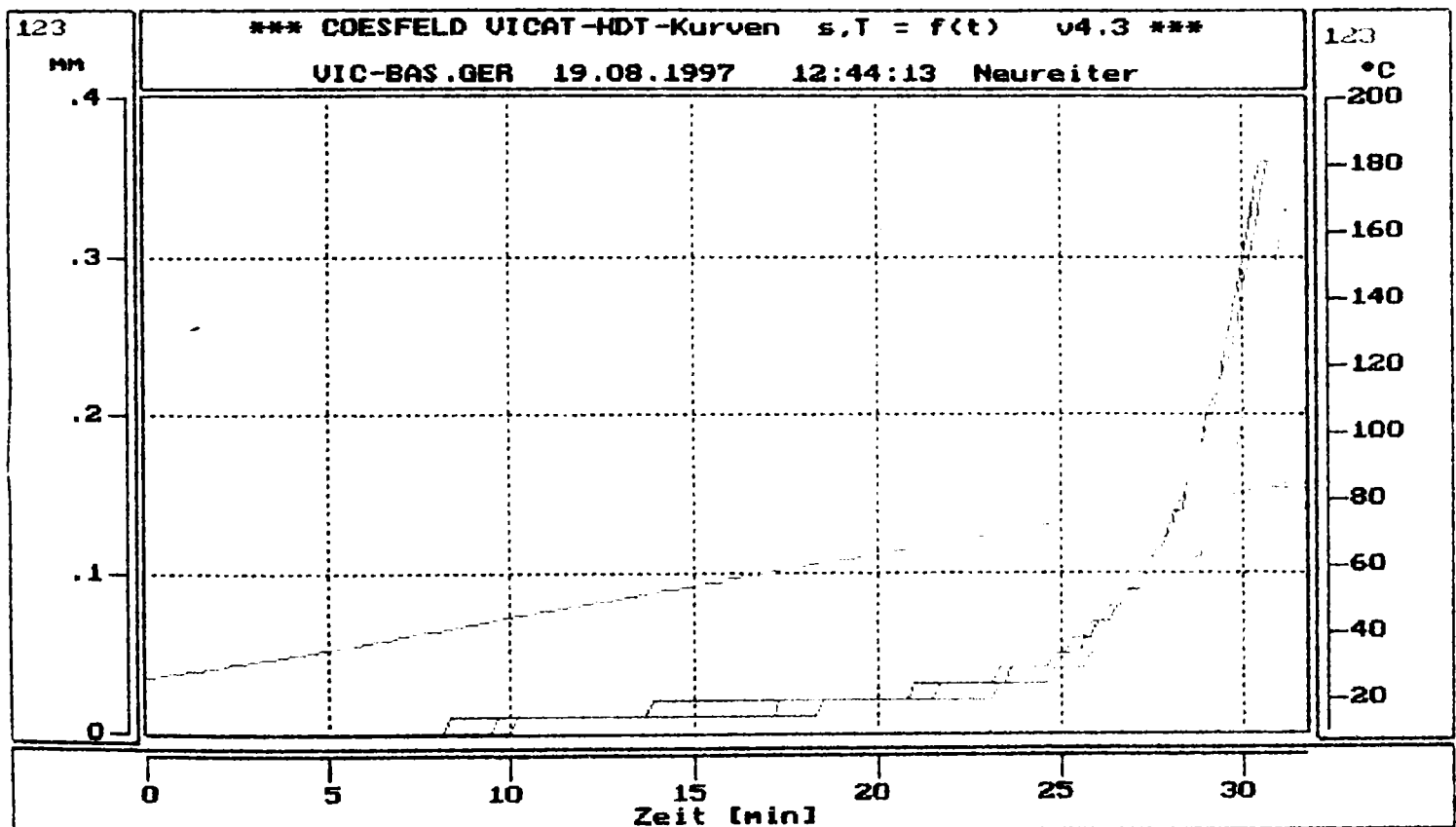
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Geräterdatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPLA1.DAT Anzahl Daten: 190

P A R A M E T E R

Gradient : 120 K/Std  
 Starttemp: 25.5°C  
 Wartezeit: 0 min  
 Haltezeit: 5 min

Station	1	2	3
Methode	HDT-A	HDT-A	HDT-A
Gewicht [ N ]	306	306	306
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	3.6	3.6	3.6
Kriechweg [ mm ]	0	0	0.01
Weg [ mm ]	0.36	0.36	0.36

Data: REMAPLA1.DAT 19.08.1997 12:44:13 F10 Menü



	HDT °C
1: PROBE 1/1	83.5
2: PROBE 1/2	84.9
3: PROBE 1/3	83.2
Mittelwerte:	83.9
Kunde: Fa.Remaplan, Hr Narday	Auftrag: Versuchsmessung
Datum: 19.08.1997 Zeit: 12:44:13	Prüfer: Neureiter
Abnahme:	Abnahme: Neureiter

Figura nr. 50 Graficul de determinare a temperaturii de stabilitate a formei pentru compoundul PS-Cellasto

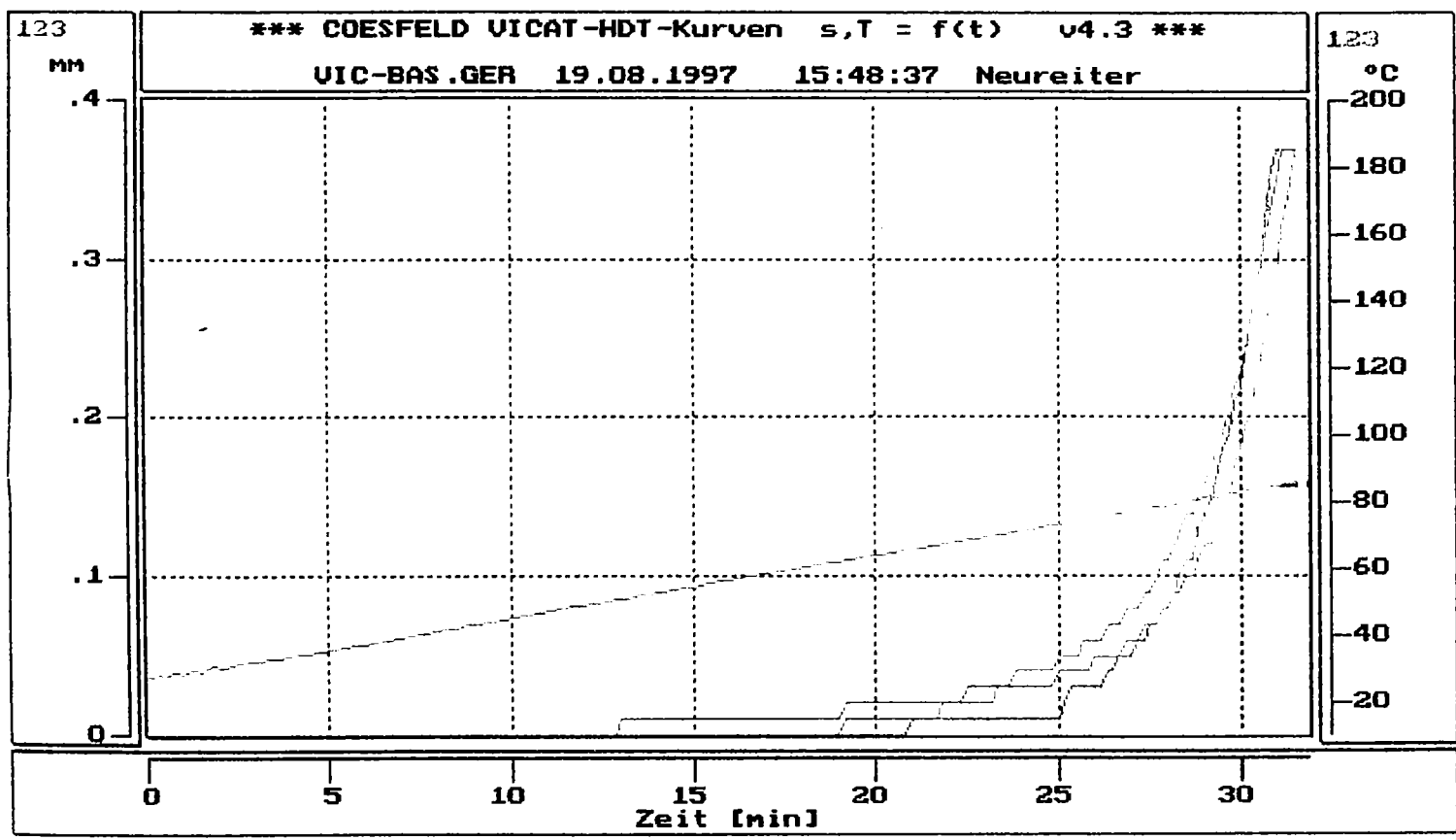
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Gerätedatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPLA2.DAT Anzahl Daten: 191

P A R A M E T E R

Gradient : 120 K/Std  
 Starttemp: 27 °C  
 Wartezeit: 0 min  
 Haltezeit: 5 min

Station	1	2	3
Methode	HDT-A	HDT-A	HDT-A
Gewicht [ N ]	306	306	306
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	3.5	3.4	3.4
Kriechweg [ mm ]	0	0	0.01
Weg [ mm ]	0.37	0.37	0.37

Data: REMAPLA2.DAT 19.08.1997 15:48:37 F10 Menü



	HDT °C
1: Probe 2/1	84.9
2: Probe 2/2	85.9
3: Probe 2/3	85.3
Mittelwerte:	85.4
Kunde: Fa.Remaplan, Hr Narday	Auftrag: Versuchsmessung
Datum: 19.08.1997 Zeit: 15:48:37	Prüfer: Neureiter
Abnahme:	Abnahme: Neureiter

Figura nr. 51 Graficul de determinare a temperaturii de stabilitate a formei pentru compoundul PS-Elastopal EN

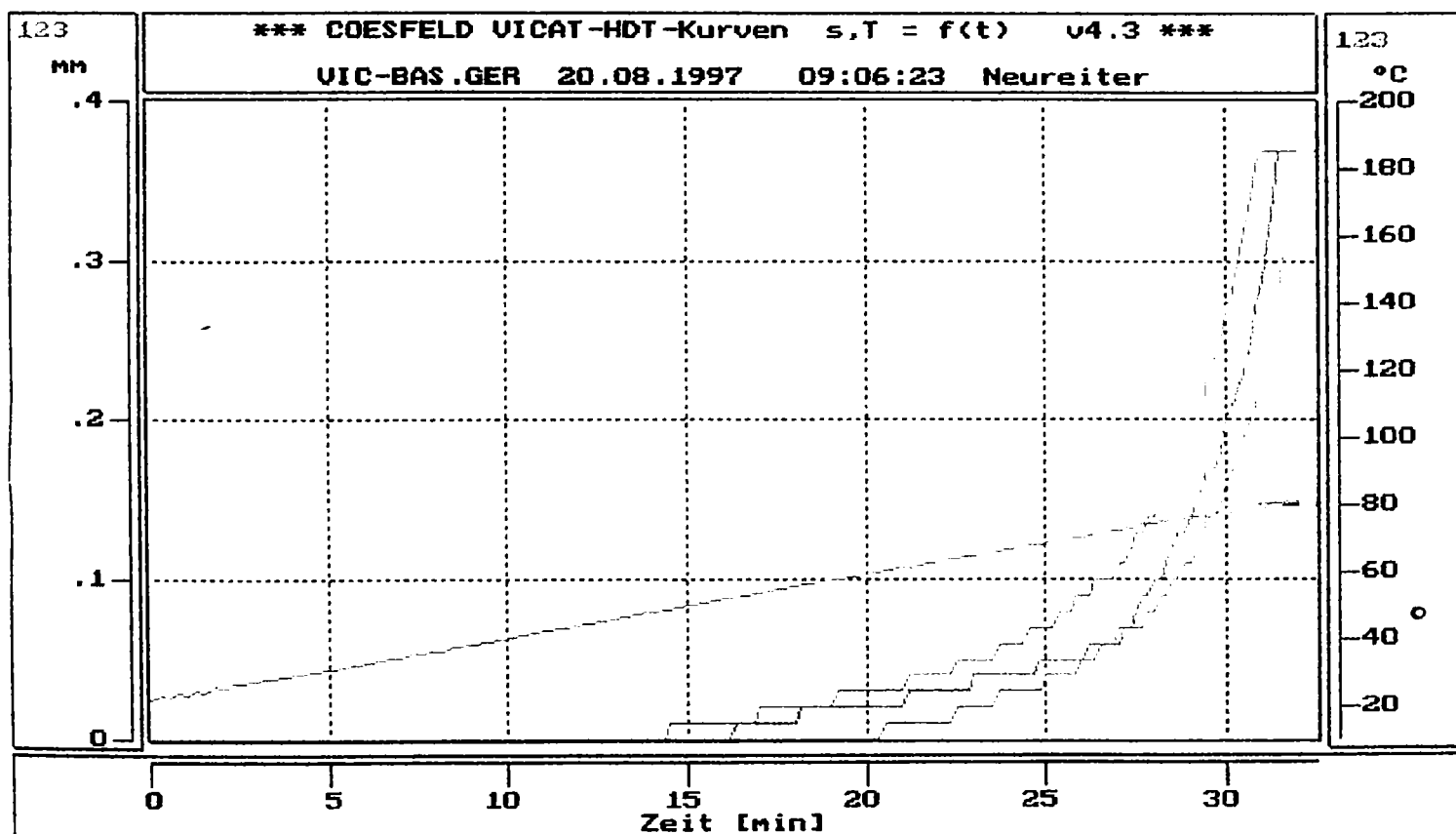
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Gerädatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPLA3.DAT Anzahl Daten: 195

P A R A M E T E R

Gradient : 120 K/Std  
 Starttemp: 22 °C  
 Wartezeit: 0 min  
 Haltezeit: 5 min

Station	1	2	3
Methode	HDT-A	HDT-A	HDT-A
Gewicht [ N ]	306	306	306
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	3.4	3.4	3.4
Kriechweg [ mm ]	0	0	0
Weg [ mm ]	0.37	0.37	0.37

Data: REMAPLA3.DAT 20.08.1997 09:06:23 F10 Menü



	HDT °C
1: Probe 3/1	79.8
2: Probe 3/2	82.1
3: Probe 3/3	80.3
Mittelwerte:	80.7

Kunde: Fa.Remaplan, Hr Narday

Auftrag: Versuchsmessung

Datum: 20.08.1997 Zeit: 09:06:23

Prüfer: Neureiter

Abnahme:

Abnahme: Neureiter

Figura nr. 52 Graficul de determinare a temperaturii de stabilitate a formei pentru compoundul PS-Elastopan



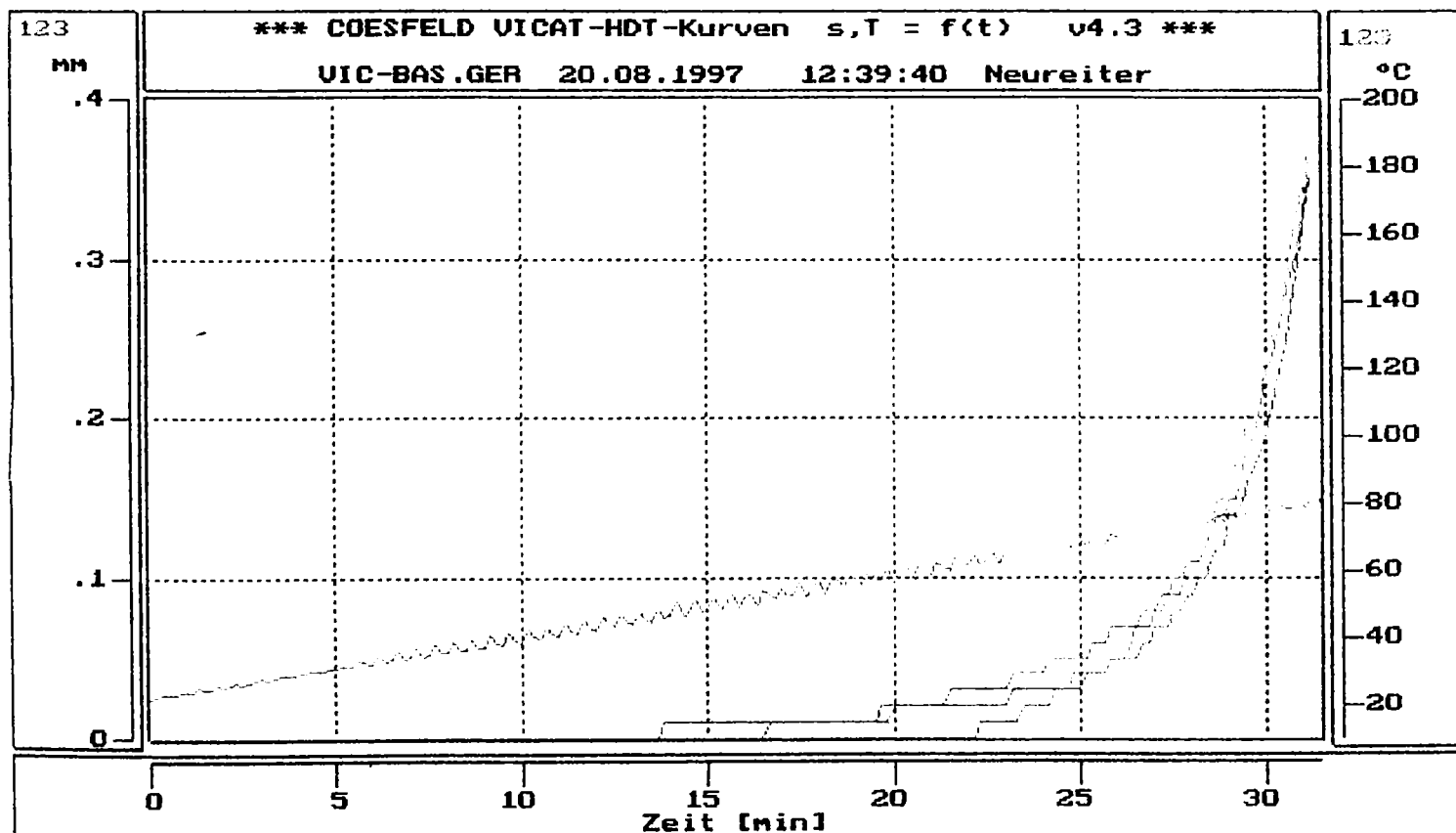
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Geräterdatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPLA4.dat Anzahl Daten: 188

P A R A M E T E R

Gradient : 120 K/Std      Wartezeit: 0 min  
 Starttemp: 22 °C      Haltezeit: 5 min

Station	1	2	3
Methode	HDT-A	HDT-A	HDT-A
Gewicht [ N ]	306	306	306
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	3.2	3	3.2
Kriechweg [ mm ]	0.01	0.01	0
Weg [ mm ]	0.38	0.39	0.38

Data: REMAPLA4.DAT 20.08.1997 12:39:40 F10 Menü



HDT °C

1: Probe 4/1      80.8  
 2: Probe 4/2      81.2  
 3: Probe 4/3      81.2

Mittelwerte:      81.1

Kunde: Fa.Remaplan, Hr Narday

Auftrag: Versuchsmessung

Datum: 20.08.1997 Zeit: 12:39:40

Prüfer: Neureiter

Abnahme:

Abnahme: Neureiter

Figura nr. 53 Graficul de determinare a temperaturii de stabilitate a formei pentru compoundul PS-Elastopal EM

2) Influența cantității de elastomer poliuretanic asupra HDT pentru exemplul compoundurilor PS-Elastopan se poate urmări pe diagrama din figura 54.

Din desfășurarea curbei se observă faptul că această temperatură scade cu creșterea cantității de Elastopan așa cum era de așteptat..

3) Exemple de temperaturi Vicat pentru compoundurile PMMA-elastomer poliuretanic în proporție de 80 % PMMA-elastomer 20 % sunt redate în figurile 55-58 și comparativ în tabelul 49

Măsurătorile au fost realizate pe un aparat de tip Coesfeld de tip 40-272 în următoarele condiții :

- a) gradient de temperatură 50 °K/ oră
- b) temperatură de pornire 25 ° C
- c) sarcină aplicată 50 N

#### Tabelul nr.49

**Temperatura Vicat (VST) pentru compoundurile de PMMA-elastomer poliuretanic obținute prin compoundare în extruder cu 2 melci , raport polimer-elastomer (80 %-20 %)**

Nr.	Nr. din tabel 29	Componentă poliuretanică	Temperatura Vicat (°C)	Temperatura Vicat inițială PMMA (°C)	diferență (°C)
1.	28	Elastopal EN	99,2	103	3,8
2.	26	Cellasto	93,1	103	9,9
3.	27	Elastopal	90,6	103	10,4
4.	23	Elastopan	80,5	103	22,5

Din tabelul prezentat se vede faptul că reducerea temperaturii Vicat la aceste compounduri este mai evidentă decât la compoundurile de PS-elastomer privind valorile la temperatura HDT. Acest lucru este efectul diferenței de duritate dintre PMMA și PS ,precum și a faptului că elastomerii poliuretanici produc o reducere cu atât mai mare a acestor temperaturi cu cât polimerii termoplastici au stabilitatea termică a formei mai bună

Și la aceste compounduri se observă efectul produs de către structura chimică a componentei poliuretanice .

De aceea este foarte important pentru practică alegerea componentelor elastomerici poliuretanici în compounduri .La polimerii cu temperaturi de stabilitate înaltă trebuie să se utilizeze componenți elastomerici cu segmente dure mai numeroase pentru ca efectul de micșorare a stabilității termice să fie cât mai redus.

Variatia temperaturii de stabilitate a formei (HDT) pentru compundurile PS-Elastopan

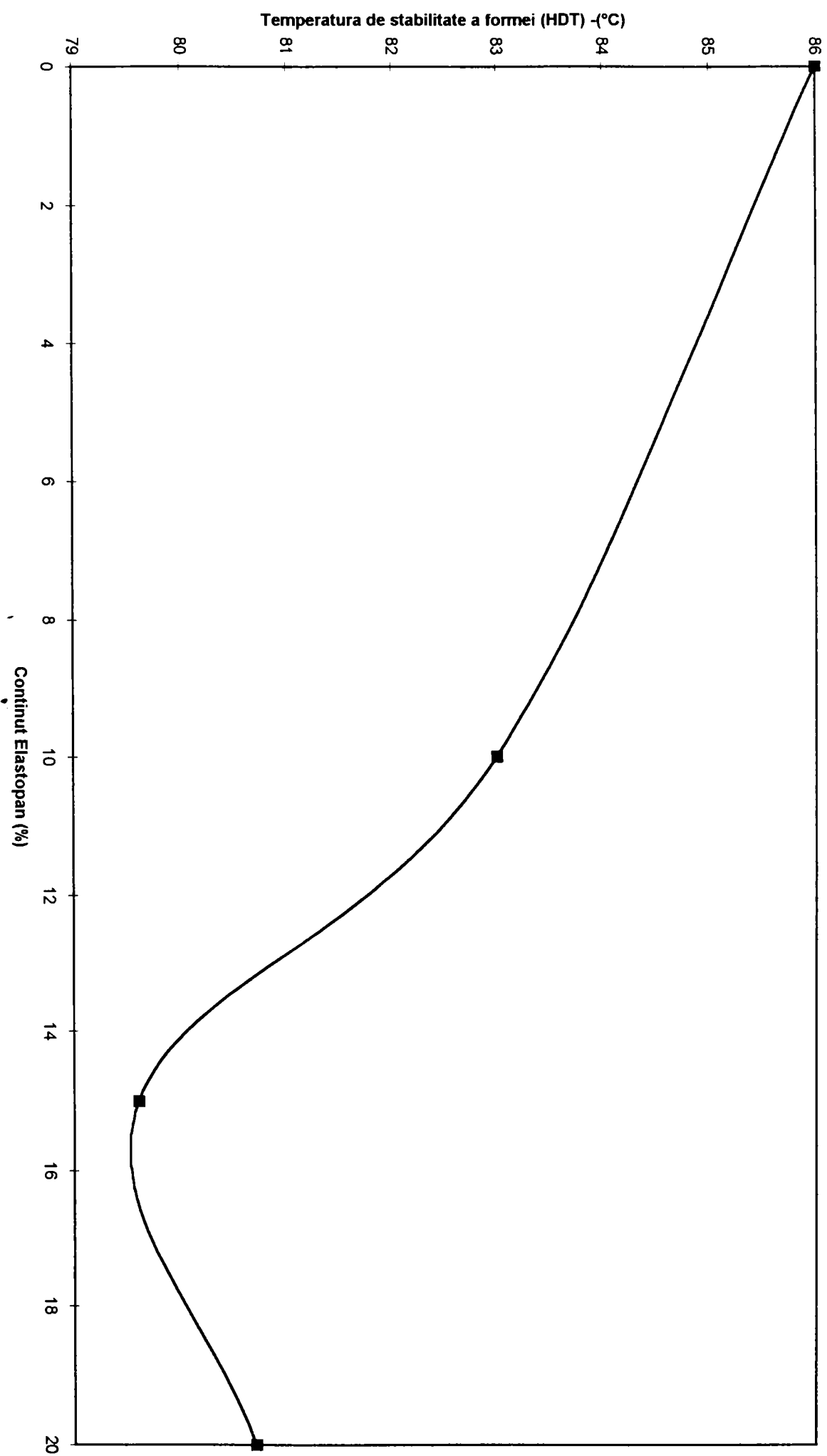


Figura nr 54

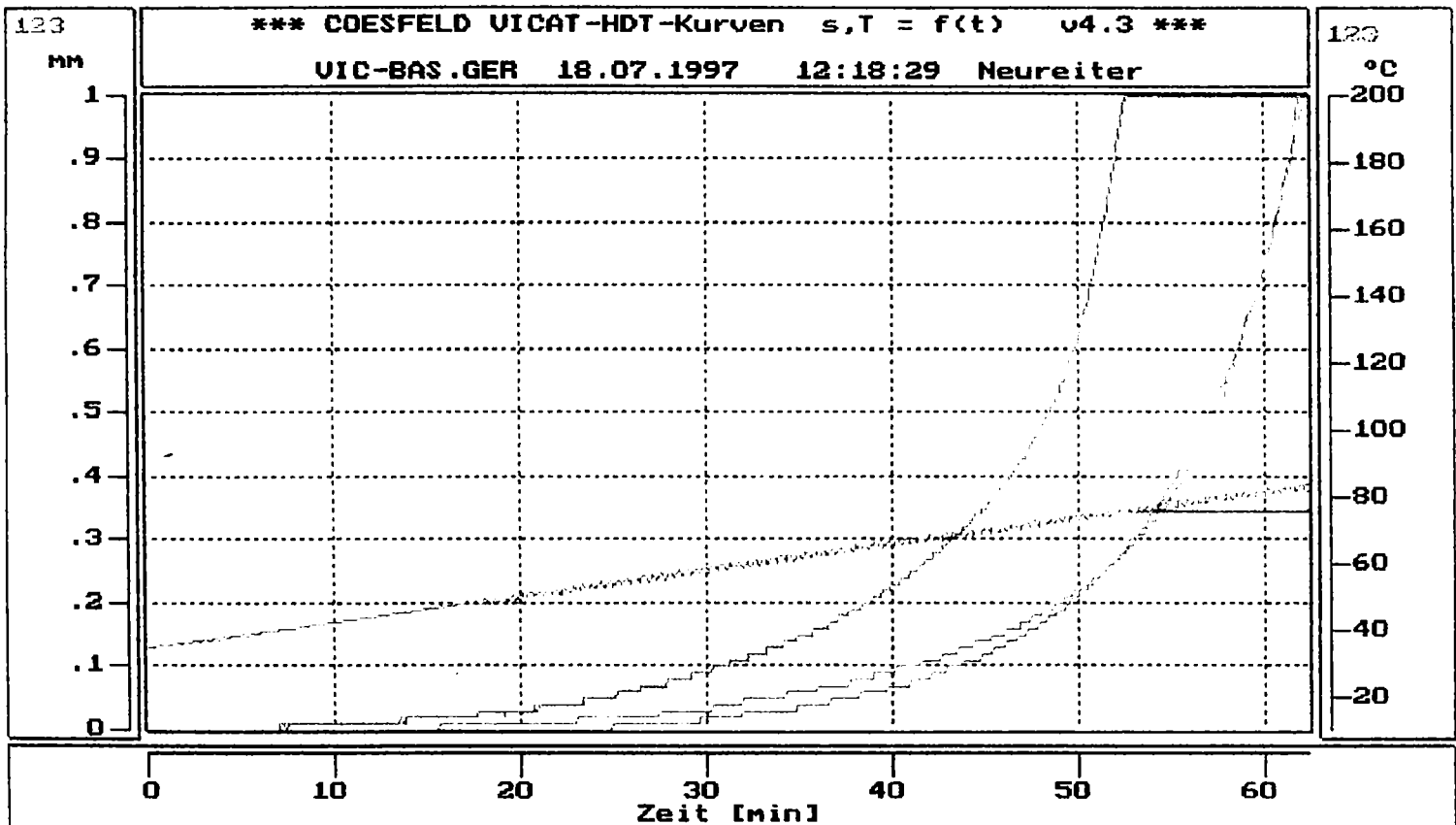
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Geratedatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPL1.DAT Anzahl Daten: 624

P A R A M E T E R

Gradient : 50 K/Std Wartezeit: 0 min  
 Starttemp: 34.8°C Haltezeit: 0 min

Station	1	2	3
Methode	VIC-B	VIC-B	VIC-B
Gewicht [ N ]	5096.84	5096.84	5096.84
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	4	4	4
Kriechweg [ mm ]	0	0	0
Weg [ mm ]	1	1	1

Data: REMAPL1.DAT 18.07.1997 12:18:29 F10 Menü



	ZST °C	VST °C
1: Probe 1	59.6	75.6
2: Probe 1	67.3	82.2
3: Probe 1	69.2	83.7
Mittelwerte:	65.4	80.5
Kunde: Fa.Remaplan, Hr.Naday	Auftrag: Testmessung	
Datum: 18.07.1997 Zeit: 12:18:29	Prüfer: Neureiter	
Abnahme:	Abnahme:	

Figura nr. 55 Graficul de determinare a temperaturii Vicat pentru compoundul PMMA-Elastopan

V I C A T - I S O 3 0 6 -139- T E S T - R E P O R T

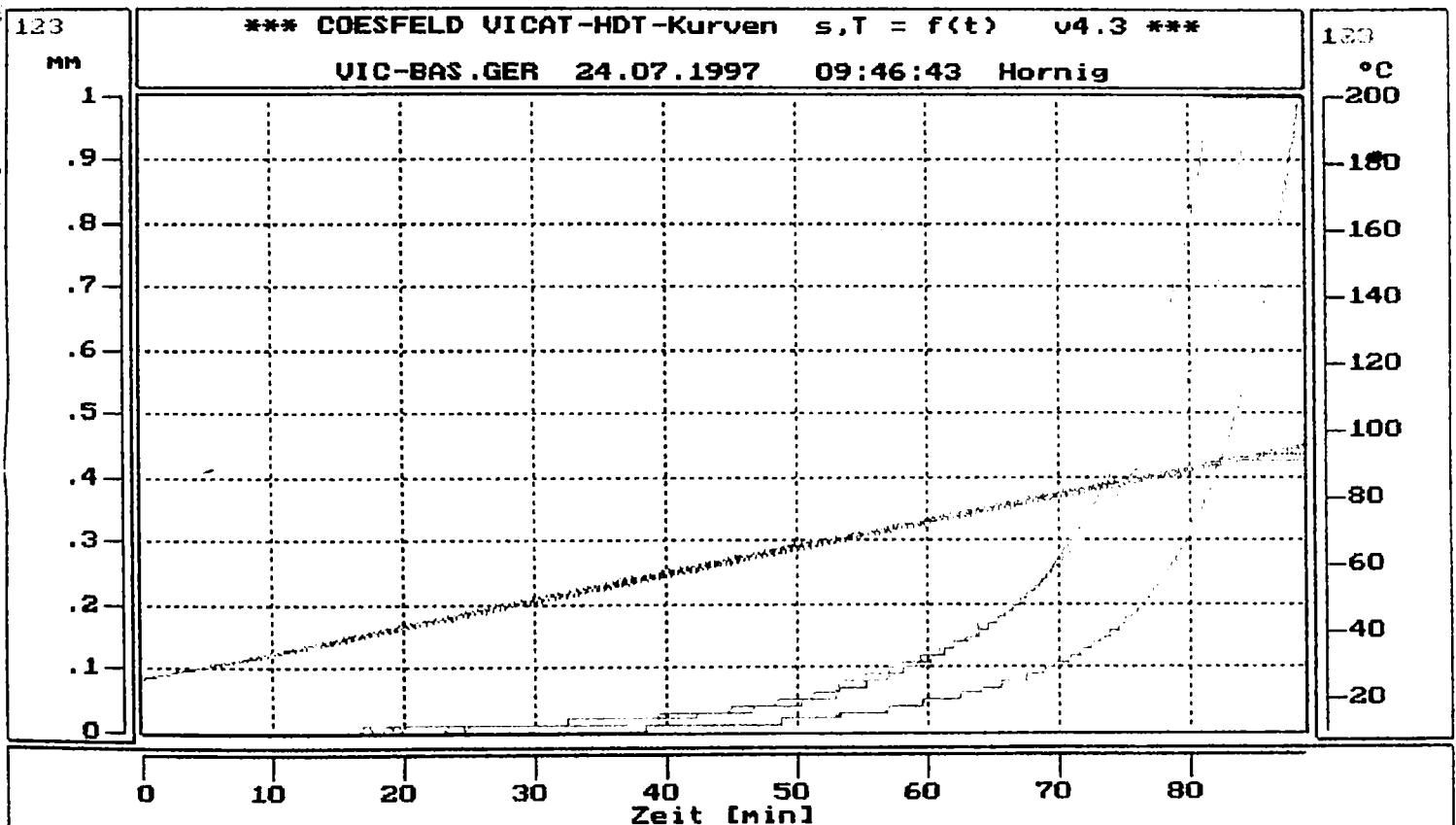
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Geräterdatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPL2.DAT Anzahl Daten: 886

P A R A M E T E R

Gradient : 50 K/Std  
 Starttemp: 25.2°C  
 Wartezeit: 0 min  
 Haltezeit: 5 min

station	1	2	3
-----	-----	-----	-----
Methode	VIC-B	VIC-B	VIC-B
Gewicht [ N]	5096.84	5096.84	5096.84
Breite [mm]	10	10	10
Dicke [mm]	4	4	4
Kriechweg [mm]	0.01	0.01	0.01
Weg [mm]	1	1	1

Data: REMAPL2.DAT 24.07.1997 09:46:43 F10 Menü



	ZST°C	VST°C
1: Probe 2	78.6	95.9
2: Probe 2	70.3	92.7
3: Probe 2	70.6	90.7
Mittelwerte:	73.2	93.1
Kunde: Fa.Remaplan, Hr.Naday	Auftrag: Testmessung	
Datum: 24.07.1997 Zeit: 09:46:43	Prüfer: Hornig	
Abnahme:	Abnahme:	

Figura nr. 56 Graficul de determinare a temperaturii Vicat pentru compoundul PMMA-Cellasto

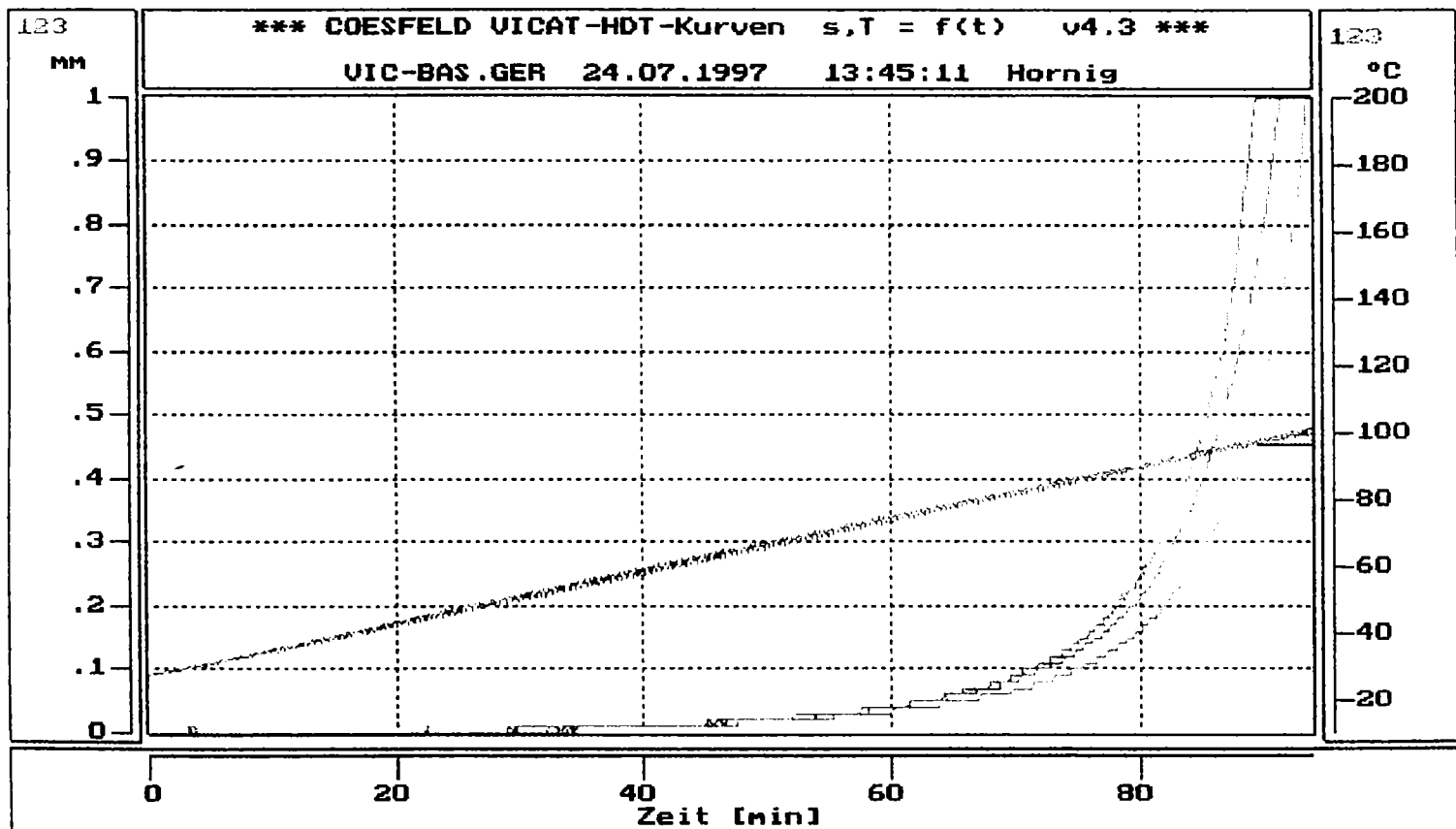
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Gerätedatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPL3.DAT Anzahl Daten: 938

P A R A M E T E R

Gradient : 50 K/Std  
 Starttemp: 25.2°C  
 Wartezeit: 0 min  
 Haltezeit: 5 min

Station	1	2	3
Methode	VIC-B	VIC-B	VIC-B
Gewicht [ N ]	5096.84	5096.84	5096.84
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	4	4	4
Kriechweg [ mm ]	0	0	0
Weg [ mm ]	1	1	1

Data: REMAPL3.DAT 24.07.1997 13:45:11 F10 Menü



	ZST °C	VST °C
1: Probe 3	82.6	96.7
2: Probe 3	85.4	101.4
3: Probe 3	83.0	99.5
Mittelwerte:	83.6	99.2

Kunde: Fa.Remaplan, Hr.Naday

Auftrag: Testmessung

Datum: 24.07.1997 Zeit: 13:45:11

Prüfer: Hornig

Abnahme:

Abnahme:

Figura nr. 57 Graficul de determinare a temperaturii Vicat pentru compoundul PMMA-Elastopal EM

V I C A T - I S O 3 0 6 -141- T E S T - R E P O R T

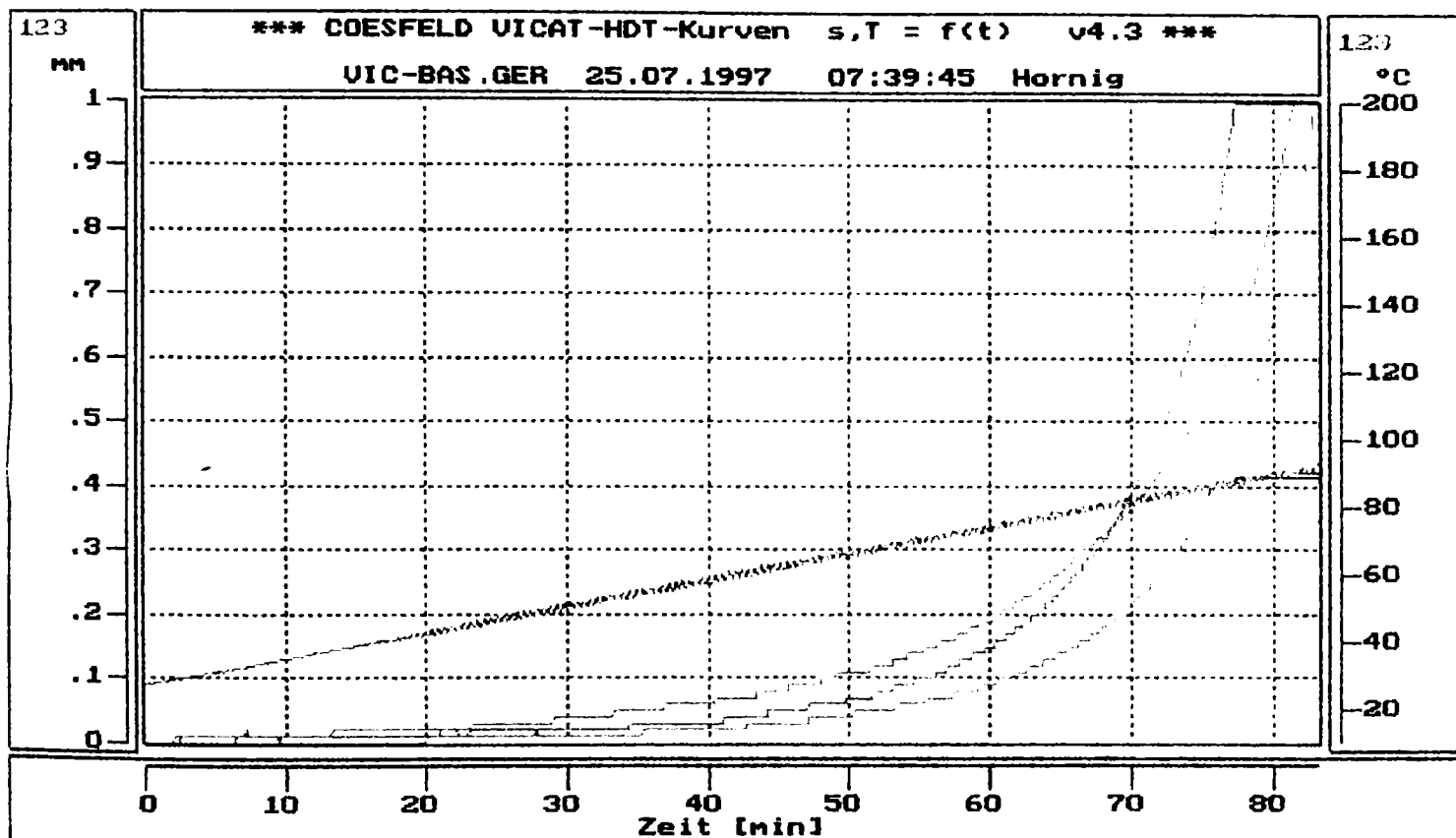
Gerätetyp : COESFELD BASIC - VICAT / HDT (3-fach)  
 Geräterdatei : VIC-BAS.GER  
 Datendatei : DATA\REMAPL4.DAT Anzahl Daten: 832

P A R A M E T E R

Gradient : 50 K/Std  
 Starttemp: 27.2°C  
 Wartezeit: 0 min  
 Haltezeit: 5 min

Station	1	2	3
Methode	VIC-B	VIC-B	VIC-B
Gewicht [ N ]	5096.84	5096.84	5096.84
Breite [ mm ]	10	10	10
Dicke [ mm ]	4	4	4
Kriechweg [ mm ]	0	0	0
Weg [ mm ]	1	1	1

Data: REMAPL4.DAT 25.07.1997 07:39:45 F10 Menü



	ZST °C	VST °C
1: Probe 4	71.2	88.8
2: Probe 4	73.8	93.2
3: Probe 4	63.5	89.9
Mittelwerte:	69.5	90.6
Kunde: Fa.Remaplan, Hr.Naday	Auftrag: Testmessung	
Datum: 25.07.1997 Zeit: 07:39:45	Prüfer: Hornig	
Abnahme:	Abnahme:	

Figura nr. 58 Graficul de determinare a temperaturii Vicat pentru compoundul PMMA-Elastopal EN

4) Variația temperaturii Vicat în funcție de concentrația componentei poliuretanică este prezentată în figura 59.

Toate aceste compounduri au fost realizate într-un extruder cu 2 melci ,temperaturile de compoundare fiind aceleași.

Din grafic se observă faptul că o dată cu creșterea concentrației de Elastopan are loc o scădere a temperaturii Vicat. atingând o diminuare de 22,5 °C pentru o concentrație de 20 %

5) Efectul utilajului de compoundare asupra temperaturii de stabilitate a formei urmărit prin compararea valorilor HDT pentru 2 compounduri de PS-Elastopan obținute în malaxor și în extruder cu 2 melci și având un conținut de 20 % Elastopan și 80 % PS. nu a arătat diferențe sensibile.

La compoundul obținut prin compoundare în extruder cu 2 melci temperatura de stabilitate a formei este de 80,7 °C în timp ce la cel obținut prin malaxor această temperatură este de 79,4 °C.

6) Unicul polimer experimentat la care elastomerii poliuretanică provoacă o creștere, este adevărat ușoară , a temperaturii de stabilitate a formei este PVC-ul plastifiat.

Acest polimer care prezintă o temperatură de stabilitate a formei de 43 °C din cauza plastifierii externe, prin compoundare cu elastomerii poliuretanică prezintă o creștere a acestei temperaturi cu câteva grade (v.tabelul 50).

#### Tabelul nr. 50

**Temperaturile Vicat la compoundurile de PVC-elastomer poliuretanic în proporție de 80 % -20 %**

Nr.	Componentă poliuretanică	Temperatura Vicat (°C)	Temperatura Vicat PVC-plastifiat (°C)	Diferență + sau - (°C)
1.	Elastopal EN	49	43	+ 6
2.	Cellasto	47	43	+4
3.	Elastopal EM	45	43	+2
4.	Elastopan	44	43	+1
5.	Bayflex	42	43	-1

Doar compoundul cu de 20 % Bayflex prezintă o temperatură Vicat mai scăzută cu 1 °C ,deoarece acest elastomer este un poliuretan foarte flexibil și de aceea nu s-a utilizat decât în compoundul cu PVC-plastifat.



Variația temperaturii Vicat la compoundingurile PMMA - Elastopan

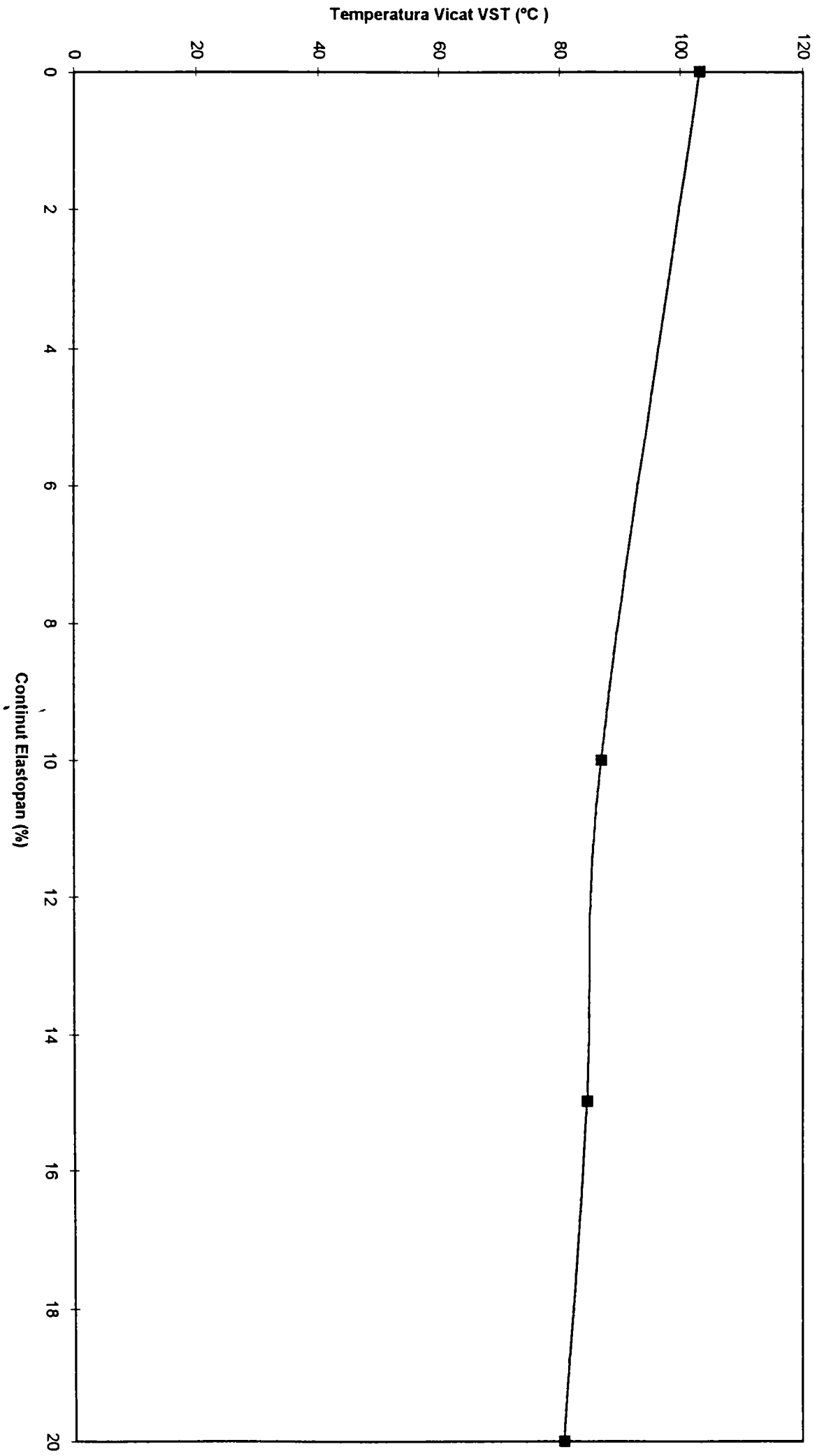


Figura nr. 59

### 8.3.4. Concluzii :

Determinările termice efectuate asupra compoundurilor au dus la o serie de concluzii importante în ceea ce privește omogenitatea lor și influența pe care o prezintă elastomerii poliuretatici asupra polimerilor de bază . Acestea pot fi rezumate astfel :

- 1) Omogenitatea compoundurilor este foarte ridicată ,acest lucru rezultă din diagramele calorimetrice diferențiale , care prezintă un singur vârf. La determinările dinamic-mecanice se observă acest lucru mai clar.(205)
- 2) La compoundurile de PVC-plastifiat -elastomer poliuretanic, valorile sunt toate la temperaturi scăzute apropiate de temperaturile de vitrifiere ale poliuretanului, deși cantitatea acestora este de până la maxim 30 % .( Și PVC-ul plastifiat prezintă temperaturi de vitrifiere în domeniul negativ)
- 3) Componenta poliuretanică prezintă în compoundurile realizate un efect de plastifiere al polimerilor duri utilizați fapt ilustrat de micșorarea :
  - a) temperaturii de vitrifiere
  - b) modulului de elasticitate la alungire, la încovoiere și cel complex la toate temperaturile de utilizare.
  - c) valorilor HDT și VicatScăderea temperaturii de stabilitate a formei este un element negativ.
- 4) Efectul de plastifiere (flexibilizare) crește cu conținutul compoundului în elastomer. Datele experimentale au arătat că ,până la un conținut de 20 % elastomer poliuretanic ,diminuarea proprietăților mecanice ale polimerilor de bază nu afectează aplicabilitatea lor în practică.

In cazul PVC plastifiat ,care este un polimer foarte moale , compoundarea cu elastomerii poliuretatici ,duce la o ușoară rigidizare a acestuia fenomen ce duce la creșterea proprietăților termice . Un alt semn al acestei transformări este și creșterea durității la aceste compounduri.

- 5) Structura chimică a elastomerilor poliuretatici influențează relativ puternic proprietățile compoundurilor comparativ cu cele ale polimerilor de bază .Spre exemplu creșterea flexibilității amestecurilor plasează elastomerii în următoarea serie :

Elastopal EN <Cellasto < Elastopal M< Elastopan <Bayflex

## **8.4 Determinări ale proprietăților fizico-mecanice**

### **8.4.1 Scopul determinărilor**

Determinările fizico-mecanice sunt dintre cele mai importante probe pentru materialele polimerice în scopul utilizării lor în practică. (206-208).

Studiul efectuat pe un număr mare de compounduri realizate ( tabelul 28 ) a fost complex, el urmărind :

- 1) influența componentei poliuretanic asupra proprietăților fizico-mecanice
- 2) influența cantității de elastomer poliuretanic asupra noilor proprietăți și care este maximul de cantitate ce trebuie introdusă pentru a realiza un optim de proprietăți
- 3) influența utilajului de compoundare asupra proprietăților fizico-mecanice ale compoundurilor obținute.

Un rol important în atingerea unor proprietăți fizico-mecanice convenționale îl joacă omogenizarea înaintată a componentelor într-un compound. (209).

De aceea prin studiul asupra proprietăților fizico-mecanice se pot trage și concluzii importante privind omogenitatea compoundurilor.(210)

Această omogenitate este influențată de compatibilitatea polimerilor (211) Sistemele compatibile prezintă proprietăți fizico-mecanice mai bune (212),deși multe sisteme incompatibile sunt folosite în practică cu rezultate satisfăcătoare.

Aceste considerente justifică pe deplin necesitatea efectuării determinărilor fizico-mecanice pe compoundurile luate în studiu.

### 8.4.2 Determinări de tracțiune

Probele de tracțiune sunt în general considerate a fi cele mai importante probe mecanice. ( 213). Acest lucru este deosebit de important deoarece din această probă se pot trage concluzii importante privind comportările polimerilor sau a amestecurilor de polimeri ,care sunt supuși unor sarcini .(214). Această probă fiind universală ea se aplică atât la materiale plastice moi cât și la cele dure.( 215).

S-a lucrat pe un aparat universal de tracțiune de tip FRANK 81815 în următoarele condiții:

a) viteză de tracțiune 50 mm/s

b) epruveta folosită nr.1 din DIN EN ISO 527 care prezintă și porțiuni pentru determinarea modului de elasticitate.

c) dimensiunile principale ale epruvetei pentru calculul caracteristicilor principale:  
grosimea epruvetei 4 mm  
lățimea activă 10 mm

S-au calculat următoarele mărimi importante :

- 1) rezistența la rupere (MPa)
- 2) alungirea la rupere ( % )
- 3) modulul de elasticitate la alungire ( MPa)

Epruvetele au fost solicitate până la ruperea lor totală

Modulul de elasticitate s-a calculat după legea lui Hooke:(216)

$\sigma = E \cdot \varepsilon$  unde

E-modulul de elasticitate

$\varepsilon$ - deformarea

$\sigma$ - efortul

Pentru compoundingurile pe bază de PVC-dur și semidur rezultatele sunt arătate în tabelul 51 precum și în figurile 60 și 61

**Tabelul nr.51**

**Caracteristicile principale ale compoundingurilor PVC-dur și semidur cu elastomeri poliuretatici rezultate din proba de tracțiune**

Nr.	Polimer de bază (%)	Componetă poliuretanică (%)	Rezistența la rupere (MPa)		Alungire la rupere (%)		Modul de elasticitate	
			inițial	compound	inițial	compound	inițial	compound
1.	PVC -dur (90 %)	Elastopan (10%)	47	43,1	32	41	2970	2742
2.	PVC -dur (85%)	Elastopan (15 %)	„	41,4	„	55	„	2424
3.	PVC-dur (80 %)	Elastopan ( 20 %)	„	40,2	„	60	„	1916
4.	PVC-dur (60%)	Elastopan ( 40 %)	„	24,5	„	87	„	1125
5.	PVC-semidur (80%)	Elastopan (20 %)	27	19,4	110	124	1.030	846
6.	PVC-semidur (80 %)	Elastopan (20 %)	„	18,4	„	133	„	798

După cum se observă elastomerii poliuretatici microcelulari produc o scădere a rezistenței la tracțiune , la fel a modulului de elasticitate , dar o creștere a alungirii la rupere.

De pildă la un conținut de 40 % Elastopan ,alungirea la rupere a compoundului se apropie de cea a PVC-semiplastifiat.

Aceste modificări ale proprietăților PVC-dur și semidur sunt de așteptat întrucât elastomerii poliuretatici au o rezistență la rupere mai mică și o alungire mai ridicată decât ale ei.

Se mai constată că rezistența la rupere față de cea a PVC-ului dur nu scade exagerat de mult la o cantitate de 20 % elastomer poliuretanic, dar crește în schimb alungirea la rupere simțitor.

Variatia rezistentei la rupere la compundurile PVC-dur -Elastopan

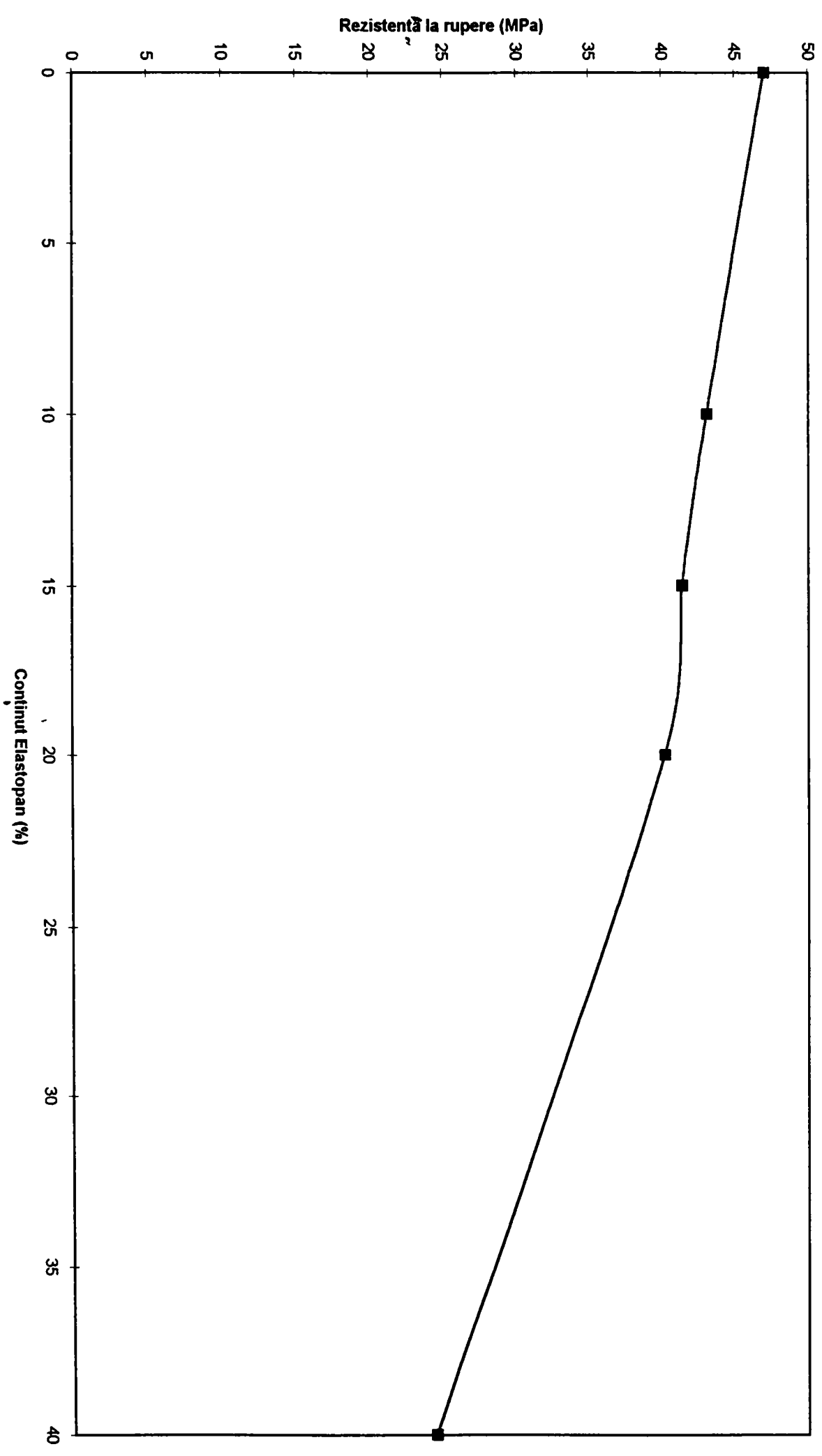


Figura nr. 60

### Variatia alungirii la rupere la compundurile PVC-dur -Elastopan

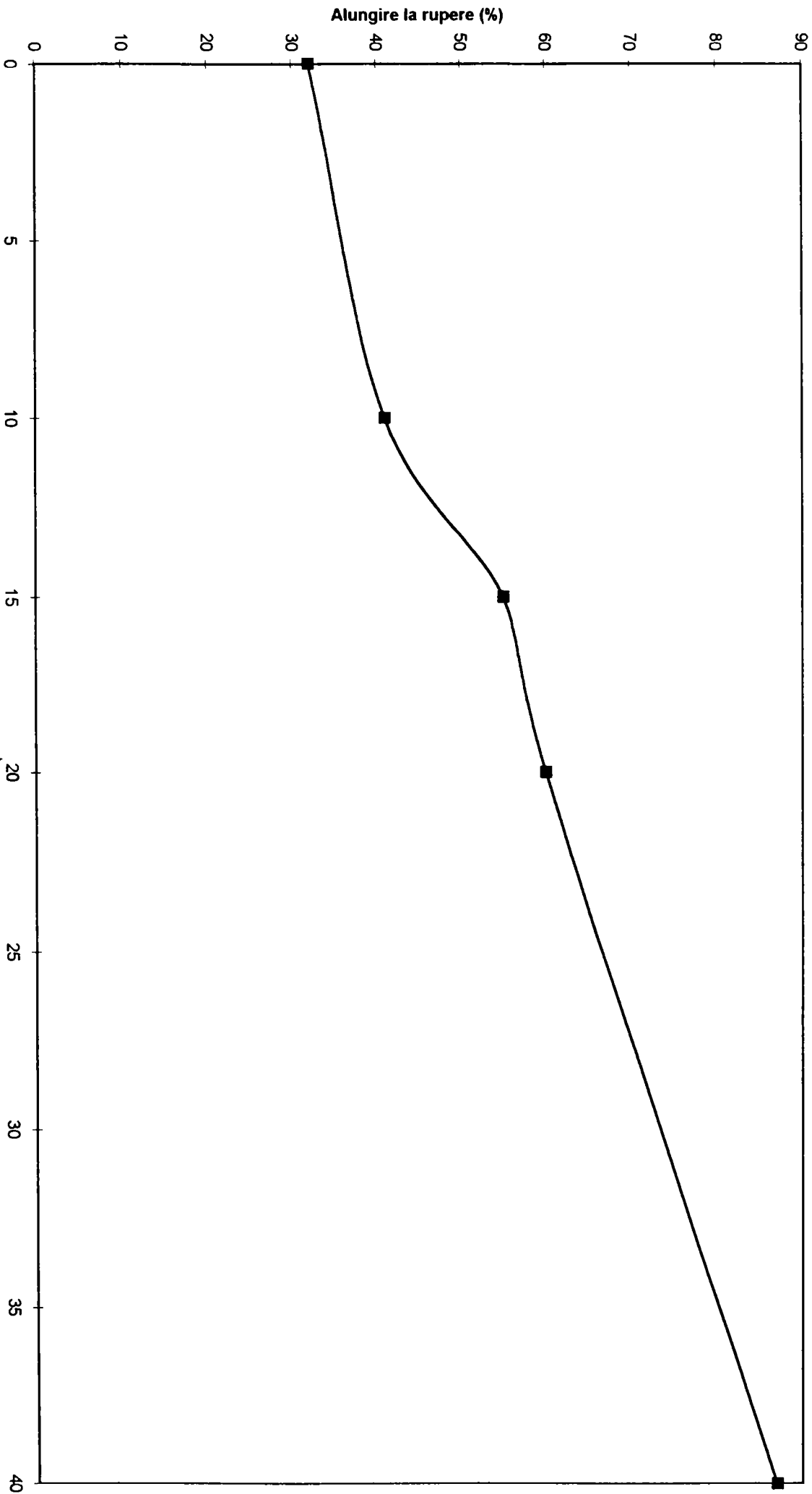


Figura nr. 61

Pentru polimerii și copolimerii stirenici rezultatele sunt redate în tabelul nr. 52 și diagrama nr. 62.

Din tabelul 52 se pot trage următoarele concluzii :

- 1) Elastomerii poliuretanic microcelulari examinați produc și la acești polimeri o scădere a rezistenței la rupere, dar în același timp o creștere a alungirii la rupere ca urmare a acțiunii de lor flexibilizante.
- 2) Odată cu creșterea cantității de elastomer poliuretanic crește și valoarea alungirii la rupere. Acest lucru se poate observa cel mai bine din figura nr. 62 ,care reprezintă variația alungirii la rupere pentru compoundurile PS-Elastopan obținute prin compoundare în extruder cu 2 melci, creșterea fiind mai accentuată în porțiunea de 15 și 20 %.
- 3) Urmărind influența naturii componentei poliuretanic asupra proprietăților de alungire se poate observa că elastomerul Elastopan EN are acțiunea cea mai redusă.
- 4) Compararea rezultatelor obținute la compoundurile obținute în malaxor cu cele obținute în extruderul cu 2 melci ( atât la PS cât și la copolimeri ) arată clar că în malaxor se obține o omogenitate mai mare ,această omogenitate se manifestă prin proprietăți mecanice mai bune ( rezistența la rupere, precum și modul de elasticitate mai scăzute )



Tabelul Nr. 52

Principalele proprietăți ale compundurilor de polimer și copolimer-stirenici cu elastomeri poliuretatici microcelulari

Nr.	Polimer de bază (%)	Elastomer poliuretanic (%)	Utilaj de compoundare	Rezistență la rupere (MPa)		Alungire la rupere (%)		Modul de elasticitate (MPa)	
				inițial	compound	inițial	compound	inițial	compound
1.	PS (90 %)	Elastopan (10 %)	Extruder cu 2 melci	44	42,8	2	2,3	3100	2965
2.	PS (85%)	Elastopan (15 %)	„	„	41,6	„	2,81	„	2843
3.	PS (80 %)	Elastopan (20 %)	„	„	40,5	„	3,02	„	2416
4.	PS (80 %)	Elastopan (20 %)	malaxor	„	40,2	„	3,42	„	2321
5.	PS (80 %)	Cellasto (20 %)	Extruder cu 2 melci	„	40,85	„	2,92	„	2522
6.	PS (80 %)	Elastopal EM (20 %)	„	„	40,6	„	2,97	„	2464
7.	PS (80 %)	Elastopal EN (20 %)	„	„	41,3	„	2,87	„	2782
8.	SAN (80 %)	Elastopan (20 %)	„	72	68,5	3	4,1	3700	3519
9.	SAN (80 %)	Elastopan (20 %)	malaxor	„	66,2	„	4,6	„	3387
10.	SMA (80 %)	Elastopan (20 %)	Extruder cu 2 melci	34	32,6	20	21,5	2100	1964
11.	SMA (80 %)	Elastopan (20 %)	malaxor	„	31,1	„	22,6	„	1835

### Variatia alungirii la rupere la compundurile PS-Elastopan

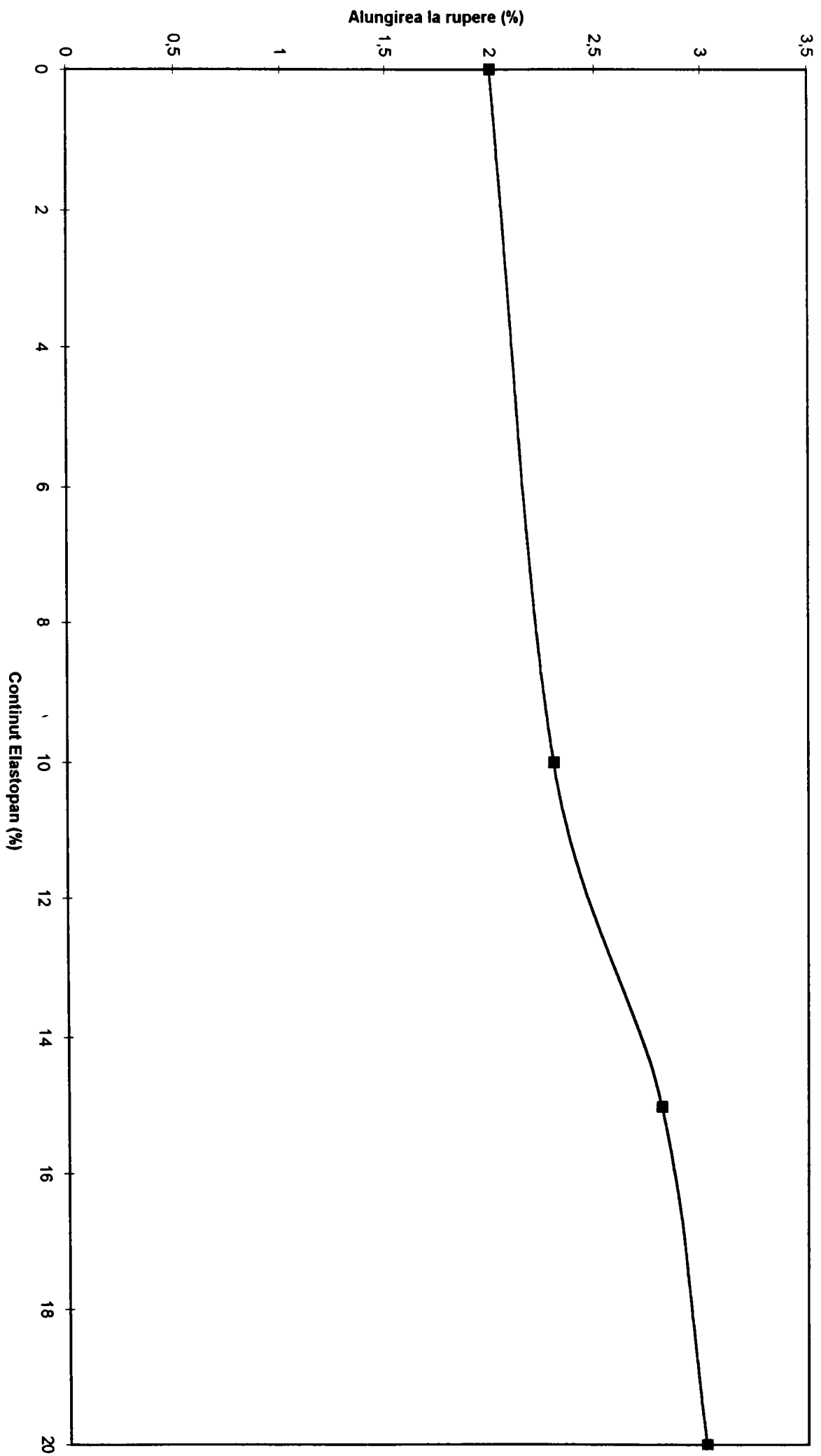


Figura nr. 62

Compondurile cu PMMA și copolimerii respectivi se caracterizează prin valorile din tabelul nr.53

**Tabelul nr. 53**

**Proprietățile la proba de tracțiune ale compoundurilor pe bază polimer metacrilat de metil și copolimeri**

Nr.	Polimer de bază (%)	Elastomer poliuretanic (%)	Utilaj de compoundare	rezistență la rupere (MPa)		alungire la rupere (%)		Modul de elasticitate(MPa)	
				inițial	compound	inițial	compound	inițial	compound
1.	PMMA( 90 %)	Elastopan (10 %)	Extruder 2 melci	67	64,1	4	4,6	3200	3087
2.	PMMA( 85%)	Elastopan (15 %)	„	„	62,4	„	4,96	„	2962
3.	PMMA( 80%)	Elastopan (20 %)	„	„	61,2	„	5,46	„	2643
4.	PMMA( 80 %)	Elastopan ( 20 %)	Extruder cu un melc	„	60,4	„	5,02	„	2821
5.	PMMA( 80 %)	Cellasto (20 %)	Extruder 2 melci	„	61,8	„	4,98	„	2876
6.	PMMA( 80 %)	Elastopal EM (20 %)	„	„	61,4	„	5,06	„	2780
7.	PMMA (80 %)	Elastopal EN ( 20 %)	„	„	62,1	„	4,92	„	2948
8.	MBS (80 %)	Elastopan ( 80 %)	„	46	42,4	14	15,6	2300	2161
9.	MBS (80 %)	„	malaxor	„	41,6	„	15,3	„	2095

Tabelul de mai sus duce la câteva concluzii care se pot rezuma astfel :

1) Se constată că flexibilizarea polimerilor și copolimerilor pe bază de metacrilat de metil ,care sunt polimeri foarte duri (217) se realizează și în acest caz, prin introducerea de elastomeri poliuretani .

2) Prin creșterea conținutului de elastomer poliuretanic, crește și acest efect , lucru care se observă și mai bine prin graficul nr. 63 unde s-a reprezentat variația modului de elasticitate la compoundurile de PMMA-Elastopan , care au fost obținute într-un extruder cu 2 melci. Se observă faptul că scăderea modulului de elasticitate este mai accentuată peste un conținut de 15 % elastomer.

3) Utilajul de compoundare pentru compoundul nr. 4 fost un extruder cu 1 melc. Din compararea rezultatelor cu compoundul nr. 3 obținut într-un extruder cu 2 melci ,ambele având același raport de polimer/elastomer de 80/20 arată clar că omogenizarea în extruderul cu 2 melci este superioară celui din extruderul cu 1 melc.

Variatia modului de elasticitate la compundurile PMMA-Elastopan

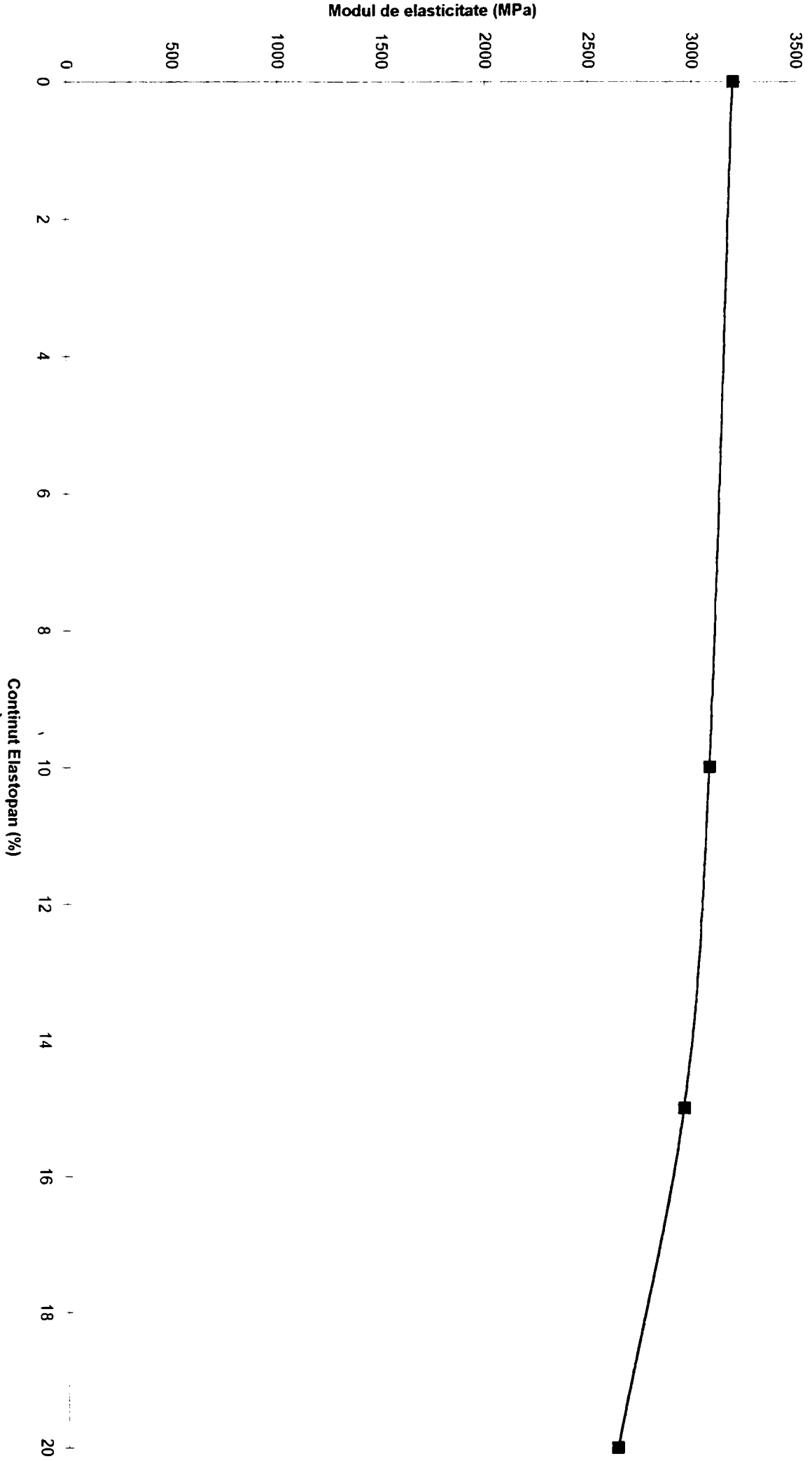


Figura nr. 63

Situația compoundurilor pe bază de PVC-plastifiat se prezintă în tabelul de nr.54  
**Tabel nr. 54**

**Proprietățile probei de alungire la compoundurile de PVC-plastifiat -elastomeri poliuretani**

Nr.	Elastomer poliuretanic (%)	Utilaj de compoundare	rezistență la rupere (MPa)		alungire la rupere(%)		Modul de elasticitate (MPa)	
			inițial	compound	inițial	compound	inițial	compound
1.	Elastopan (20%)	extruder 2 melci	9	9,7	380	367	240	210
2.	Elastopan (25 %)	„	„	10,1	„	351	„	180
3.	Elastopan (30%)	„	„	10,3	„	342	„	172
4.	Elastopan (20 %)	valț	„	9,9	„	335	„	168
5.	Cellasto (20 %)	„	„	10,31	„	324	„	177
6.	Elastopal EM (20 %)	„	„	10,12	„	336	„	175
7.	Elastopal EN (20 %)	„	„	10,58	„	308	„	186
8.	Bayflex	„	„	8,82	„	387	„	154

Se constată că spre deosebire de compoundurile de polimerilor duri (PVC-dur,PS ,PMMA și copolimeri ai acestora) unde are loc o scădere a rezistenței la tracțiune și o creștere a alungirii la rupere ,la aceste compounduri situația este inversă , cu o singură excepție ,la compoundul pe baza de Bayflex,care se cunoaște că este foarte moale,posedând multe segmente moi.

Din compararea influenței diverșilor componenți poliuretani asupra proprietăților de alungire ale compoundurilor obținute se observă că elastomerii poliuretani Cellasto și Elastopal EN au o influență modificatoare mai puternică decât cei moi.

Graficul nr.64 indică variația creșterii rezistenței la rupere a compoundurilor pe bază de PVC-plastifiat și Elastopan ,care au fost obținute prin compoundare pe un extruder cu 2 melci ,condițiile de compoundare fiind aceleași. Desfășurarea curbei arată clar o creștere a rezistenței la rupere ,odată cu cantitatea de elastomer poliuretanic, creșterea fiind mai accentuată între 20 și 30 %.

Comparând rezultatele pentru compoundurile nr. 1 și 4 ,unul obținut prin compoundare pe valț ,iar celălalt pe extruderul cu 2 melci ,ambele cu aceeași compoziție 80/20 PVC-plastifiat-Elastopan se constată faptul că cel obținut pe valț are proprietăți superioare de rezistență la

Variatia rezistentei la rupere la compundurile PVC-plasificat-Elastopan

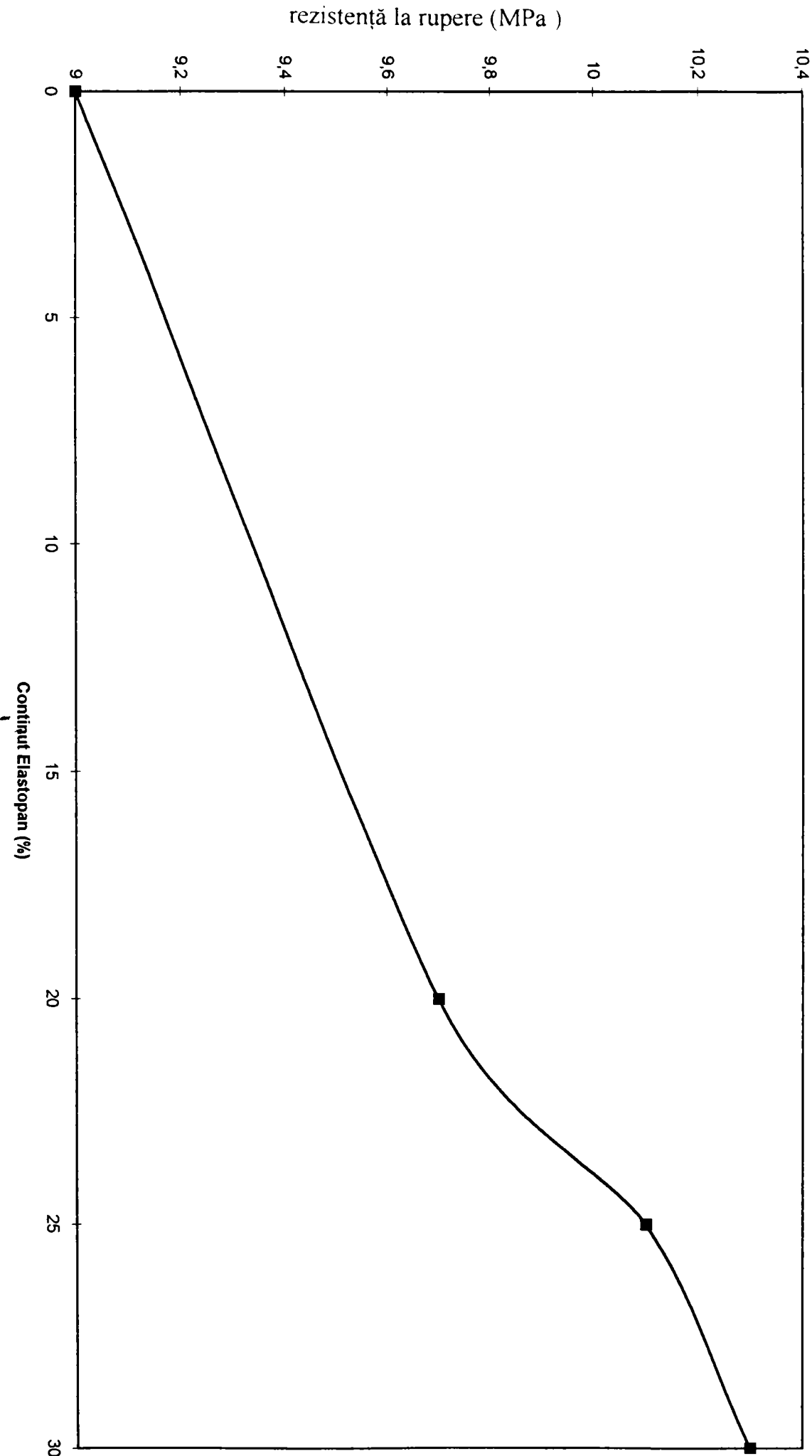


Figura nr. 64

Pentru ceilalți polimeri care au fost compundați cu elastomerii poliuretatici rezultatele probei de tracțiune sunt trecute în tabelul nr.55

**Tabelul nr. 55**

**Principalele proprietăți ale compundurilor altor termoplaste cu elastomeri poliuretatici**

Nr.	nr. din tabel 28	Polimer de bază	Rezistența la rupere (MPa)		Alungirea la rupere (%)		Modul de elasticitate(MPa)	
			inițial	compound	inițial	compound	inițial	compound
1.	35.	SBS	33	29,1	880	643	180	174
2.	36	SIS	28	26,4	1300	1121	160	146
3.	38	CPE	15	17,2	300	320	210	196
4.	39	HDPE	26	24,4	10	11,6	980	865
5.	40.	PP	33	31,6	18	18,8	1200	1068
6.	43.	PA6.6	80	66,4	26	29,1	3000	2641
7.	44.	„	„	67,1	„	28,3	„	2556
8.	41.	PET	55	48,3	3,5	4,1	2500	2241
9.	42.	„	„	51,2	„	3,86	„	2163
10.	37	PC	63	58,4	6	6,7	2300	2124

Din tabelul de mai sus se pot observa următoarele :

1) La compundurile bloc-copolimerilor stirenici (SBS și SIS ) cu elastomerii poliuretatici se realizează o scădere a rezistenței la rupere a acestora precum și o scădere a alungirii la rupere .Acest lucru se datorează faptului că acești bloc-copolimeri sunt elastomeri termoplastici cu rezistență mai mare la rupere decât poliuretanul. Totuși modulul de elasticitate la aceste compunduri este mai mic, ceea ce denotă o elasticitate mai mare a compoundului.

2) La compundurile cu poliolefinele se observă o scădere a rezistenței la rupere și a modulului de elasticitate ,dar și o creștere a alungirii la rupere, ceea ce indică o plastifiere a acestor polimeri

3) La compundurile cu PET , PC ,precum și PA 6.6 se observă o creștere a alungirii la rupere față de polimerii inițiali, precum și o scăderre a rezistenței la rupere . De asemenea modulul de elasticitate la aceste compunduri este mai scăzut urmare a plastifierii lor prin introducerea componentei elastomerice.

La compundurile pe bază de PA 6.6 și PET se observă faptul că avem o creștere și mai mare la compundurile realizate cu compatibilizatorul pe bază de polieterester, care este chimic mai apropiat de poliuretani.



### 8.4.3 Determinări de încovoiere

Scopul determinărilor de încovoiere a fost o dovadă în plus de a arăta transformările suferite de compoundurile realizate cu elastomerii poliuretani.

Prin analiza rezultatelor obținute, corelate cu celelalte probe se pot trage concluzii importante și în ceea ce privește omogenitatea compoundurilor. (219) În cazul acestei probe compoundurile cu o omogenitate ridicată prezintă proprietăți de încovoiere superioare. O omogenitate inferioară duce la proprietăți de încovoiere scăzute. De asemenea examinarea epruvetelor poate confirma acest lucru. Epruvetele neomogene prezintă la rupură fâșii diferite de polimeri, spre deosebire de epruvetele omogene.

Aceste probe pot indica și gradul de compatibilitate ale polimerilor utilizați cu elastomerii poliuretani, în cazul unei incompatibilități rezultatele fiind necorespunzătoare, adică mult sub valoarea inițială a polimerilor de bază. (220)

De aceea s-a acordat o atenție deosebită acestor probe de încovoiere, care s-au făcut pe compoundurile realizate din polimerii duri, cei moi nefiind adecvați, elasticitatea lor ridicată împiedicând o determinare exactă a acestor caracteristici. (221).

S-a lucrat, conform standardului ISO 179 cu un aparat de tip FRANK 81815 în următoarele condiții:

- a) viteză de încovoiere 2 mm/s
- b) forță de încovoiere până la 500 N
- c) distanța dintre capetele de încovoiere 64 mm
- d) epruvete de forma lungime 80 mm \* lățime 10 mm \* grosime 4 mm

Solicitarea de încovoiere a fost de tipul în 3 puncte. (222)

Aparatul determină următoarele mărimi :

- 1) rezistența la încovoiere maximă sau la rupere exprimată în MPa
  - 2) modulul de elasticitate la încovoiere exprimat de asemenea în MPa
  - 3) încovoierea totală a epruvetei la rupere exprimată în mm
  - 4) forța maximă la rupere exprimată în N
  - 5) rezistența la încovoiere la o alungire a zonei marginale de 3,5 %
- Această din urmă valoare a fost introdusă pentru a produce o separare a polimerilor sau amestecurilor de polimeri cașanți de cei ductili. (223)

Rezultatele obținute pentru compoundurile pe bază de polimeri duri și privind rezistența la încovoiere și modulul de elasticitate la încovoiere, sunt trecute în tabelul 56

Tabelul nr. 56

## Rezultatele principale ale probei de încovoiere ale compoundurilor

Nr.	Polimer de bază	% și tip de poliuretan	utilaj de compoundare	rezistența la încovoiere (MPa)		Modul de elasticitate (MPa)	
				inițial	compound	inițial	compound
1.	PVC-dur	40 Elastopan	extr. 2 melci	52	27,2	3240	1251
2.	..	20 ..	..	..	47,2	..	2144
3.	..	15 ..	..	..	48,7	..	2576
4.	..	10 ..	..	..	50,1	..	3061
5.	PS	20 ..	malaxor	75	64,5	3360	2831
6.	..	.. ..	extr. 2 melci	..	65,3	..	2912
7.	..	15 ..	..	..	68,2	..	3084
8.	..	10 ..	..	..	71,2	..	3146
9.	..	20 Cellasto	..	..	66,8	..	2984
10.	..	20 Elastopal EM	..	..	66,2	..	2993
11.	..	20 Elastopal EN	..	..	67,4	..	3017
12.	PMMA	20 Elastopan	extr. 1 melc	90	82,3	3740	3237
13.	..	.. ..	extr. 2 melci	..	81,2	..	3121
14.	..	15 ..	..	..	84,5	..	3453
15.	..	10 ..	..	..	86,7	..	3524
16.	..	20 Cellasto	..	..	83,4	..	3371
17.	..	20 Elastopal EM	..	..	82,9	..	3315
18.	..	20 Elastopal EN	..	..	84,1	..	3408
19.	SAN	20 Elastopan	malaxor	81	71,2	4510	4032
20.	..	.. ..	extr. 2 melci	..	70,4	..	3964
21.	MBS	.. ..	malaxor	60	53,2	2800	2537
22.	..	.. ..	extr. 2 melci	..	52,4	..	2416
23.	SMA	.. ..	malaxor	46	41,4	2300	2043
24.	..	.. ..	extr. 2 melci	..	40,3	..	1981
25.	PC	.. Cellasto	..	70	63,1	2610	2437
26.	HDPE	.. Elastopan	..	31	29,4	1020	936
27.	PP	.. ..	..	36	33,7	1340	1147
28.	PET	.. Cellasto	..	68	64,1	2800	2191
29.	..	.. ..	..	..	62,8	..	2216
30.	PA 6.6	.. ..	..	95	87,3	3800	3141
31.	..	.. ..	..	..	85,8	..	3263

Din tabelul nr. 56 rezultă:

1) Pentru compoundurile PVC-dur și poliuretanul elastomeric Elastopan atât rezistența la încovoiere cât și modulul de elasticitate scad odată cu creșterea conținutului de elastomer ( figura 65). De exemplu ,la un conținut de 40 % Elastopan ,modulul de elasticitate este similar cu cel al PVC semidur.

2) La compoundurile PS -componentă poliuretanică elastomerică se observă o scădere a rezistenței la rupere, care nu este însă decât de maxim de 16,2 % de exemplu în cazul compoundului PS-Elastopan (80% PS-20 % Elastopan) nr. 5 ,care prezintă o omogenitate deosebită,fiind obținut în malaxor.

Pentru compoundurile de PS-Elastopan realizate în extruderul cu 2 melci în aceleași condiții ,dar cu conținut variabil de elastomer poliuretanic ( compoundurile nr. 6,7,8 ) scăderea modulului de elasticitate la încovoiere în funcție de conținutul de elastomer este redată în figura nr. 66.

Efectul tipului componenei poliuretanică se observă din faptul că în timp ce poliuretanul elastomer Elastopan provoacă o scădere de 12,94 % a rezistenței la încovoiere față de polisitrenul pur, această scădere este de 10,93 % cauzată de elastomerul de tip Cellasto, 11,74 % de cel de tip Elastopal EM, și de 10,14 % în cazul folosirii Elastopalului EN .

3) Pentru compoundurile PMMA cu componente poliuretanică elastomerice se observă de asemenea-un efect de plasticizare . Exemplul compoundurilor PMMA-Elastopan care au un conținut variabil de elastomer poliuretanic redă în figura 67 variația modulului de elasticitate funcție de conținutul de Elastopan .Compoundurile au fost realizate în extruder cu 2 melci ,condițiile de temperatură și presiune fiind aceleași.Diferența dintre compoundarea într-un extruder cu un singur melc și cel cu 2 melci se vede din faptul că în timp ce la compoundul nr. 12 valoarea modulului de elasticitate scade cu 13,45 % ,această scădere este de 15,65 % la compoundul nr. 13 realizat în extruder cu 2 melci,care este mai omogen .

4) Scăderi ale rezistenței la încovoiere s-a înregistrat la toate compoundurile realizate, lucru care este normal având în vedere faptul că polimerii utilizați sunt polimeri duri cu valori ridicate ale rezistenței la încovoiere, în timp ce poliuretanul elastomeric ( chiar și cel termoplast) fără materiale de ranforsare are o valoare mică la proba de încovoiere. Scăderile rezistenței la încovoiere nu sunt însă așa de mari pentru ca produsele dinaceste compounduri să nu fie utilizabile în practică.

### Variatia modului de elasticitate la incovoiere la compoundingurile PVC-dur -Elastopan

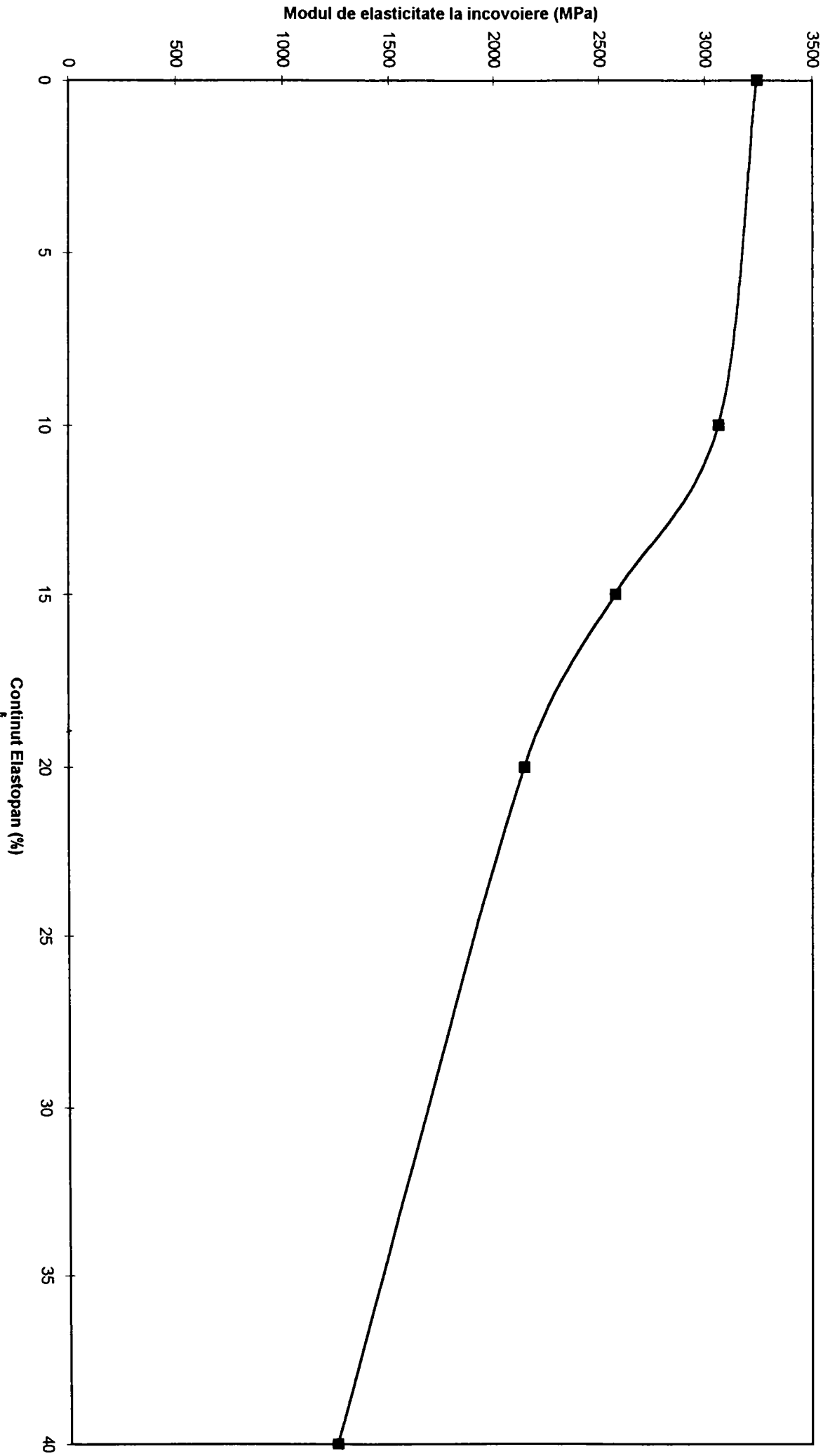
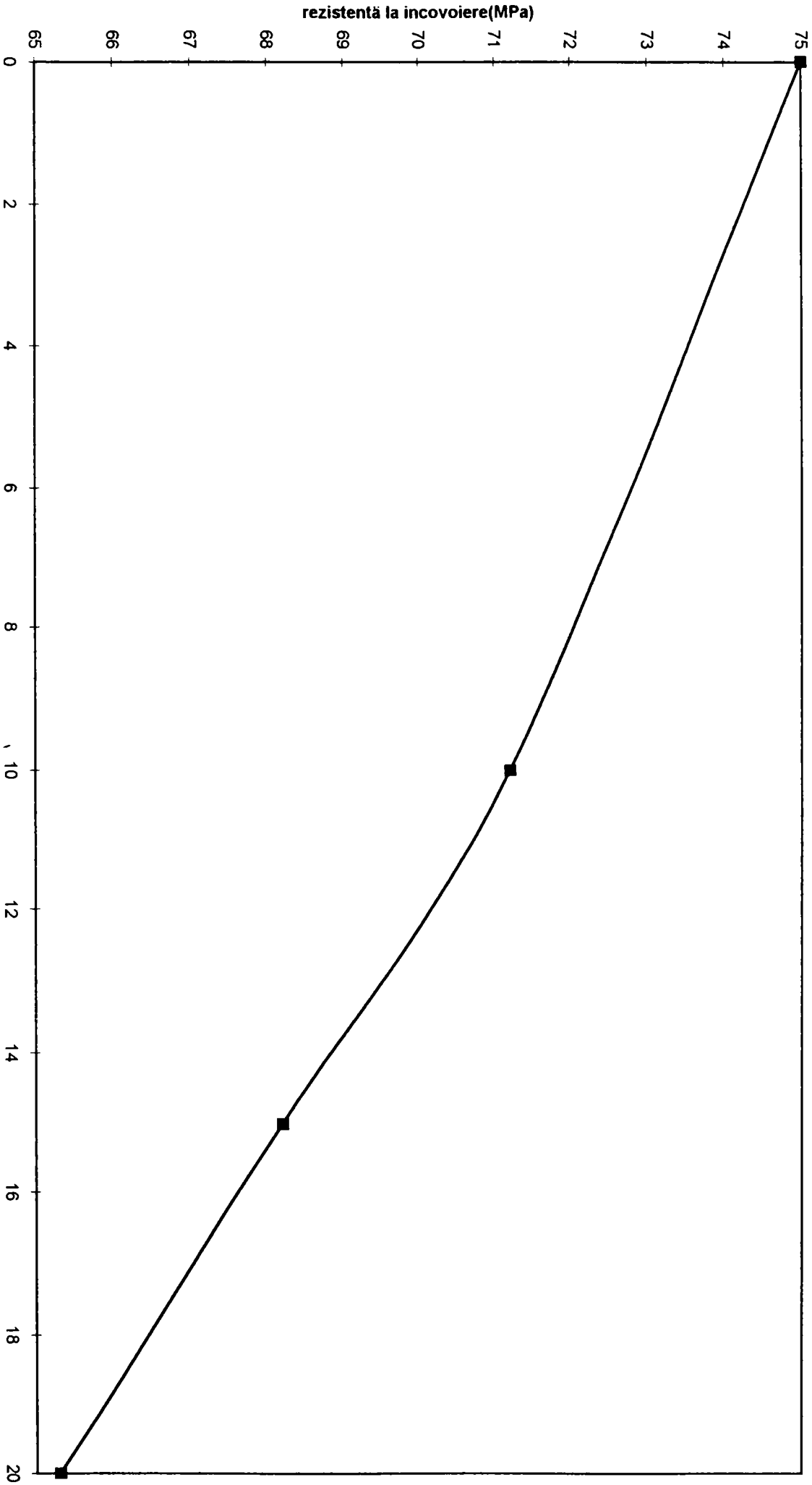


Figura 65

### Variația rezistenței la încovoiere la compundurile PS-Elastopan



Conținut Elastopan (%)  
Figura 66

### Variatia modului de elasticitate la încovoiere la compundurile PMMA-Elastopan

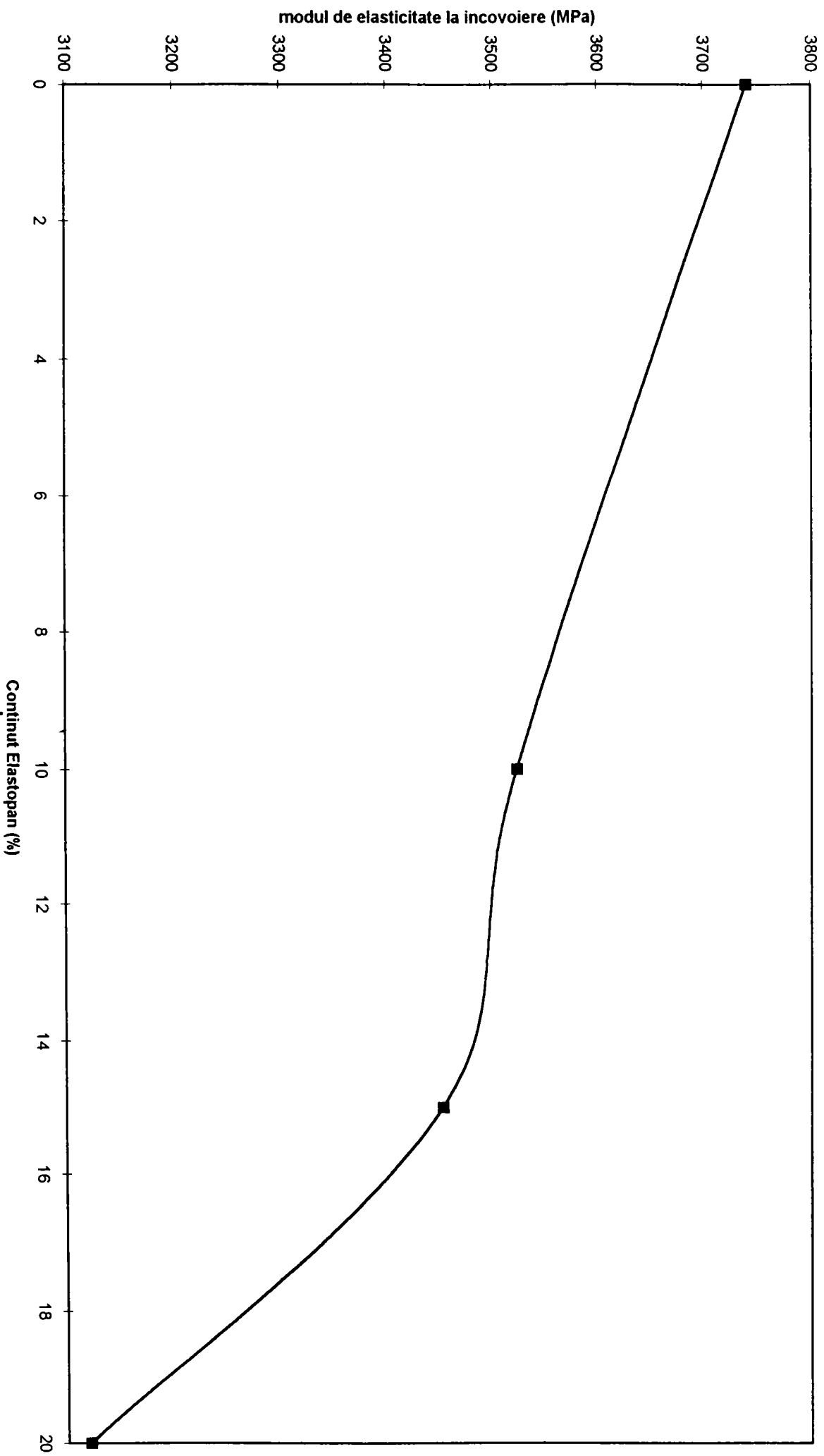


Figura 67

#### 8.4.4 Determinări de solicitare pulsatorie

Aceste determinări , permit o judecare cantitativă a pieselor din mase plastice sub influența unor sarcini pulsatorii. (224).

De aceea ,având în vedere importanța lor în practică pentru piesele ,care suferă astfel de solicitare , s-au ales compoundurile cele mai reprezentative pentru a se supune la această probă foarte solictantă.(225,226).

Astfel s-au selectat un număr de 5 compounduri conținând elastomeri poliuretatici microcelulari în proporție de 20 %,polimerii de bază aleși fiind cei casanți și duri pentru a se putea urmări mai bine efectul pe care-l induce elastomerul poliuretanic.

Aceste compounduri sunt :

1)PS 80 %+20 % Elastopan compound 16 din tabelul nr. 28

2) PMMA 80 % + 20 % Elastopan compound 23 „

3) PVC-dur 80 % + 20 % Elastopan compound 2 „

4) SAN 80 % + 20 % Elastopan compound 30 „

5) SMA 80 % + 20 % Elastopan compound 33 „

S-a lucrat pe un aparat de solicitare la încovoiere pulsatorie de tip DYNAMESS epruvetele fiind asemănătoare cu cele de la proba de alungire .

Rezultatele sunt prezentate în figurile 68-73 și tabelul 57.

Probele s-au supus unui număr de 31 de solicitări ciclice la o frecvență a aparatului de 1 Hz.

Pentru compoundul de PS-Elastopan s-a făcut și o determinare la 5 Hz. pentru 101 de cicluri.

Datele experimentale arată că toate compoundurile au rezistat la aceste solicitări ,în care forța a variat între 14,5 N (maxim) și 0,5 N (minim) .Incovoierea maximă realizată la aceste compounduri a fost diferită fiind dependentă de rezistența acestuia la solicitări.

Faptul că aceste compounduri au rezistat la acest număr de solicitări pulsatorii dificile se datorează situației că prin elasticizarea polimerilor casanți și duri folosiți cu ajutorul elastomerilor folosiți se realizează o relaxare mai mare decât în cazul polimerilor de bază.(227)

De asemenea prin introducerea acestei componente transformarea energiei mecanice în căldură este mai redusă , temperaturile care se realizează prin solicitare fiind mai mici.Acest lucru rezultă prin faptul că în cazul aplicării unei forțe asupra unui polimer casant ,acesta absoarbe în totalitate această căldură (228).

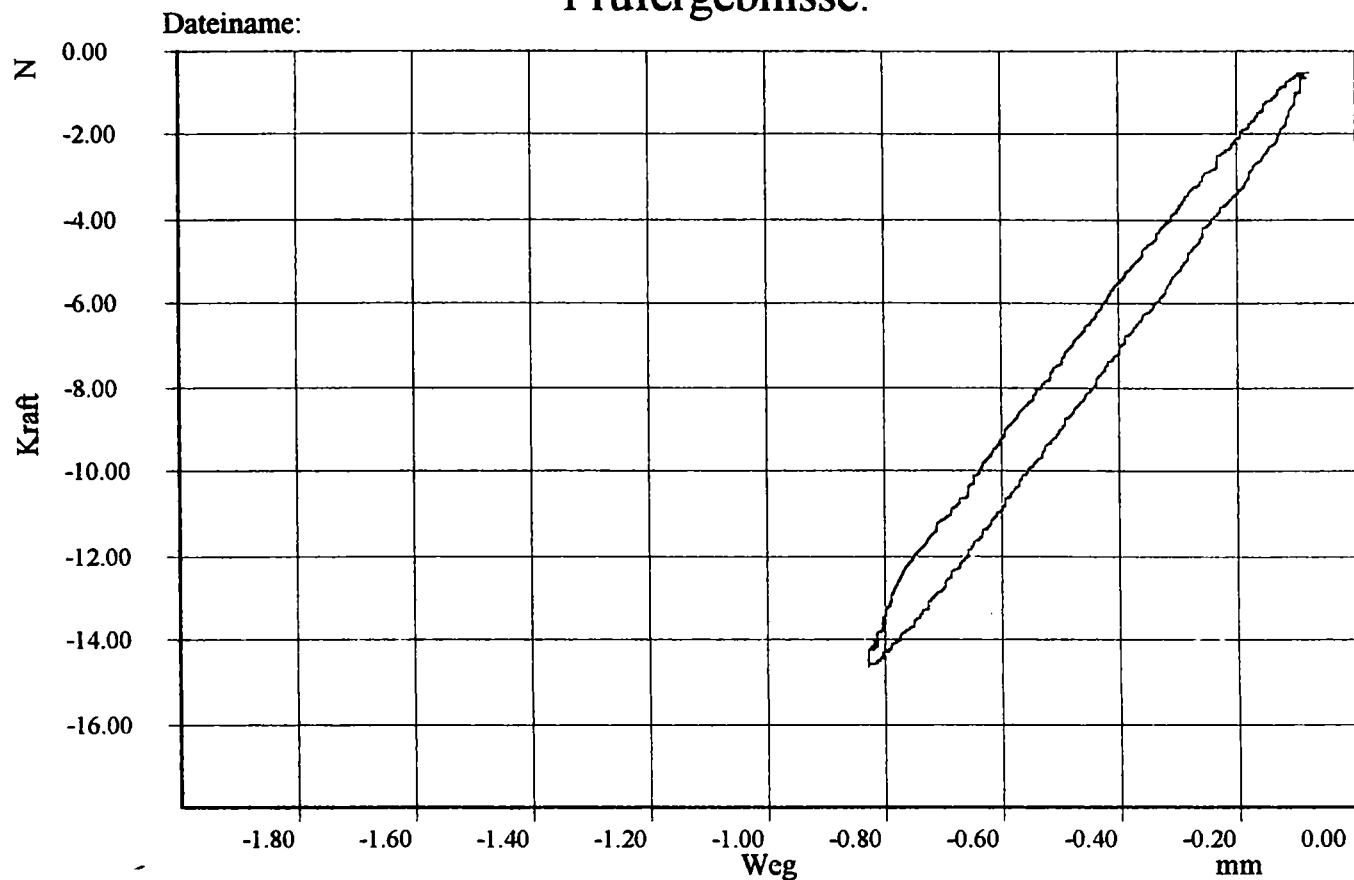
#### Tabelul nr.57

**Rezultatele determinărilor pulsatorii pentru compoundurile testate ( component elastomeric Elastopan 20 %),31 cicluri, 1 Hz**

Nr.	nr. din tabel 28	Polimer de bază	încovoierea la forța maximă (mm)	încovoierea la forța minimă (mm)	Drum parcurs (mm)
1.	16	PS	1,19	0,05	1,14
2.	23	PMMA	0,83	0,08	0,75
3.	33	SMA	3,10	1,5	1,6
4.	29	SAN	2,91	1,74	1,17
5.	2.	PVC-dur	1,84	0,48	1,36

Urmărind ultima coloană a tabelului ,se poate conchide că efectul cel mai puternic de flexibilizare îl are Elastopanul asupra PVC-dur.

## Prüfergebnisse:



### Versuchsdaten:

**Versuchsart** : Schwingversuch in Kraftregelung (Hysterese)  
**Probenbezeichnung** : Mat. 2; 1 Hz  
**Prüfer** : DynaMess  
**Datum/Zeit** : 29.04.1997 09.04 Uhr  
**Frequenz [Hz]** : 1.00

### Versuchsauswertung:

Meßpunkt:	Weg [mm]:	Kraft [N]:
Weg-Minimum	-0.83	-14.6
Weg-Maximum	-0.08	-0.5
Kraft-Minimum	-0.83	-14.6
Kraft-Maximum	-0.09	-0.5

**Anzahl der Lastw.** : 31  
**Versuchsende** : Lastwechselfvorgabe erreicht

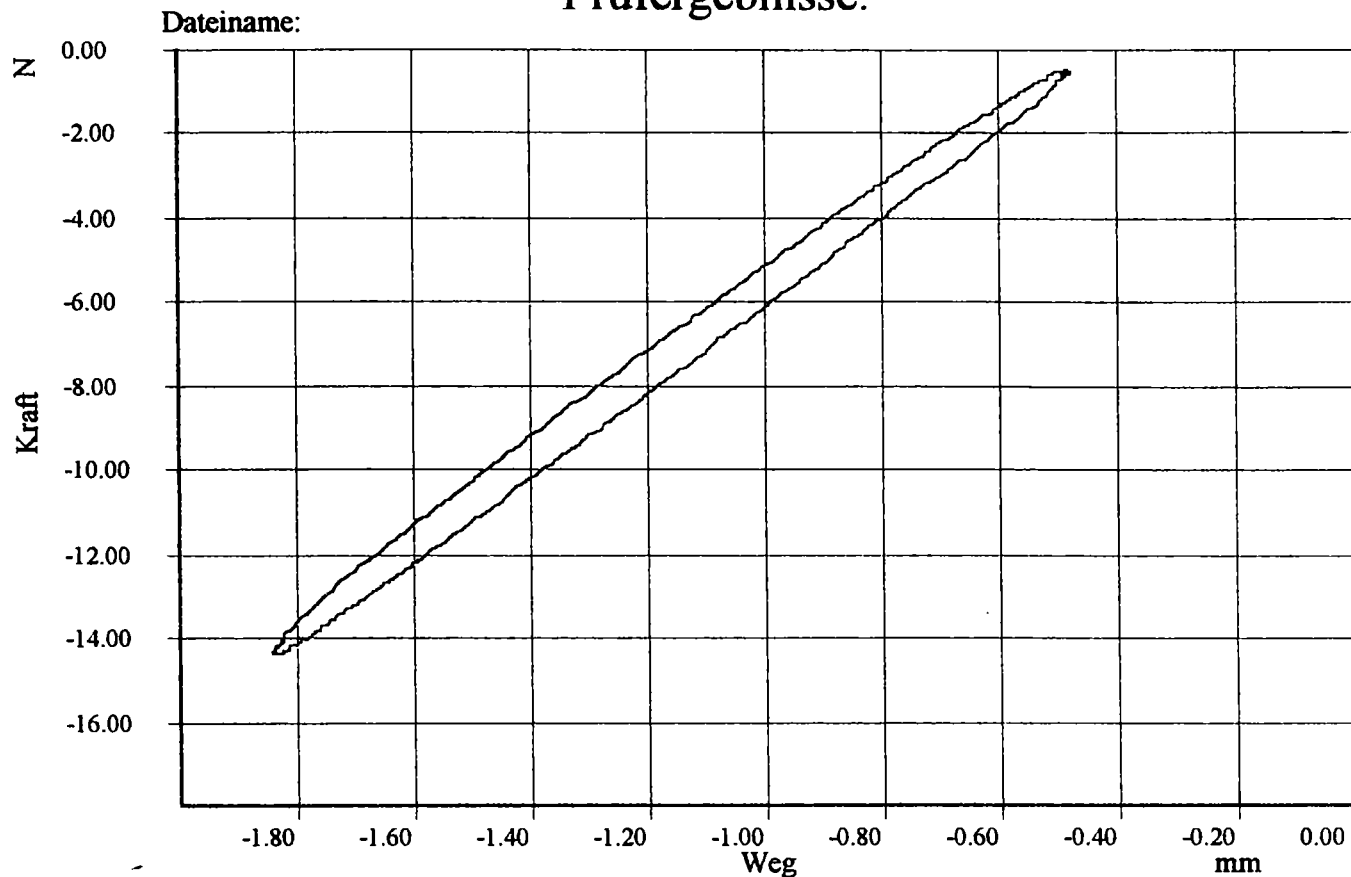
### Bemerkung:

Figura nr. 68 Diagrama de probă de încovoiere pulsatorie pentru compoundul PMMA-Elastopan (1Hz)

Geprüft auf DYNA-MESS Prüfmaschine / Nr. der aml. Abnahme:



## Prüfergebnisse:



### Versuchsdaten:

Versuchsart : Schwingversuch in Kraftregelung (Hysterese)  
 Probenbezeichnung : Mat. 3; 1 Hz  
 Prüfer : DynaMess  
 Datum/Zeit : 29.04.1997 09.25 Uhr  
 Frequenz [Hz] : 1.00

### Versuchsauswertung:

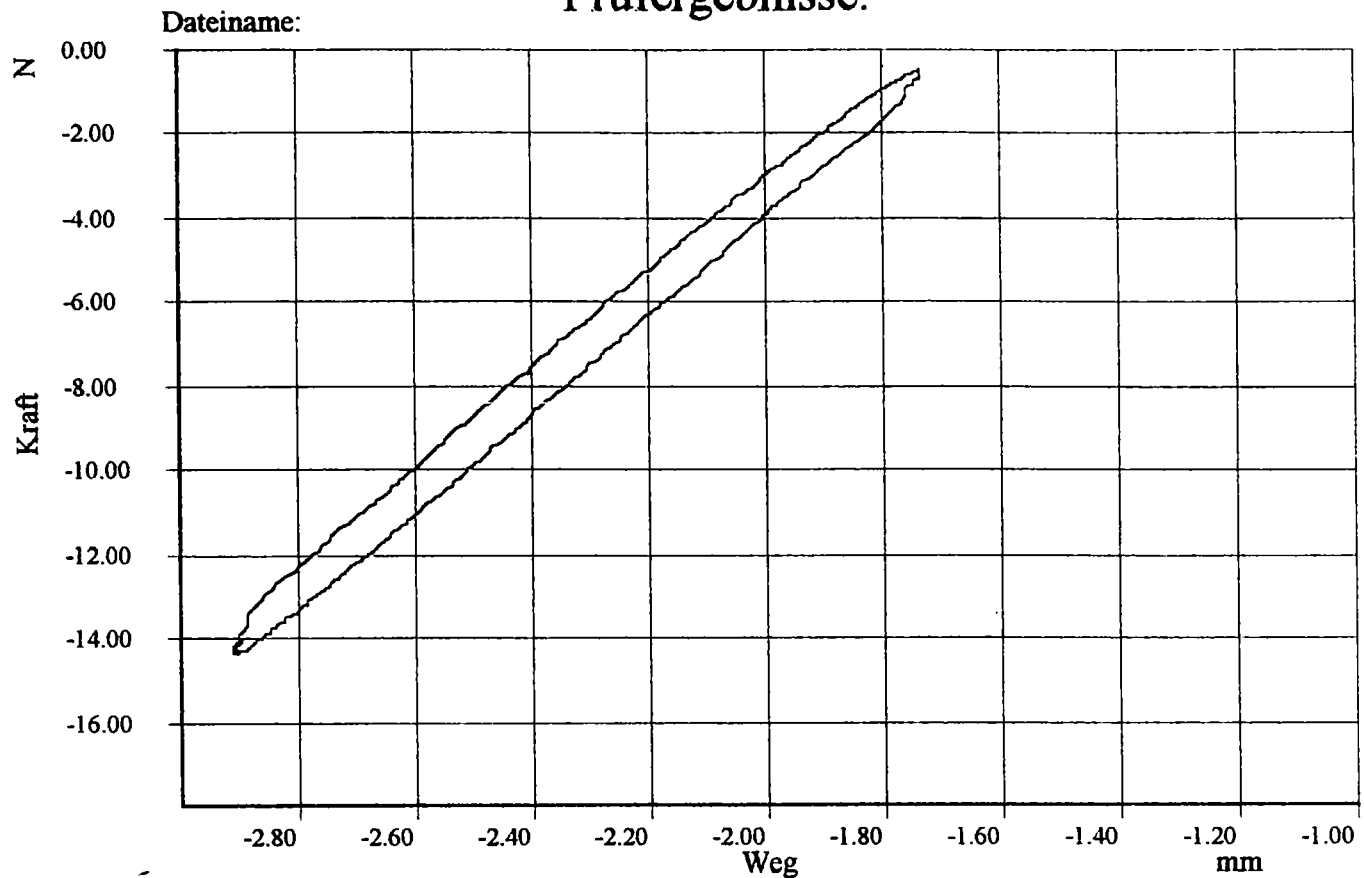
Meßpunkt:	Weg [mm]:	Kraft [N]:
Weg-Minimum	-1.84	-14.4
Weg-Maximum	-0.48	-0.5
Kraft-Minimum	-1.84	-14.4
Kraft-Maximum	-0.49	-0.5
Anzahl der Lastw.	: 31	
Versuchsende	: Lastwechselfvorgabe erreicht	

### Bemerkung:

Figura nr. 69 Diagrama de probă de încovoiere pulsatorie pentru compoundul PVC dur-Elastopan (1Hz)

Geprüft auf DYNA-MESS Prüfmaschine / Nr. der aml. Abnahme:

## Prüfergebnisse:



### Versuchsdaten:

Versuchsart : Schwingversuch in Kraftregelung (Hysterese)  
 Probenbezeichnung : Mat. 4; 1 Hz  
 Prüfer : DynaMess  
 Datum/Zeit : 29.04.1997 09.43 Uhr  
 Frequenz [Hz] : 1.00

### Versuchsauswertung:

Meßpunkt:	Weg [mm]:	Kraft [N]:
Weg-Minimum	-2.91	-14.4
Weg-Maximum	-1.74	-0.5
Kraft-Minimum	-2.90	-14.4
Kraft-Maximum	-1.74	-0.5
Anzahl der Lastw.	: 31	
Versuchsende	: Lastwechselforgabe erreicht	

### Bemerkung:

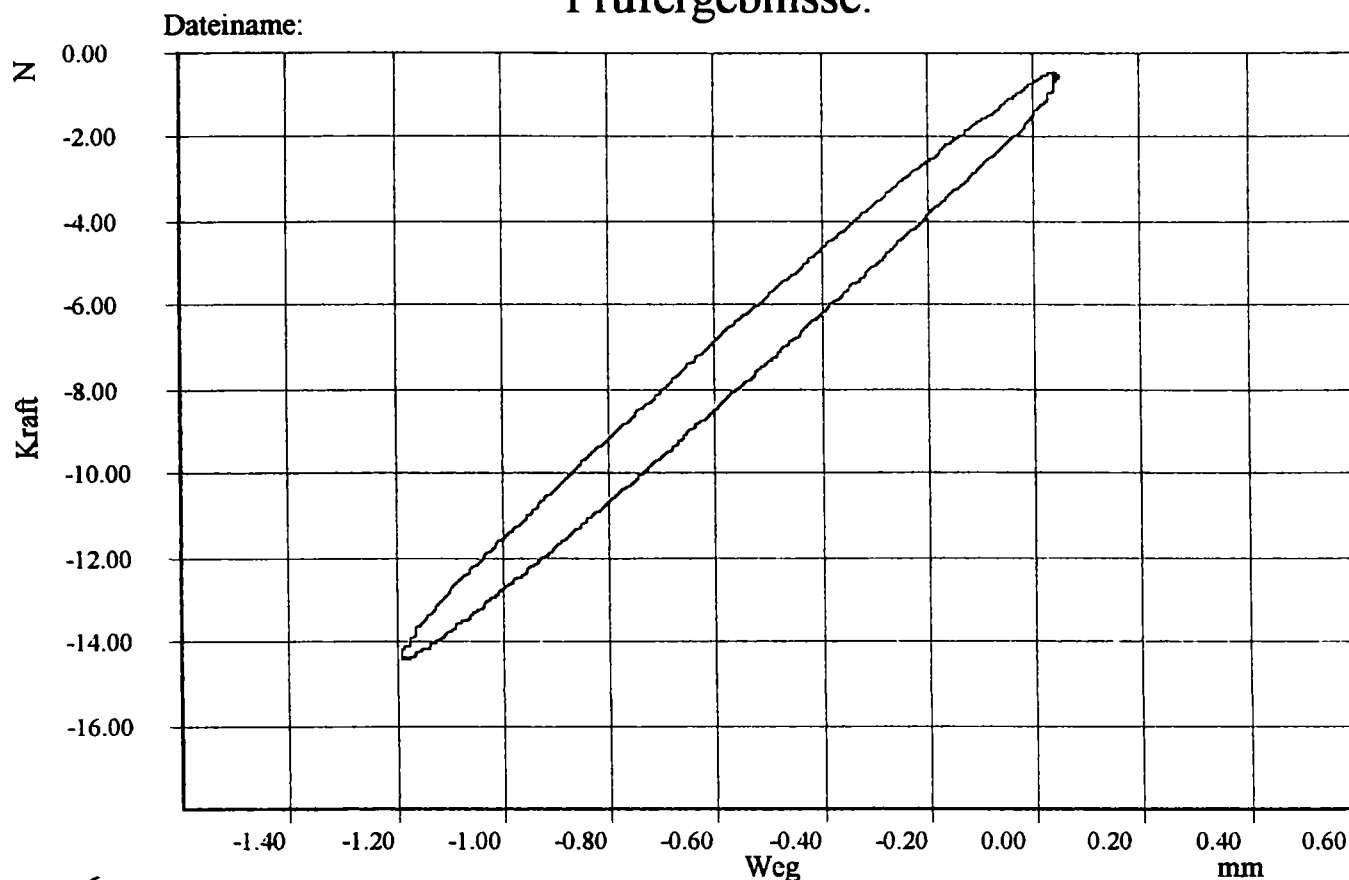
Figura nr. 70 Diagrama de probă de încovoiere pulsatorie pentru compoundul SAN-Elastopan (1Hz)

Gepüft auf DYNA-MESS Prüfmaschine / Nr. der aml. Abnahme:



PRÜFSYSTEME

## Prüfergebnisse:



## Versuchsdaten:

Versuchsart : Schwingversuch in Kraftregelung (Hysterese)  
 Probenbezeichnung : Mat. 1; 1 Hz  
 Prüfer : DynaMess  
 Datum/Zeit : 29.04.1997 08.31 Uhr  
 Frequenz [Hz] : 1.00

## Versuchsauswertung:

Meßpunkt:	Weg [mm]:	Kraft [N]:
Weg-Minimum	-1.19	-14.5
Weg-Maximum	0.05	-0.6
Kraft-Minimum	-1.19	-14.5
Kraft-Maximum	0.04	-0.5

Anzahl der Lastw. : 31  
 Versuchsende : Lastwechselfvorgabe erreicht

## Bemerkung:

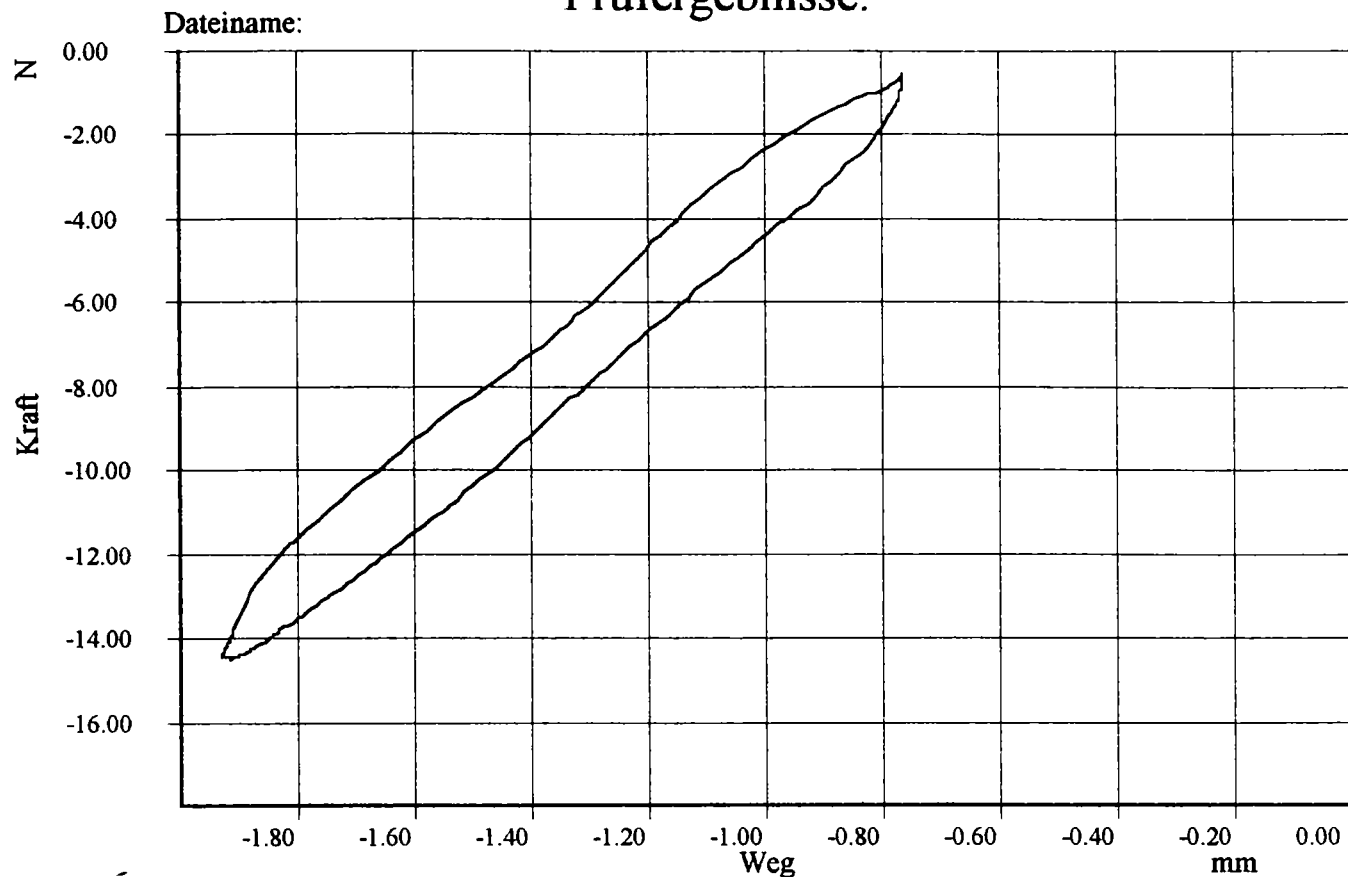
Figura nr. 71 Diagrama de probă de încovoiere pulsatorie pentru compoundul PS-Elastopan (1Hz)

Geprüft auf DYNA-MESS Prüfmaschine / Nr. der aml. Abnahme:



PRÜFSYSTEME

## Prüfergebnisse:



## Versuchsdaten:

Versuchsart : Schwingversuch in Kraftregelung (Hysterese)  
 Probenbezeichnung : Mat. 1; 5 Hz  
 Prüfer : DynaMess  
 Datum/Zeit : 29.04.1997 10.22 Uhr  
 Frequenz [Hz] : 5.00

## Versuchsauswertung:

Meßpunkt:	Weg [mm]:	Kraft [N]:
Weg-Minimum	-1.93	-14.5
Weg-Maximum	-0.76	-0.6
Kraft-Minimum	-1.92	-14.5
Kraft-Maximum	-0.77	-0.6

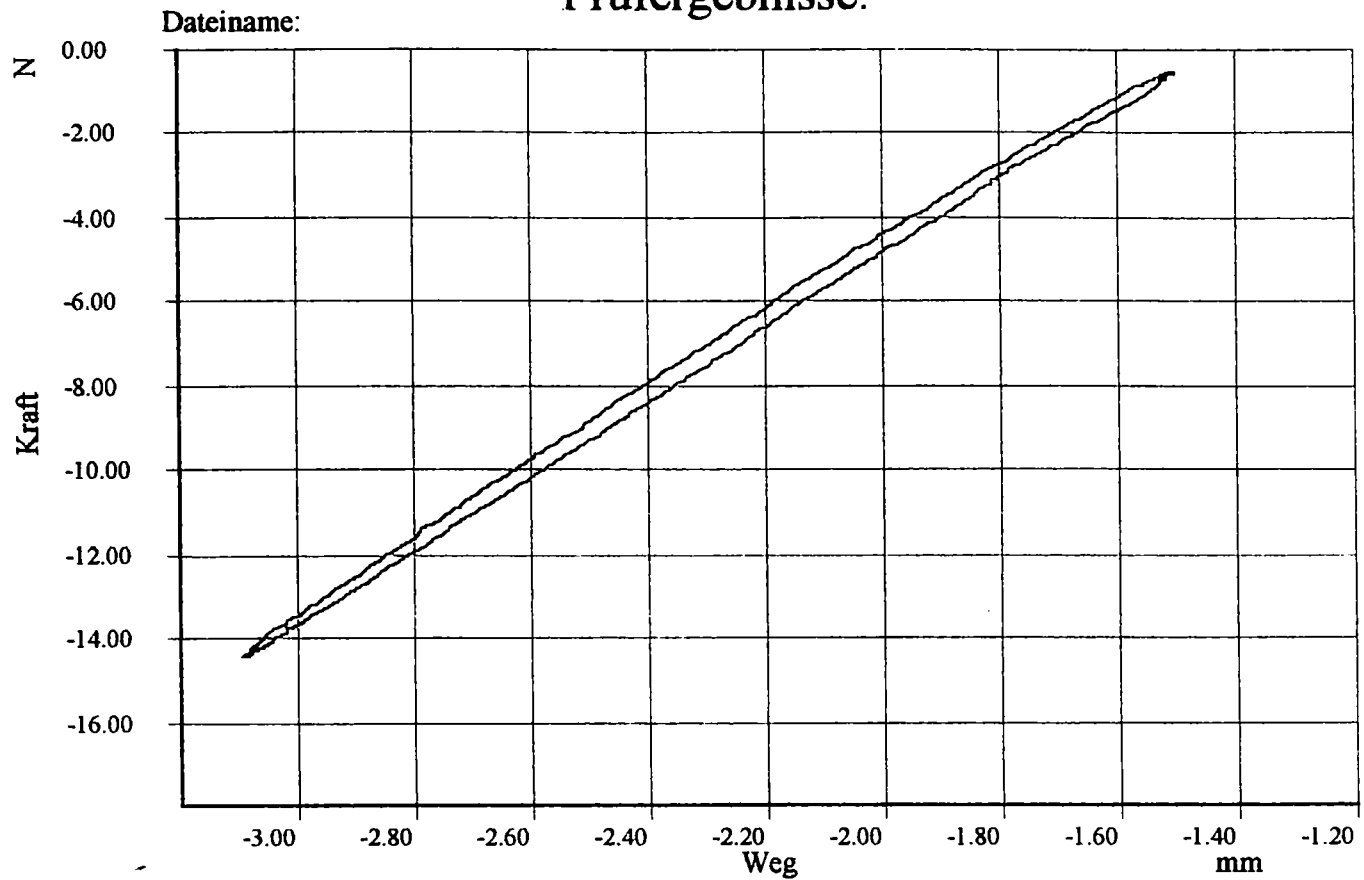
Anzahl der Lastw. : 101  
 Versuchsende : Lastwechselforgabe erreicht

## Bemerkung:

Figura nr. 72 Diagrama de probă de încovoiere pulsatorie pentru compoundul PS-Elastopan (5Hz)

Geprüft auf DYNA-MESS Prüfmaschine / Nr. der aml. Abnahme:

## Prüfergebnisse:



### Versuchsdaten:

Versuchsart : Schwingversuch in Kraftregelung (Hysterese)  
Probenbezeichnung : Mat. 5; 1 Hz  
Prüfer : DynaMess  
Datum/Zeit : 29.04.1997 10.00 Uhr  
Frequenz [Hz] : 1.00

### Versuchsauswertung:

Meßpunkt:	Weg [mm]:	Kraft [N]:
Weg-Minimum	-3.10	-14.5
Weg-Maximum	-1.50	-0.5
Kraft-Minimum	-3.09	-14.5
Kraft-Maximum	-1.50	-0.5

Anzahl der Lastw. : 31  
Versuchsende : Lastwechselfvorgabe erreicht

### Bemerkung:

Figura nr. 73 Diagrama de probă de încovoiere pulsatorie pentru compoundul SMA-Elastopan (1Hz)

Geprüft auf DYNA-MESS Prüfmaschine / Nr. der amtl. Abnahme:

### 8.4.5. Determinări de fluaj

Aceste determinări s-au efectuat pentru a se urmări comportarea în timp sub sarcină a compoundurilor realizate întrucât se cunoaște faptul că o sarcină constantă aplicată asupra unui obiect produce o deformare(229) și deci studierea deformării polimerilor sub sarcină este foarte importantă pentru practică. (230)

S-a urmărit modul în care elastomerul introdus în amestecul respectiv influențează proprietățile de fluaj ale polimerilor duri sau cașanți. (231).

S-au făcut probe de fluaj la încovoiere, cele de fluaj la alungire nefiind reprezentative la polimerii aceștia.(232)

În calitate de exemplu în figurile 74-78 și în tabelul 58 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru compoundurile PS-elastomer poliuretanic (raport 80 /20) comparativ cu PS ca atare ,determinările fiind executate pe un aparat de tip UTS -3

Probele s-au efectuat prin menținerea unei sarcinii de 10 N constantă pe epruvetele din aceste compounduri ,de dimensiunile de 80 mm\* 10 mm\* 4 mm (lungime\* lățime\* grosime), timp de 30 de minute.

Proba de PS ca atare nu a rezistat sarcinii decât 4,5 min. , din cauza cașantei.

**Tabelul nr. 58**

**Rezultatele comparative ale compoundurilor PS-elastomer poliuretanic în proba de fluaj la încovoiere**

Nr.	Componentă poliuretanică	Modul de elasticitate (MPa) la diverse intervale de timp ( minute)					Deformație finală (mm)
		inițial	3 min.	6 min.	12 min.	30 min.	
1.	Elastopal EN	3020	2968	2927	2882	2808	1,23
2.	Cellasto	2990	2938	2898	2834	2781	0,81
3.	Elastopal EM	2995	2971	2955	2936	2912	0,62
4.	Elastopan	2920	2807	2720	2625	2474	1,32

Toate celelalte probe s-au comportat corespunzător evoluția în timp a modulului de elasticitate putându-se urmări cu ajutorul tabelului nr.58. Totodată ,se poate urmări ușor influența structurii chimice a elastomerului asupra evoluției în timp a acestui parametru fizico-mecanic.

În deplină concordanță cu flexibilitatea proprie elastomerii poliuretatici reduc valoarea modulului de elasticitate astfel : Elastopal EM cu 2,78 % ,Cellasto cu 6,99 % ,Elastopal EN cu 7,02 % și Elastopan cu 15,2 %. Din această cauză deformația finală a probelor este de respectiv 0,62 ; 0,81 ; 1,23 și 1,32 mm.

Se poate ,în final,concluce că toți elastomerii poliuretatici testați au o acțiune favorabilă asupra comportării la fluaj a compoundurilor,pe bază de PS.

# REMAPLAN

Remaplan Anlagenebau GmbH  
 Siemensstraße 12  
 D 94405 Landau  
 H. Peter Naday  
 U T S Testsysteme GmbH  
 Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe 1.  
 Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung  
 Bemerkung.....: Probe

Vprüf: 12.000 N/s  
 n1 : 1  
 n2 : 1

Nr	Et 1 Mpa	$\sigma$ 1 Mpa	Et 3 Mpa	$\sigma$ 3 Mpa	Et 6 Mpa	$\sigma$ 6 Mpa	Et 12 Mpa	$\sigma$ 12 Mpa	Et 30 Mpa	$\sigma$ 30 Mpa	Fmax Mpa	h mm
1	3020	5,757	2968	5,759	2927	5,759	2882	5,759	2808	5,751	0,912	3,53

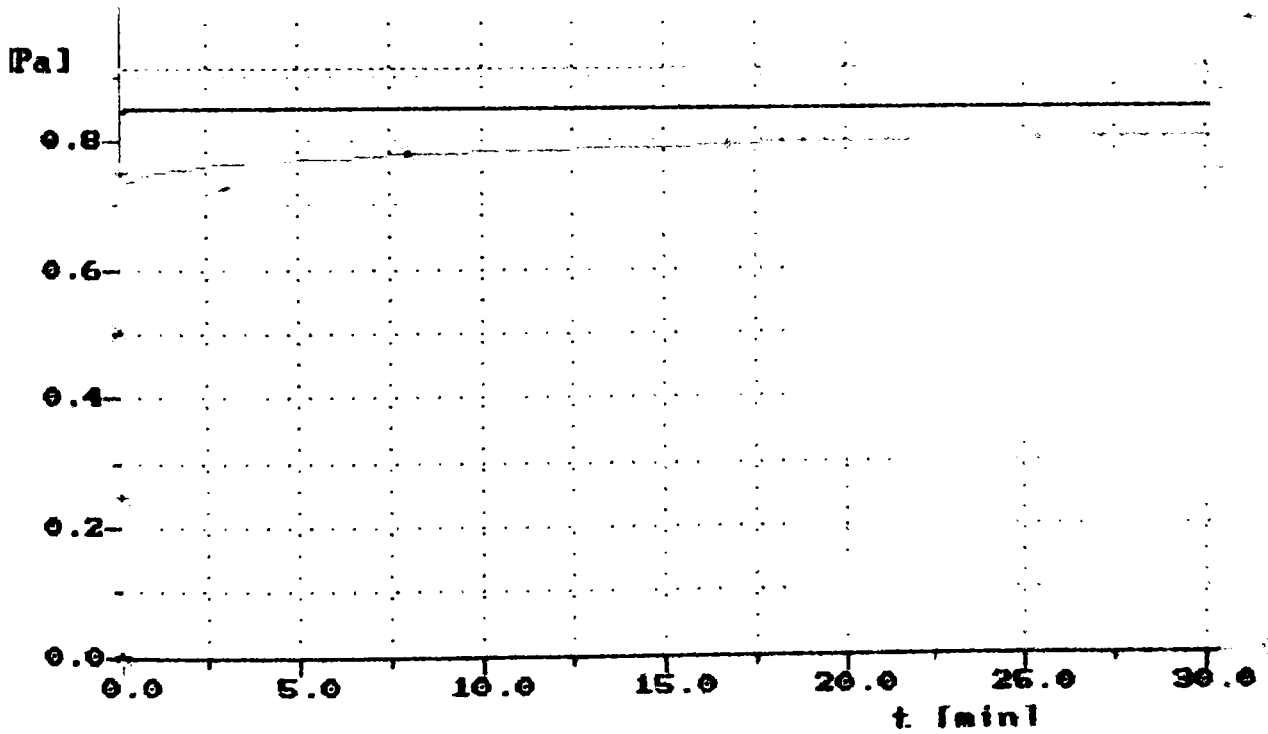


Figura nr. 74 Diagrama de fluaj la compoundul PS-Elastopal EN

# REMAPLAN

Remaplan Anlagebau GmbH  
 Siemensstraße 12  
 D 94405 Landau  
 H. Peter Naday  
 U T S Testsysteme GmbH  
 Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe 1.  
 Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung  
 Bemerkung.....: Probe

Vprüf: 12.000 N/s  
 n1 : 1  
 n2 : 1

Nr	Et 1 Mpa	$\sigma$ 1 Mpa	Et 3 Mpa	$\sigma$ 3 Mpa	Et 6 Mpa	$\sigma$ 6 Mpa	Et 12 Mpa	$\sigma$ 12 Mpa	Et 30 Mpa	$\sigma$ 30 Mpa	Fmax Mpa	h mm
1	3020	5,757	2968	5,759	2927	5,759	2882	5,759	2808	5,751	0,912	3,53

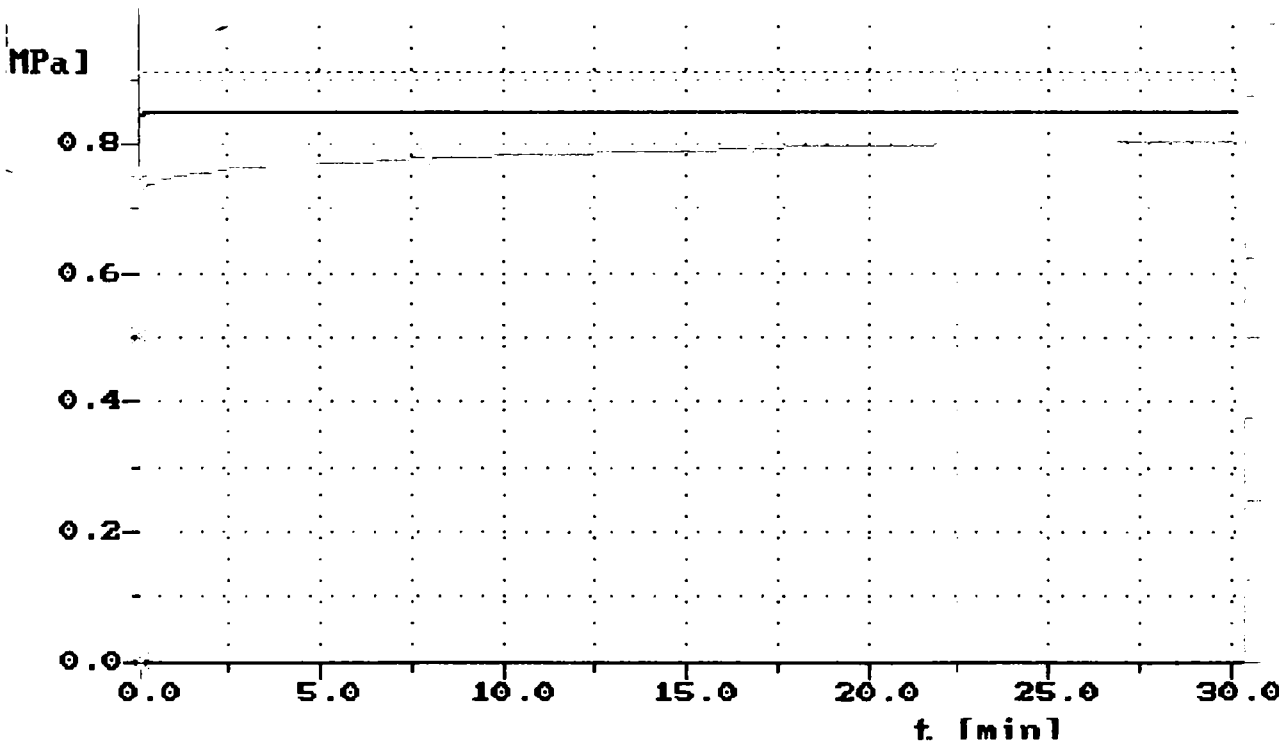


Figura nr. 74 Diagrama de fluaj la compoundul PS-Elastopal EN



# REMAPLAN

Remaplan Anlagebau GmbH

Siemensstraße 12

D 94405 Landau

H. Peter Naday

U T S Testsysteme GmbH

Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe

Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung

Bemerkung.....: Probe

Vprüf: 12.000 N/s

n1 : 1

n2 : 1

Nr	E11 Mpa	$\sigma$ 1 Mpa	E13 Mpa	$\sigma$ 3 Mpa	E16 Mpa	$\sigma$ 6 Mpa	E12 Mpa	$\sigma$ 12 Mpa	E130 Mpa	$\sigma$ 30 Mpa	Fmax Mpa	h mm
2	2990	5,478	2938	5,477	2898	5,479	2834	5,477	2781	5,473	0,908	3,65

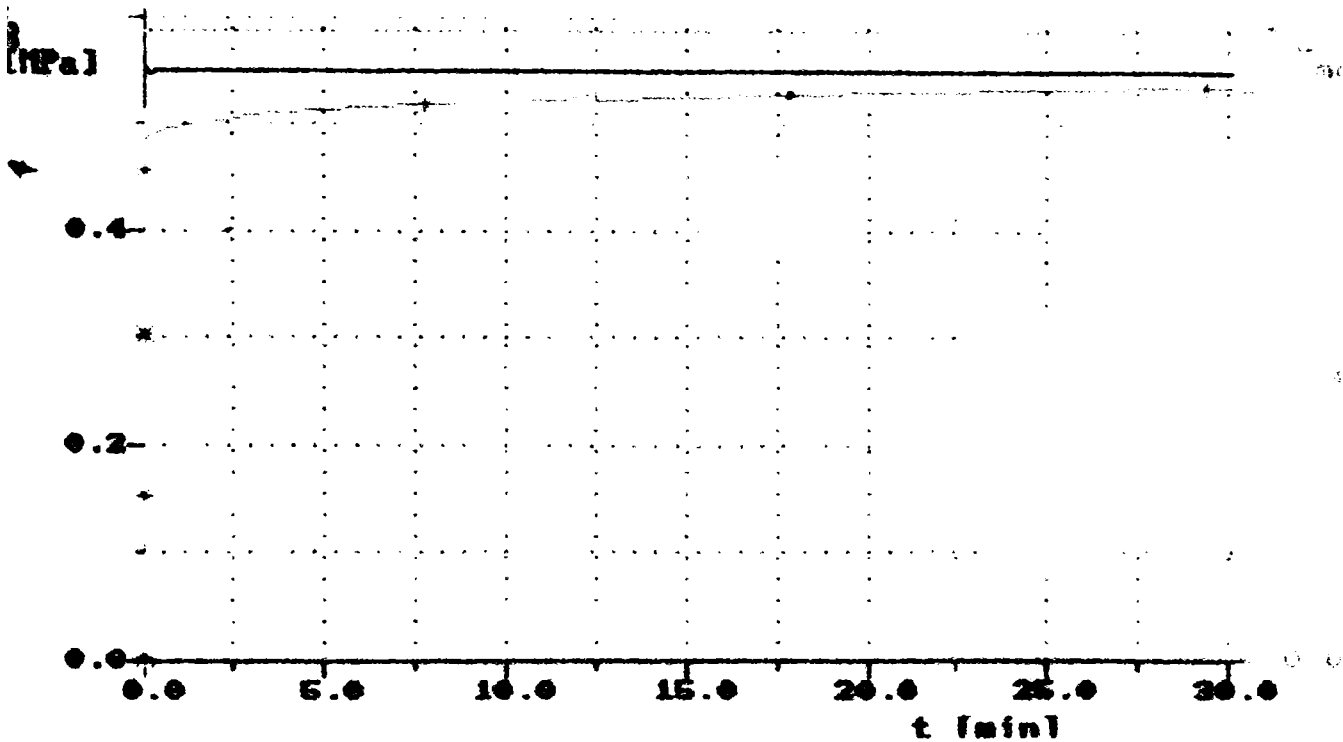


Figura nr. 75 Diagrama de fluaj la compoundul PS-Cellasto

# R E M A P L A N

Remaplan Anlagebau GmbH  
 Siemensstraße 12  
 D 94405 Landau  
 H. Peter Naday  
 U T S Testsysteme GmbH  
 Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe  
 Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung  
 Bemerkung.....: Probe

Vprüf: 12.000 N/s

n1 : 1

n2 : 1

Nr	Et 1 Mpa	$\sigma$ 1 Mpa	Et 3 Mpa	$\sigma$ 3 Mpa	Et 6 Mpa	$\sigma$ 6 Mpa	Et 12 Mpa	$\sigma$ 12 Mpa	Et 30 Mpa	$\sigma$ 30 Mpa	Fmax Mpa	h mm
5	3360	6,134	3283	6,134	—	—	—	—	—	—	1,450	3,83

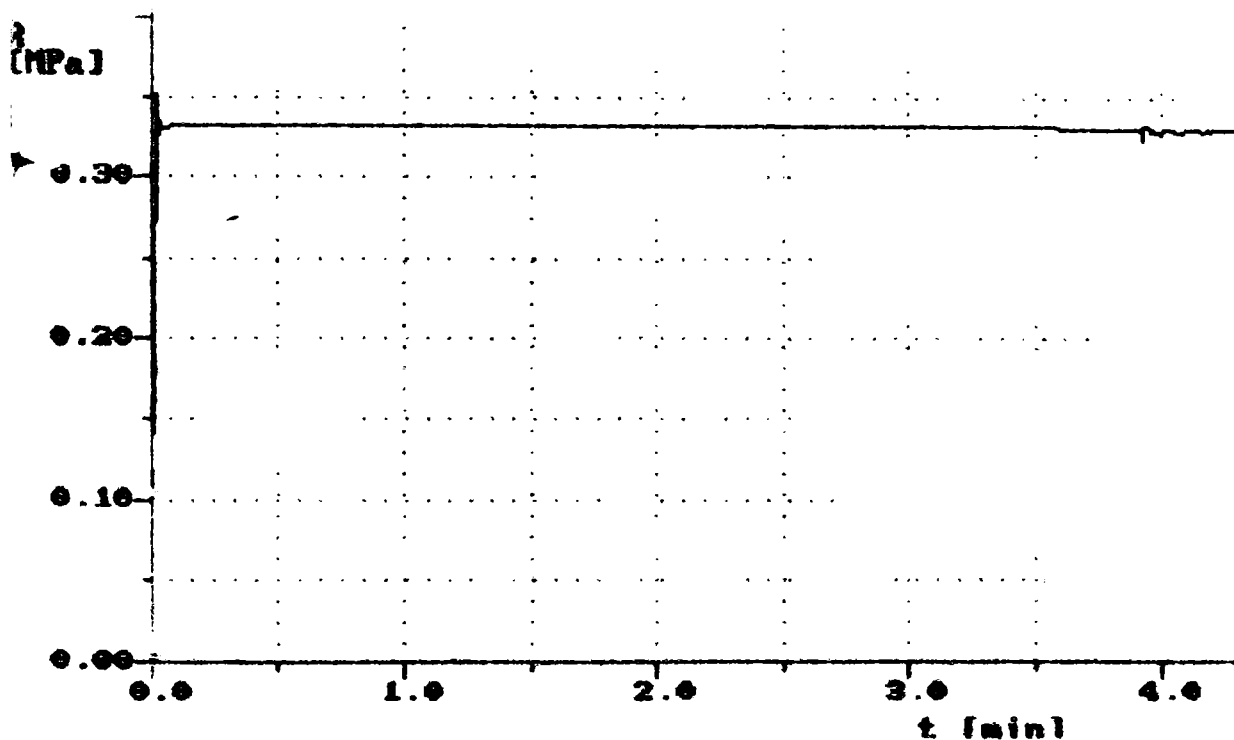


Figura nr 76 Diagrama de fluaj la compoundul PS-Elastopal EM

# REMAPLAN

Remaplan Anlagebau GmbH  
 Siemensstraße 12  
 D 94405 Landau  
 H. Peter Naday  
 U T S Testsysteme GmbH  
 Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe  
 Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung  
 Bemerkung.....: Probe

Vprüf: 12.000      N/s  
 n1    : 1  
 n2    : 1

Nr	Et 1 Mpa	$\sigma$ 1 Mpa	Et 3 Mpa	$\sigma$ 3 Mpa	Et 6 Mpa	$\sigma$ 6 Mpa	Et 12 Mpa	$\sigma$ 12 Mpa	Et 30 Mpa	$\sigma$ 30 Mpa	Fmax Mpa	h mm
3	2995	5,356	2971	5,356	2955	5,357	2936	5,357	2912	5,349	0,910	3,76

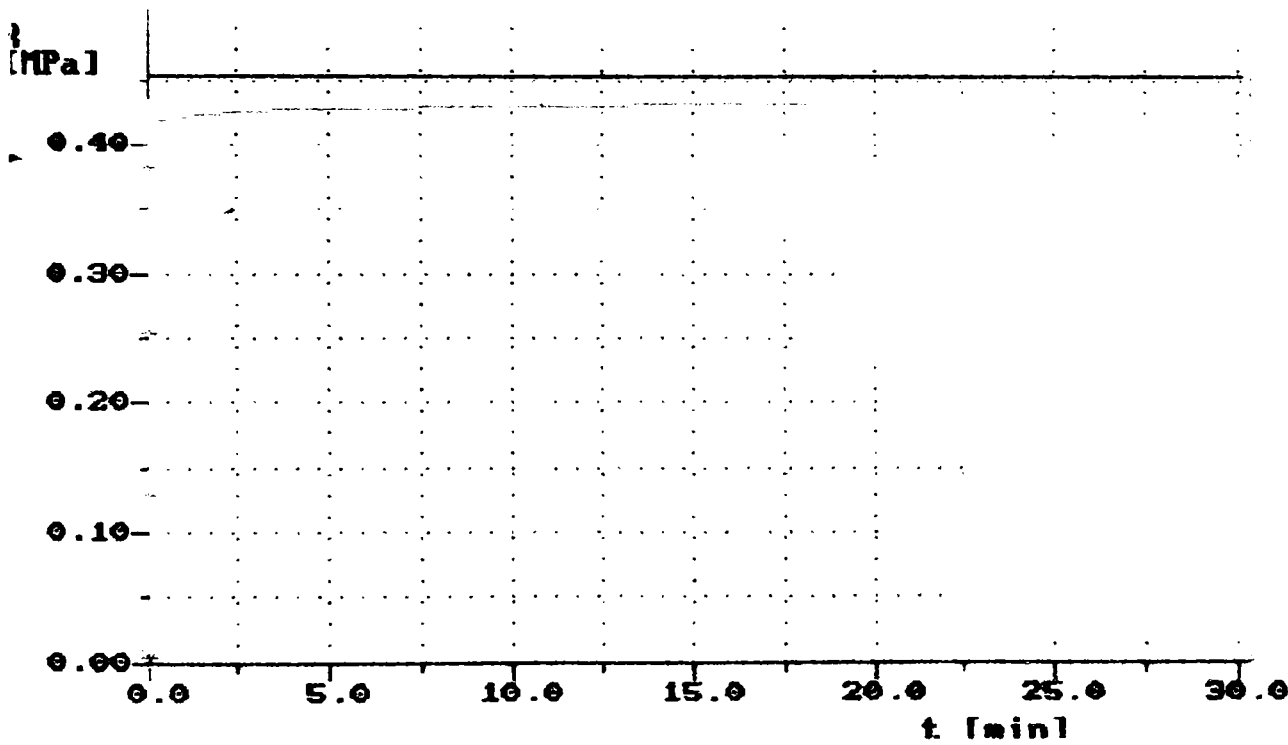


Figura nr. 77 Diagrama de fluaj la compoundul PS-Elastopan

# R E M A P L A N

Remaplan Anlagebau GmbH  
 Siemensstraße 12  
 D 94405 Landau  
 H. Peter Naday  
 U T S Testsysteme GmbH  
 Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe  
 Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung  
 Bemerkung.....: Probe

Vprüf: 12.000      N/s

n1 : 1

n2 : 1

Nr	Et 1 Mpa	$\sigma$ 1 Mpa	Et 3 Mpa	$\sigma$ 3 Mpa	Et 6 Mpa	$\sigma$ 6 Mpa	Et 12 Mpa	$\sigma$ 12 Mpa	Et 30 Mpa	$\sigma$ 30 Mpa	Fmax Mpa	h mm
4	2920	5,134	2807	5,135	2720	5,134	2625	5,135	2474	5,130	0,906	3,64

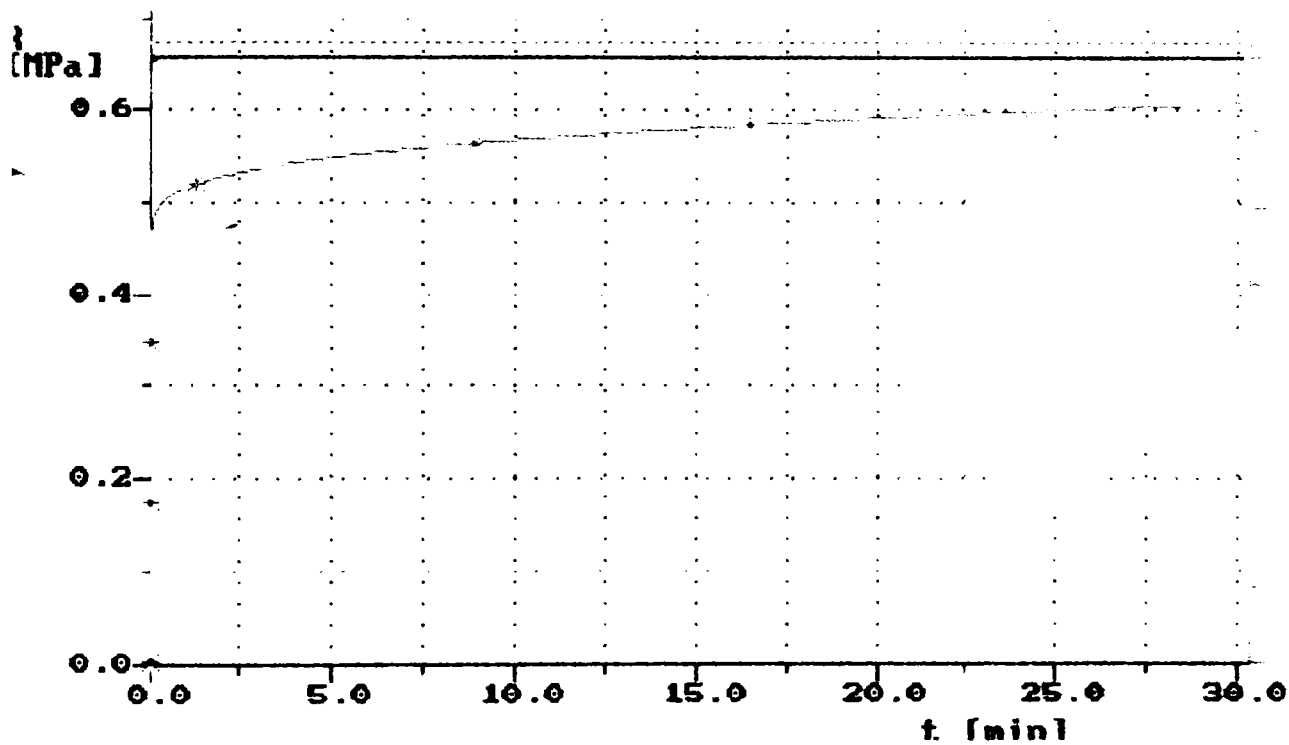


Figura nr. 78 Diagrama de fluaj la PS

#### 8.4.6. Determinări de rezistență la șoc

Dintre principalele avantaje aduse de elastomerii poliuretatici în compounduri este creșterea rezistenței la șoc.

Rezistența la șoc a polimerilor este capacitatea lor de a rezista la aplicarea unei sarcini bruște sub forma unei lovituri ( 233).

S-a lucrat pe un aparat de tip FRANK 53301 .

Metoda de lucru folosită a fost după Charpy descrisă în DIN -EN-ISO 179 . Caracteristicile au fost următoarele :

- 1) temperatura de lucru 23 °C
- 2) valoarea pendulului de șoc 4 J.
- 3) viteza de lovire 2,93 m/s.
- 4) direcția de aplicare a șocului -perpendicular pe epruvetă
- 5) dimensiunile epruvetei au fost de 80\*10\*4 mm ( lungime\*lățime\*grosime)

Probele efectuate au fost realizate doar pentru compoundurile care conțin polimeri termoplastici duri, cașanți.

Pentru compoundurile ,care au drept component de bază un polimer moale nu au fost făcute aceste determinări deoarece se cunoaște că acești polimeri au o rezistență bună la șoc de tipul elastomerilor ( PVC-plastifiat, CPE , SIS, SBS ).(234)

Rezultatele sunt arătate în tabelul nr.59.

Din tabel se observă faptul că la toate compoundurile testate s-a obținut o îmbunătățire a acestei proprietăți ,prin introducerea unei componente elastomerice. Acest lucru confirmă tendințele existente în cercetările privind îmbunătățirea rezistenței la șoc a polimerilor prin introducerea de structuri flexibile atât în timpul polimerizării cât și prin compoundare a lor . ( 235-236).

Pentru PVC-dur ,PS și PMMA se redau și graficele de variație a acestei proprietăți în funcție de cantitatea de elastomer poliuretanice utilizat. ( figurile 79-81)

Graficul de variație a rezistenței la șoc a compoundurilor PVC-dur -Elastopan prezintă o curbă deosebit de interesantă. După ce are loc o creștere a rezistenței la șoc între 0 și 20 % Elastopan, se produce o scădere relativ bruscă între 20 și 40 % Elastopan. Acest lucru se explică prin faptul că la un conținut de 40 % Elastopan compoundul câștigă proprietăți de PVC-semidur, care are o rezistență la șoc mai redusă decât cel dur.

Curba PS-Elastopan precum și cea corespunzătoare PMMA-Elastopan arată o creștere a rezistenței la șoc cu creșterea conținutului de elastomer în compound, creștere mai accentuată între 15 și 20 %.

Tabelul nr. 59

## Rezistența la șoc a compoundurilor realizate

Nr.	Polimer de bază	Utilaj de comp.	Elastomer poliuretanic utilizat la compoundare		Rezistența la șoc KJ/m <sup>2</sup>		Modul de comp. a epruvetei cu sau fără rup.
			%	tip	Polimer de bază	compound at	
1.	PVC dur	Extr. dublu	40	Elastopan	32,4	33,1	f. rupere
2.	"	"	20	"	"	38,2	"
3.	"	"	15	"	"	36,1	"
4.	"	"	10	"	"	35,4	"
5.	PS	malaxor	20	"	9	17,5	cu rupere
6.	"	Extr. dublu	"	"	"	16,4	"
7.	"	"	15	"	"	12,6	"
8.	"	"	10	"	"	11,9	"
9.	"	"	20	Cellasto	"	14,4	"
10.	"	"	"	Elastopal EM	"	15,1	"
11.	"	"	"	" EN	"	14,1	"
12.	PMMA	Extr. simp.	"	Elastopan	20	29,1	"
13.	"	Extr. dublu	"	"	"	29,9	"
14.	"	"	15	"	"	24,2	"
15.	"	"	10	"	"	22,8	"
16.	"	"	20	Cellasto	"	30,4	"
17.	"	"	"	Elastopal EM	"	28,7	"
18.	"	"	"	" EN	"	27,6	"
19.	SAN	"	"	Elastopan	25	38,7	"
20.	"	malaxor	"	"	"	41,2	"
21.	MBS	Extr. dublu	"	"	26,4	31,4	f. rupere
22.	"	malaxor	"	"	"	32,6	"
23.	SMA	Extr. dublu	"	"	30	38,4	cu rupere
24.	"	malaxor	"	"	"	41,5	"
25.	PC	Extr. dublu	"	Cellasto	28,1	36,6	f. rupere
26.	HDPE	"	"	Elastopan	29,6	34,5	"
27.	PP	"	"	"	36,4	48,4	cu rupere
28.	PET	"	"	Cellasto	18,4	32,4	"
29.	"	"	"	"	"	31,6	"
30.	PA 6.6	"	"	"	32,6	41,9	f. rupere
31.	"	"	"	"	"	39,6	"

Variatia rezistentei la soc la compundurile PVC-dur-Elastopan

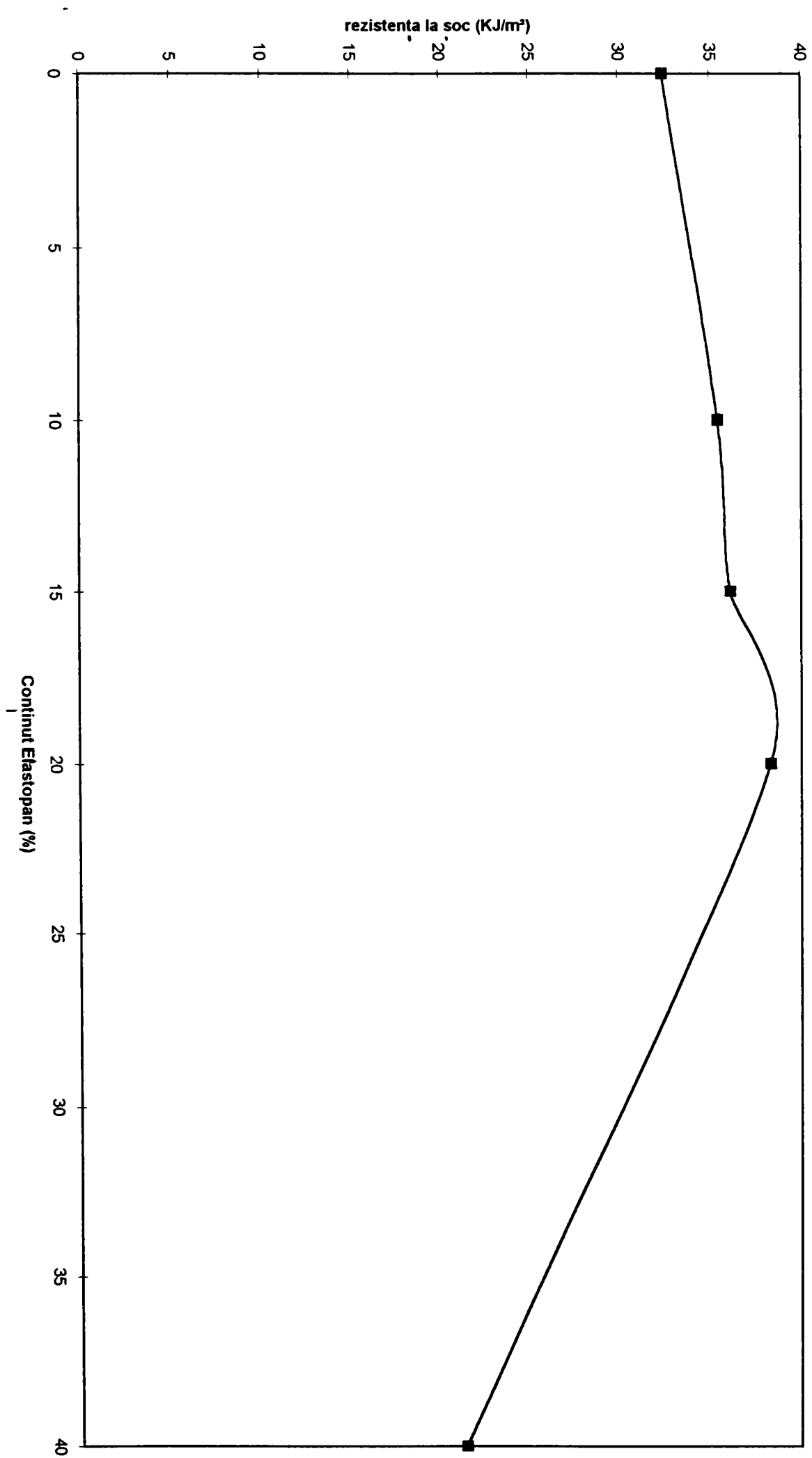


Figura 79

Variatia rezistentei la soc la compundurile PMMA-Elastopan

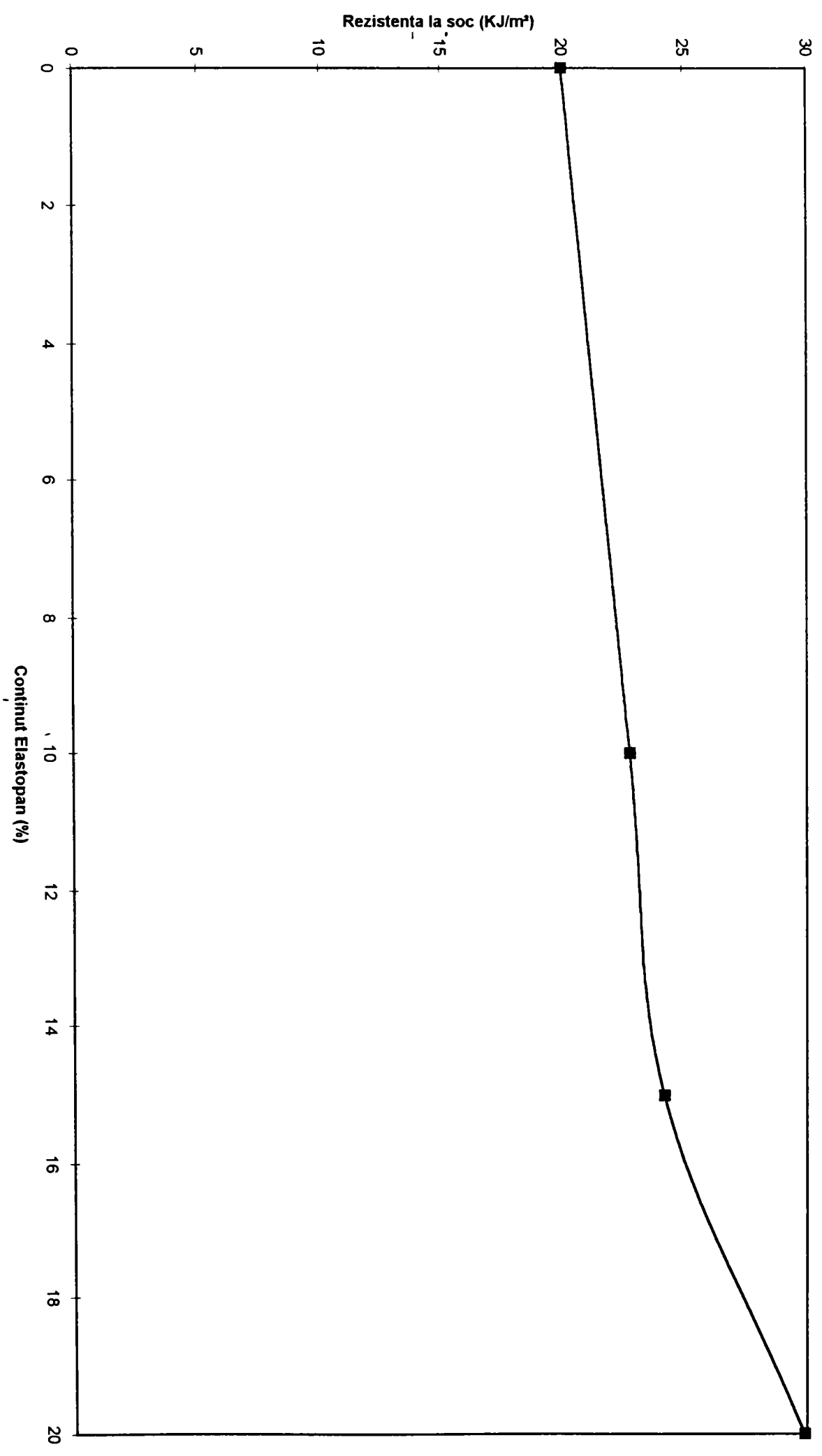


Figura 80



Variatia rezistentei la soc la compundurile PS-Elastopan

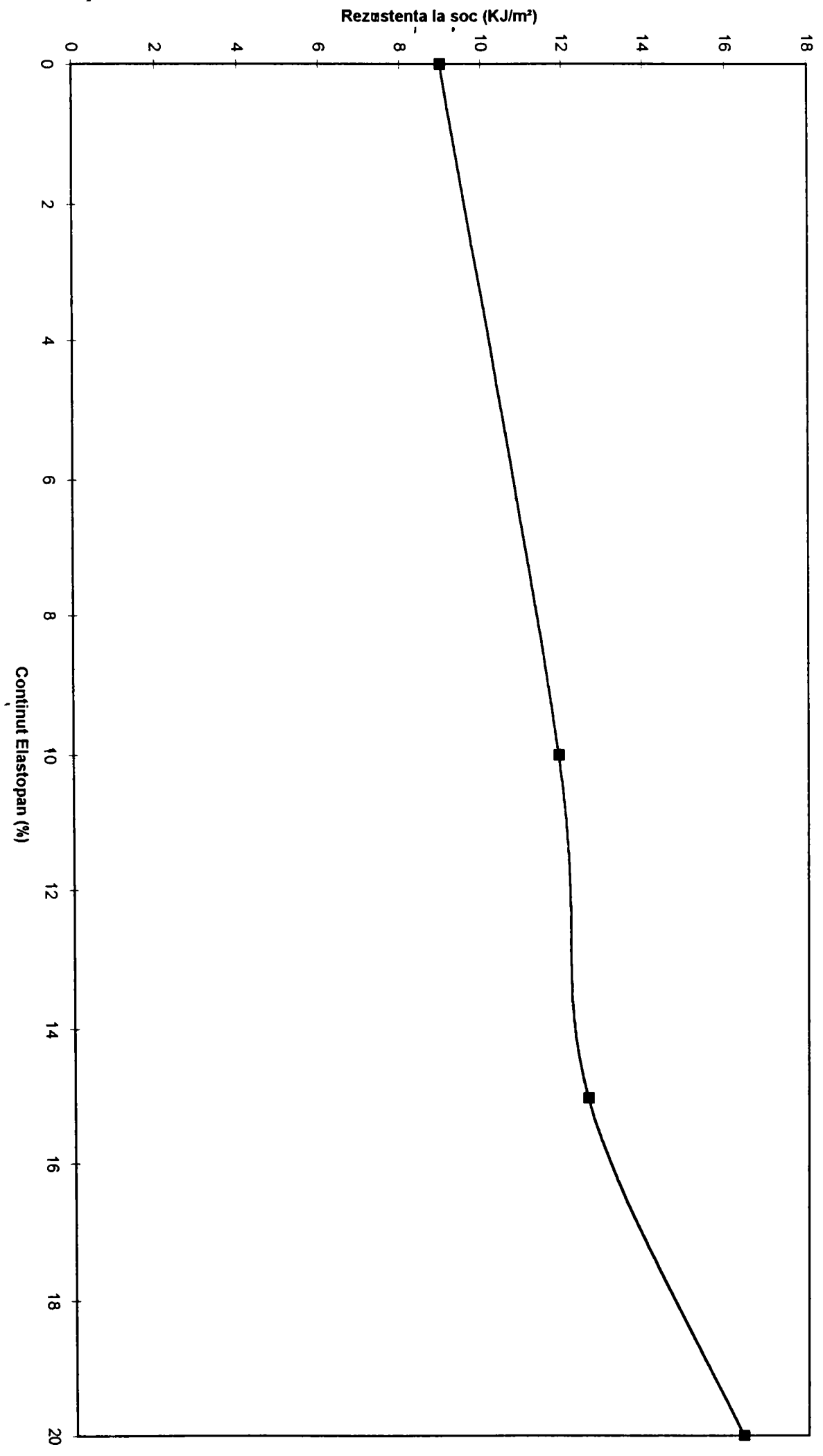


Figura 81

#### **8.4.7. Determinări de duritate**

Aceste determinări sunt utilizate în practică pentru a avea o imagine rapidă asupra unor proprietăți fizico-mecanice ale polimerilor sau aliajelor de polimeri.(237,238).

Prin determinările realizate s-a urmărit efectul pe care-l cauzează introducerea unui component elastomeric în aceste aliaje de polimeri.

Determinările s-au realizat cu ajutorul unor durometre Shore (atât scala de mărimi A cât și scala D).

Pentru compoundurile dure s-a utilizat scala D de determinare ,iar pentru cele moi scala A

Rezultatele sunt prezentate în tabelul nr. 60 pentru compoundurile dure și tabelul 61 pentru cele moi.

Referitor la compoundurile dure se constată ,după cum era de așteptat pentru toate cazurile o scădere a durității ,care este cu atât mai accentuată ,cu cât cantitatea de elastomer ,este mai mare și cu cât prin structura sa ,elastomerul este mai flexibil .Totodată ,datele experimentale arată că și utilajul folosit la compoundare poate afecta ușor valorile durității .

Tabelul nr. 60

## Duritățile compoundingurilor dure ( Shore D)

Nr.	Polimer de bază	Utilaj de comp.	Elastomer poliuretanic		Valoarea durității °Sh -D	
			%	tip	polimer de bază	compound
1.	PVC dur	Extr.2 melci	40	Elastolan	78	45
2.	„	„	20	„	„	72
3.	„	„	15	„	„	74
4.	„	„	10	„	„	76
5.	PS	malaxor	20	„	84	76
6.	„	Extr. 2 melci	„	„	„	77
7.	„	„	15	„	„	78
8.	„	„	10	„	„	79
9.	„	„	20	Cellasto	„	77
10.	„	„	„	Elastopal EM	„	76
11.	„	„	„	„ EN	„	78
12.	PMMA	Extr. cu 1 melc	„	Elastopan	81	76
13.	„	Extr. 2 melci	„	„	„	75
14.	„	„	15	„	„	77
15.	„	„	10	„	„	78
16.	„	„	20	Cellasto	„	74
17.	„	„	„	Elastopal EM	„	75
18.	„	„	„	„ EN	„	77
19.	SAN	„	„	Elastopan	78	74
20.	„	malaxor	„	„	„	73
21.	MBS	Extr. 2 melci	„	„	76	72
22.	„	malaxor	„	„	„	71
23.	SMA	Extr. 2 melci	„	„	80	74
24.	„	malaxor	„	„	„	73
25.	PC	extr. 2 melci	„	Cellasto	84	76
26.	HDPE	„	„	Elastopan	64	55
27.	PP	„	„	„	73	66
28.	PET	„	„	Cellasto	81	76
29.	„	„	„	„	„	77
30.	PA6.6	„	„	„	78	72
31.	„	„	„	„	„	72

Tabelul nr.61

## Duritățile compoundurilor elastice ( duritate Shore A)

Nr.	Polimer de bază	Utilaj de compoundare	Elastomer poliuretanic		Valoarea durității °Sh-A	
			%	tip	polimer de bază	compound
1.	PVC semidur	extruder 2 melci	20	Elastopan	98	75
2.	„	valț	„	„	„	74
3.	PVC plastifiat	extruder 2 melci	30	„	50	77
4.	„	„	25	„	„	74
5.	„	„	20	„	„	71
6.	„	valț	„	„	„	71
7.	„	„	„	Cellasto	„	73
8.	„	„	„	Elastopal EM	„	71
9.	„	„	„	„ EN	„	74
10.	„	„	„	Bayflex	„	70
11.	PVC -dur	extruder 2 melci	40	Elastopan	-	88
12.	SBS	„	20	„	68	72
13.	SIS	„	„	„	72	74
14.	CPE	„	„	„	70	73

Compoundul de 60 % PVC -dur și 40 % Elastopan poziția 11 a fost introdus în tabel deoarece el devine așa de plastifiat că poate fi măsurat și cu durometru Shore de tip A.

În cazul compoundurilor moi ( v. tabelul nr. 61 și figura 82 ) situația este oarecum inversă. Adăugarea de elastomeri poliuretatici duce la o mărire a durității, deoarece acești elastomeri pierzându-și structura microcelulară prin vâlțuire ,sunt mai duri decât polimerii cu care se compundează .

Variația durității Shore A la compoundingurile PVC plastifiat-Elastopan

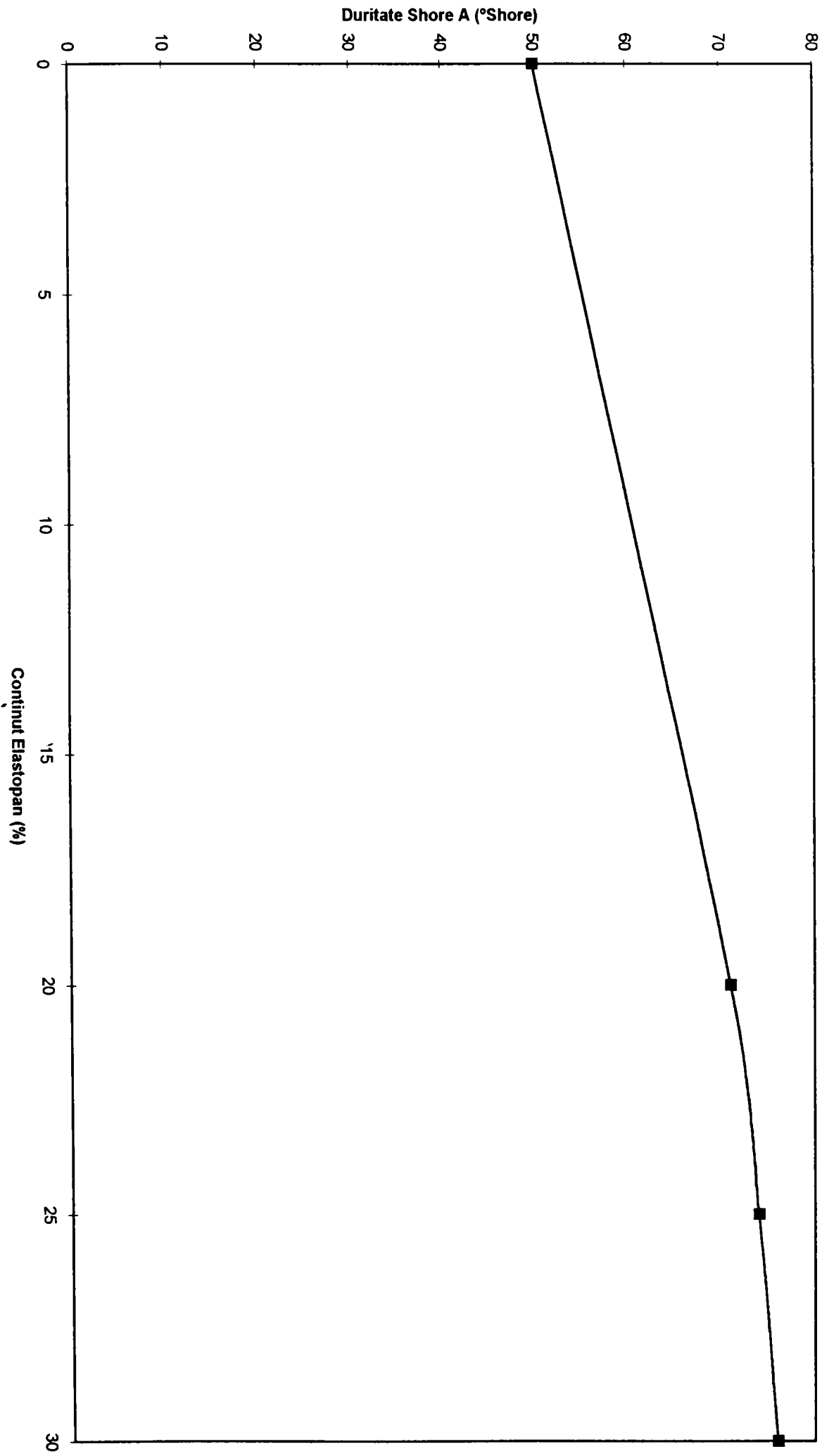


Figura nr 82

### 8.4.8 Concluzii

Proprietățile mecanice ale polimerilor și aliajelor de polimeri decid de cele mai multe ori utilizarea acestora în practică și tendința pe plan mondial este de a se obține aliaje (compounduri) cu proprietăți mecanice cât mai corespunzătoare.

Din determinările mecanice efectuate se pot trage o serie de concluzii și anume :

1) Proba de tracțiune indică faptul că în cazul polimerilor duri PVC-dur, PS, PMMA etc. prin compoundare are loc o scădere a rezistenței la rupere, dar nu deosebit de mare, care să periclitazeze utilizarea lor în practică.

Are loc în același timp o creștere a alungirii la rupere convenabilă pentru unele utilizări. Modulul de elasticitate la alungire, o măsură a gradului de elasticitate al materialului scade, compoundurile devenind mai elastice, mai puțin casante.

2) Compoundurile PVC plastifiat cu elastomeri poliuretatici prezintă o creștere a rezistenței la rupere. Această creștere este datorată faptului că poliuretanii elastomerici, deveniți compacți, prin operațiile de compoundare, imprimă acestor compounduri valori mai ridicate decât cele ale PVC-ului plastifiat, un polimer puțin rezistent la tracțiune.

3) Probele de încovoiere indică o elasticizare a compoundurilor realizate, care se manifestă prin scăderea modulului de elasticitate la încovoiere. Acest lucru are loc concomitent cu o scădere a rezistenței la încovoiere, care însă nu scade deosebit, pentru a permite utilizarea lor în practică.

4) Probele la flexiuni repetate arată că prin elasticizarea polimerilor duri (PVC-dur, PS, PMMA etc.) ca urmare a compoundării are loc o îmbunătățire a acestor proprietăți.

5) O oglindire fidelă a elasticizării compoundurilor realizate prin modificarea polimerilor casanți cu elastomeri o prezintă probele de fluaj executate. Dacă prin elasticizarea polimerilor acestora s-a produs o scădere a rezistenței la încovoiere, în același timp a avut loc o creștere a capacității lor de a rezista la acțiunea unei sarcini de durată. Scăderea proprietăților în timp la acestea este un lucru, care se realizează la toate aliajele sau la toți polimerii supuși acestor probe. (239) Ea este cunoscută în practică și cunoașterea exactă a ei este foarte importantă în activitatea de proiectare a produselor din polimeri.

6) Exemplificarea cea mai elocventă a modificării proprietăților polimerilor casanți prin introducerea acestor elastomeri poliuretatici o constituie probele de rezistență la șoc. Rezultatele obținute arată clar faptul că toate compoundurile studiate prezintă valori ale rezistenței la șoc majorate.

7) O elasticizare a compoundurilor se constată și prin probele de duritate ce indică o scădere a valorii durității polimerilor duri, lucru care depinde de cantitatea de elastomer utilizată. Scăderea realizată de 10-15 %, nu periclitază utilizarea compoundurilor.

8) La compoundurile PVC-plastifiat -elastomer poliuretanic se observă în schimb o creștere a durității ,deoarece poliuretanii elastomeri ,deveniți compacți , sunt mai duri decât PVC-ul plastifiat . Acest lucru se observă și prin creșterea rezistenței la rupere a acestor compounduri.

9) Pe ansamblul proprietăților mecanice ,prin compoundare se introduc proprietăți mecanice superioare (rezistență la șoc ,alungire la rupere, rezistență la fluaj,flexiuni repetate etc.) care compensează de fapt descreșterile la unele proprietăți cum ar fi rezistența la rupere încovoioere,sau duritate. Modificarea proprietăților în urma compoundării este condiționată atât de cantitatea de elastomer poliuretanic (crescând cu creșterea cantității ) cât și de structura lui chimică.

10) Efectul utilajului de compoundare în realizarea elasticizării materialelor permite următoarele comparații :

extruder 2 melci > extruder 1 melc

malaxor > extruder 2 melci

valț > extruder 2 melci

## **CAPITOLUL IX**

### **DETERMINĂRI MORFOLOGICE**



## 9. Determinări de morfologie

### 9.1. Scopul determinărilor

Aceste determinări au avut drept scop demonstrarea omogenității compoundingurilor realizate. După cum s-a arătat în tabelul nr. 29 una din metodele de determinare a omogenității compoundingurilor o prezintă metoda de cercetare efectuată la microscopul electronic cu baleaj. (240).

Au fost selectate un număr de 4 compoundinguri pentru exemplificare :

- 1) PVC-dur 80 % + 20 % Elastopan
- 2) PVC-plastifiat 70 % + 30 % Elastopan
- 3 ) PS 80 % + 20 % Elastopan
- 4) PMMA 80 % + 20 % Elastopan

Aceste compoundinguri au fost obținute în malaxor timp de amestecare 10 minute, iar apoi s-au presat plăcuțe subțiri de următoarele grosimi:

- 1) 103 m $\mu$
- 2) 82 m $\mu$
- 3) 65 m $\mu$
- 4) 74 m $\mu$

Fotografiile realizate experimental sunt prezentate în figurile nr.83-86.Ele au fost obținute cu un aparat de tip ZEISS cu o mărire de 2-5.000 ori și cu o acoperire a ecranului de fotografiat de 1024\*1024 puncte.:

Se poate observa că particolele de elastomer poliuretanic sunt dispersate în matricea de polimer la toate compoundingurile( sub formă de sfere elastice ). La compoundingurile din PVC-dur și plastifiat cu poliuretan se observă o dispersare mai bună a acestor particole ,decât la compoundingurile din PS și PMMA ,acest lucru datorându-se unei compatibilități mai mari dintre PVC- dur sau plastifiat cu poliuretanul,spre deosebire de polimetacrilat de metil și polistiren .

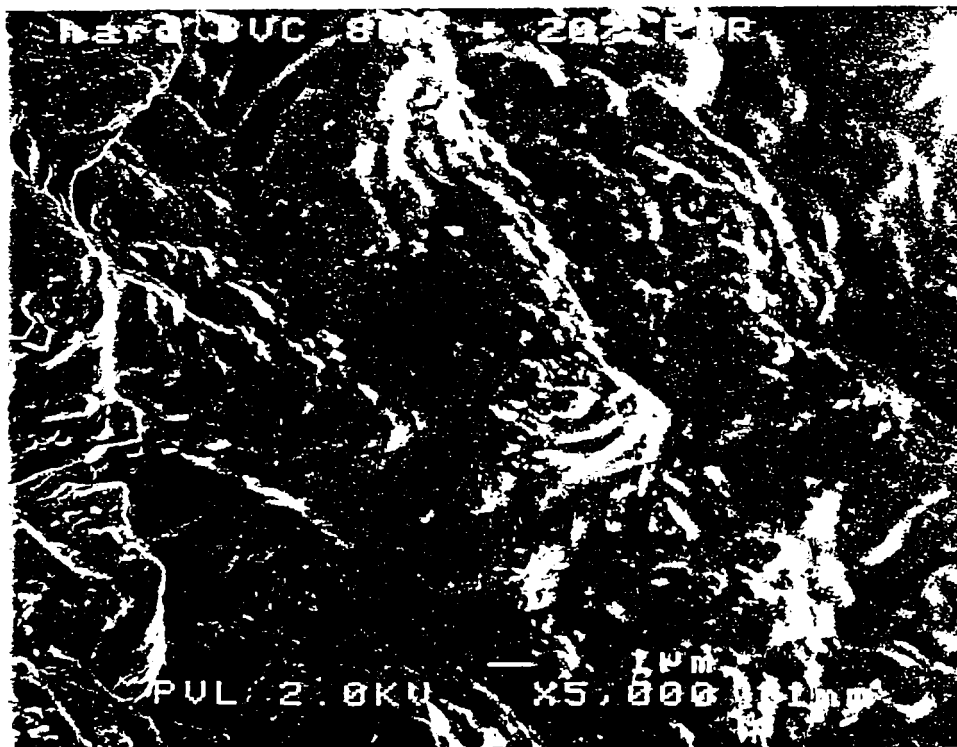
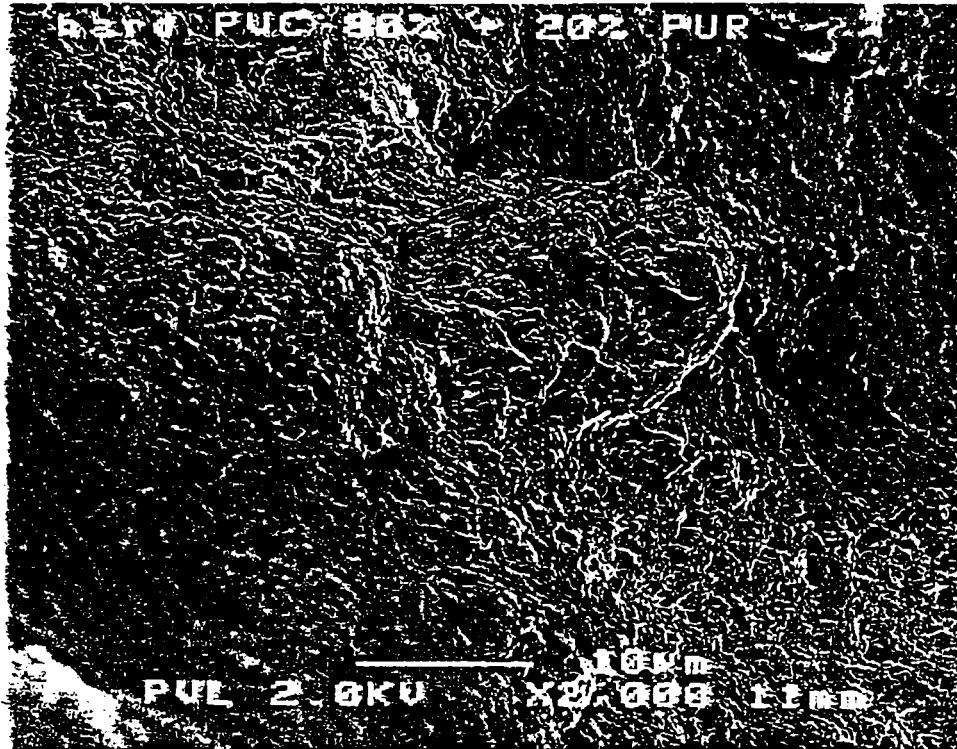


Figure 1. SEM micrographs illustrating the cross-sectional morphology of polymer blend; hard PVC 80% + PUR elastomer 20%.

Figura nr 83 Fotografie SEM pentru compoundul PVC dur 80 % + Elastopan 20 %

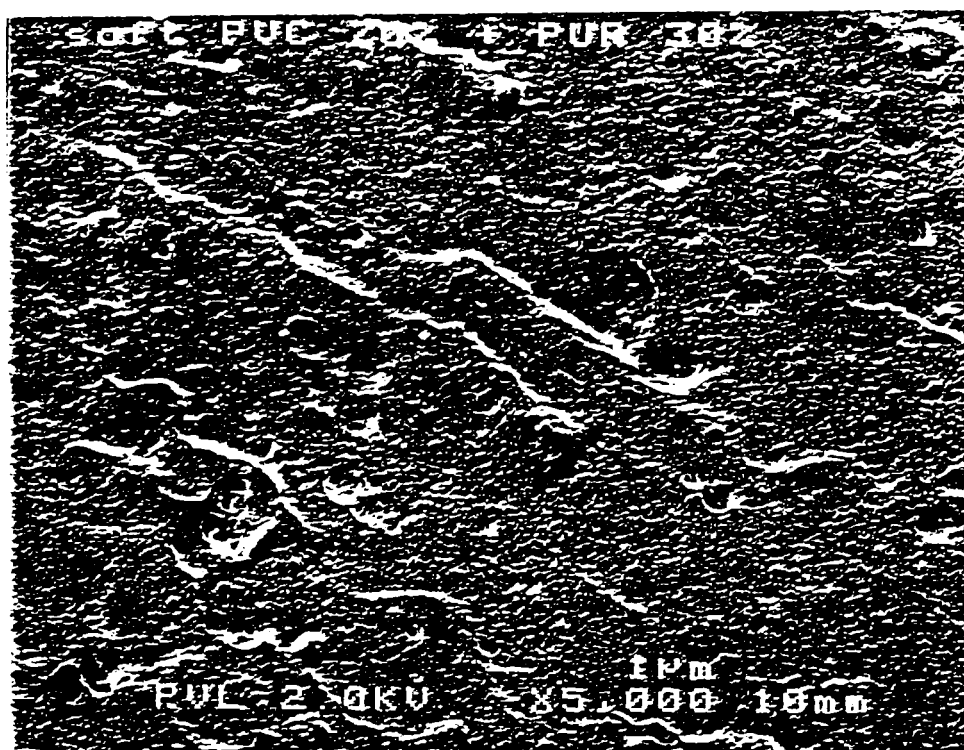
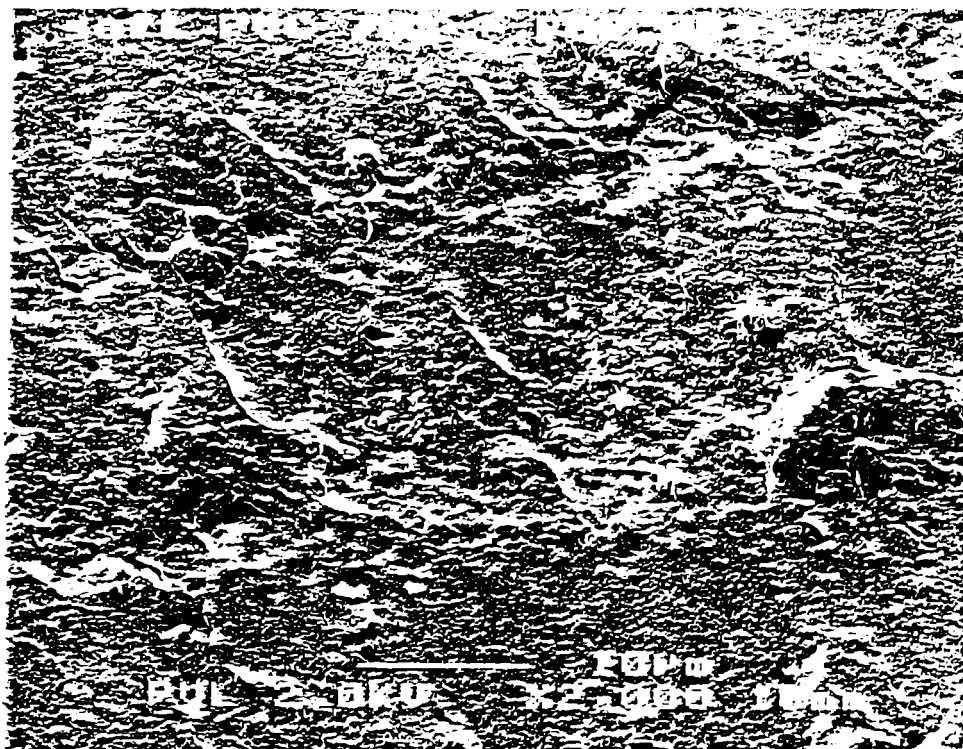


Figure 2. SEM micrographs illustrating the cross-sectional morphology of polymer blend; soft PVC 70% + PUR elastomer 30%.

Figura nr 84 Fotografie SEM pentru compoundul PVC plastifiat 70 % + Elastopan 30 %

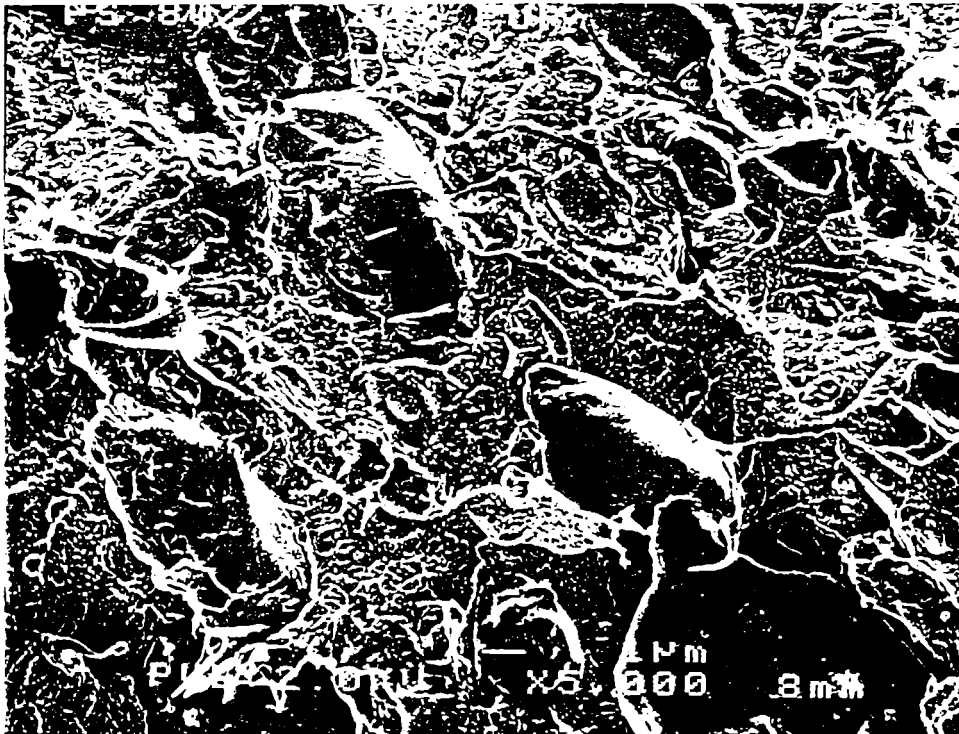
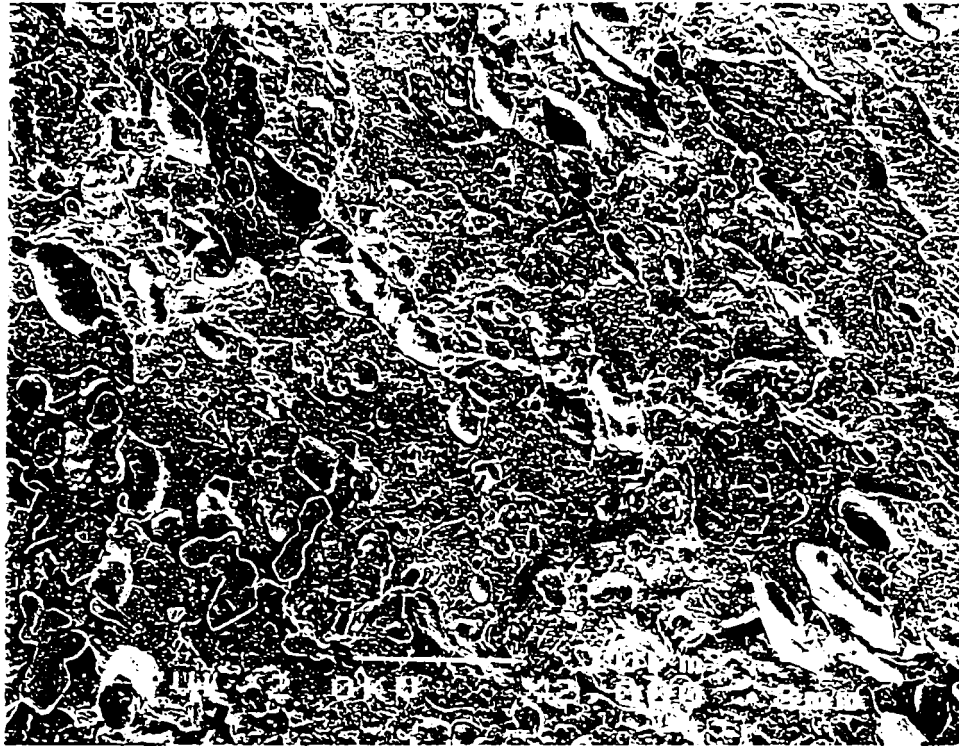


Figure 3. SEM micrographs illustrating the cross-sectional morphology of polymer blend; PS 80% + PUR 20%.

Figura nr. 85 Fotografie SEM pentru compoundul PS 80 % + Elastopan 20 %



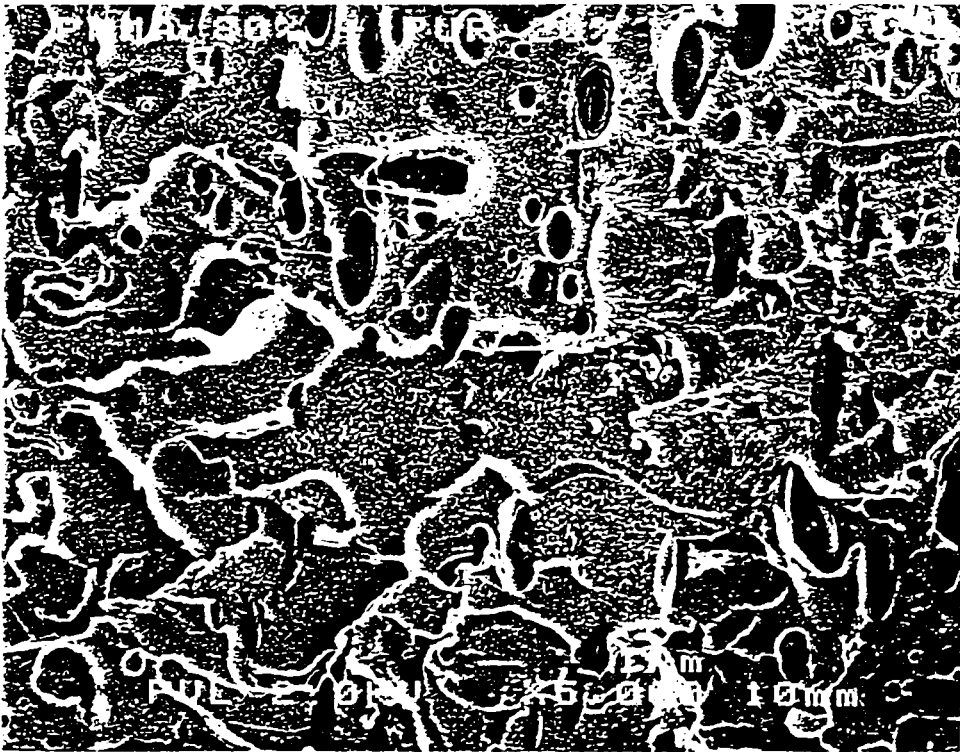
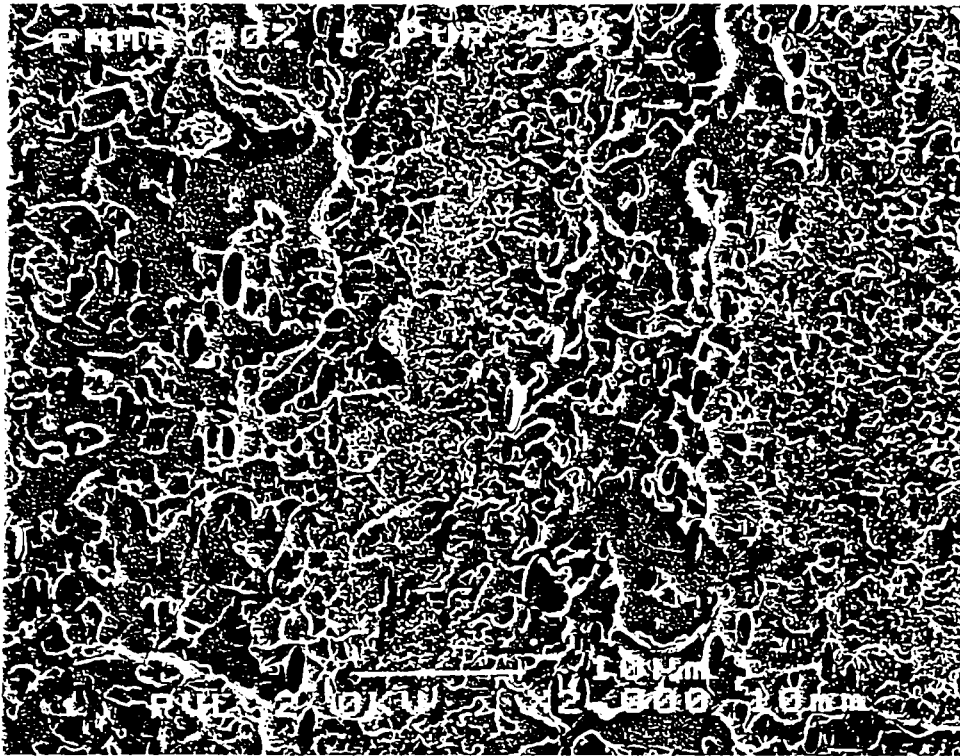


Figure 4. SEM micrographs illustrating the cross-sectional morphology of polymer blend; PMMA 80% + PUR 20%.

Figura nr 86 Fotografie SEM pentru compoundul PMMA 80 % + Elastopan 20 %

Pentru 3 din compoundurile menționate anterior s-a făcut și o analiză Röntgen cu ajutorul unui dispozitiv special de detectare a elementelor primare, existente în amestecuri. Acest sistem permite realizarea de spectre de repartiție a elementelor primare ( C, O, N etc.) în afara hidrogenului .

Aceste spectre sunt prezentate în figurile nr.87-89 pentru compoundurile din PVC-dur , PVC-plastifiat și PS cu Elastopan.

Din aceste figuri se observă următoarele :

1) La compoundul de PVC-dur -Elastopan s-au urmărit elementele primare : C ( Kohlenstoff) culoare albastră, N ( Stickstoff) culoare verde, O ( Sauerstoff) culoare roșie , Cl (Chlor) culoare maro, Ca ( Kalzium) culoare türkiz , Ti ( Titan) culoare albastru deschis.

Din aceste spectre se observă faptul că repartizarea elementelor primare este în general corespunzătoare. Se observă la elementul Clor mici neomogenități ( reprezentate prin culoare albă ) chiar în centrul imaginii. Repartizarea elementului N ,care de fapt este cea mai importantă ,acest element fiind conținut în poliuretan este foarte uniformă ,ceea ce înseamnă faptul că poliuretanul a fost repartizat foarte omogen în compound.

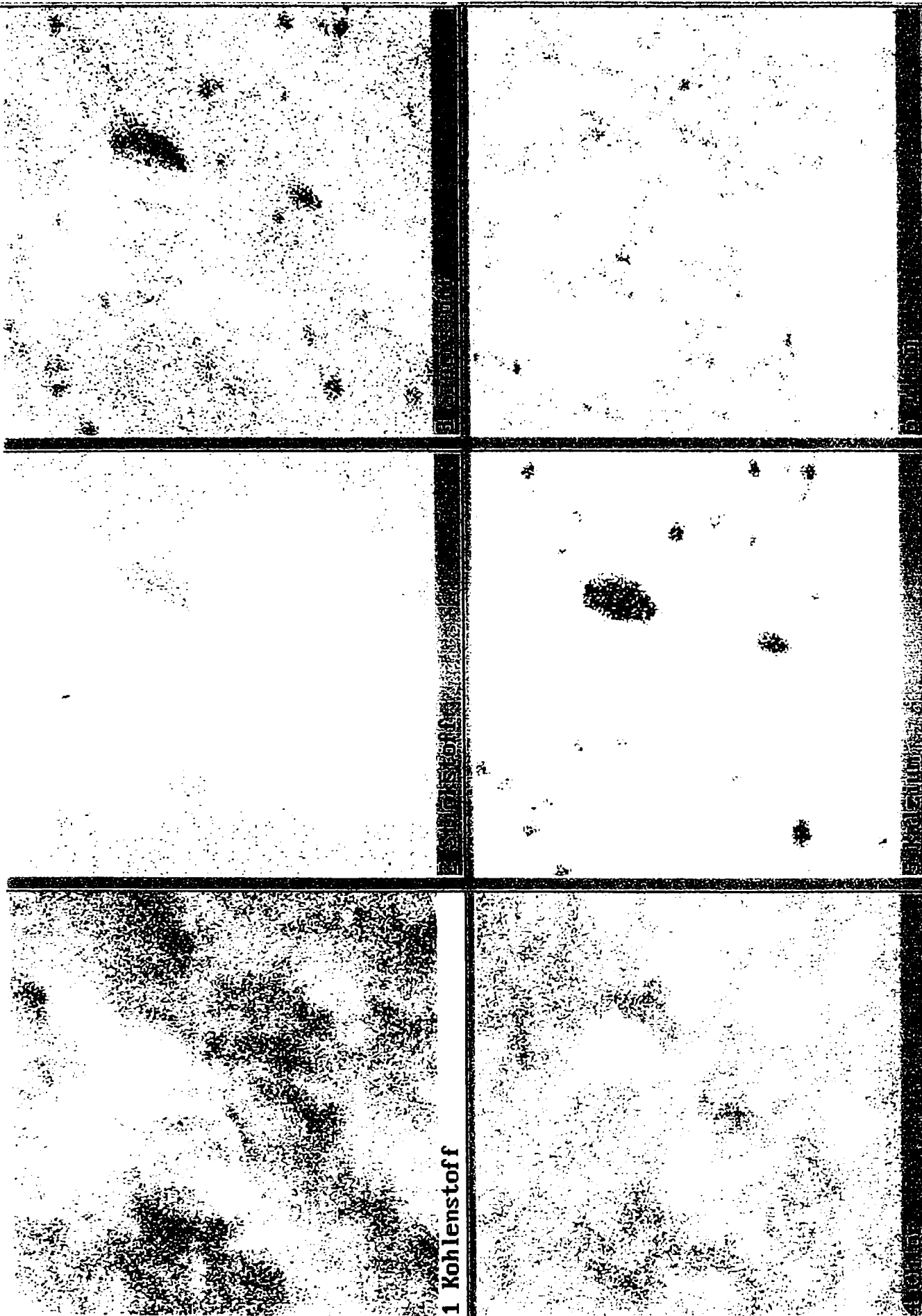
2) Compoundul de PVC-plastifiat -elastomer ( figura nr.88) prezintă clar o omogenitate foarte înaintată a acestui compound. La el s-au urmărit elementele : C( Kohlenstoff) culoare albastră, N( Stickstoff) culoare verde, O ( Sauerstoff) culoare roșie , Cl( Chlor ) culoare maro, Sb( Antimon) culoare albastru deschis.

3) Elementele urmărite în compoundul de PS-Elastopan au fost C (Kohlenstoff) culorile albastru și bordeaux , N ( Stickstoff) culoare albastru și verde închis precum și O (Sauerstoff) culoare roșu și maro închis. La acest compound s-a încercat realizarea spectrelor de elemente cu ajutorul a 2 culori , o culoare deschisă și una închisă .

Rezultatele arată de asemenea o omogenitate foarte înaintată la toate elementele primare urmărite.

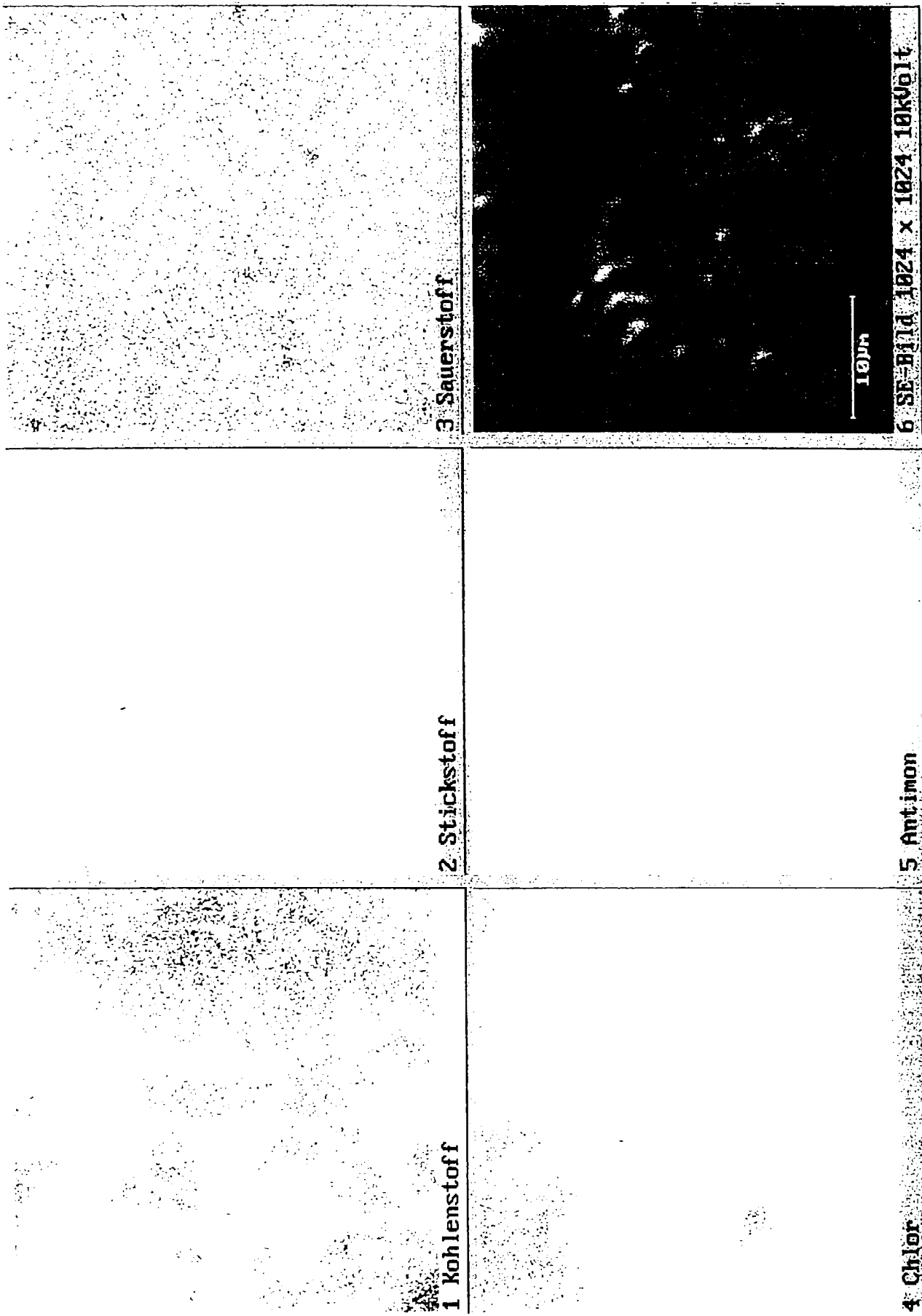
## **Concluzii**

Din analiza morfologică a compoundurilor examinate se poate conchide că s-au obținut amestecuri omogene cu un grad foarte ridicat de compatibilitate a polimerilor,fapt demonstrat atât prin fotografiile realizate la microscopul electronic cu baleaj ,cât și prin spectrele de repartiție ale elementelor primare.



Elementverteilungsbilder aufgenommen mit 256x256 Bildpunkten bei 10kVolt und 2000-facher Vergrößerung

Figura 87 Repartizarea elementelor primare la compoundul PVC-dur -Elastopan



Elementverteilungsbilder von Probe Nr.2 aufgenommen mit 256x256 Bildpunkten bei 10kVolt und 3000-facher Vergrößerung

Figura nr. 88 Repartizarea elementelor primare la compoundul PVC plastifiat -Elastopan



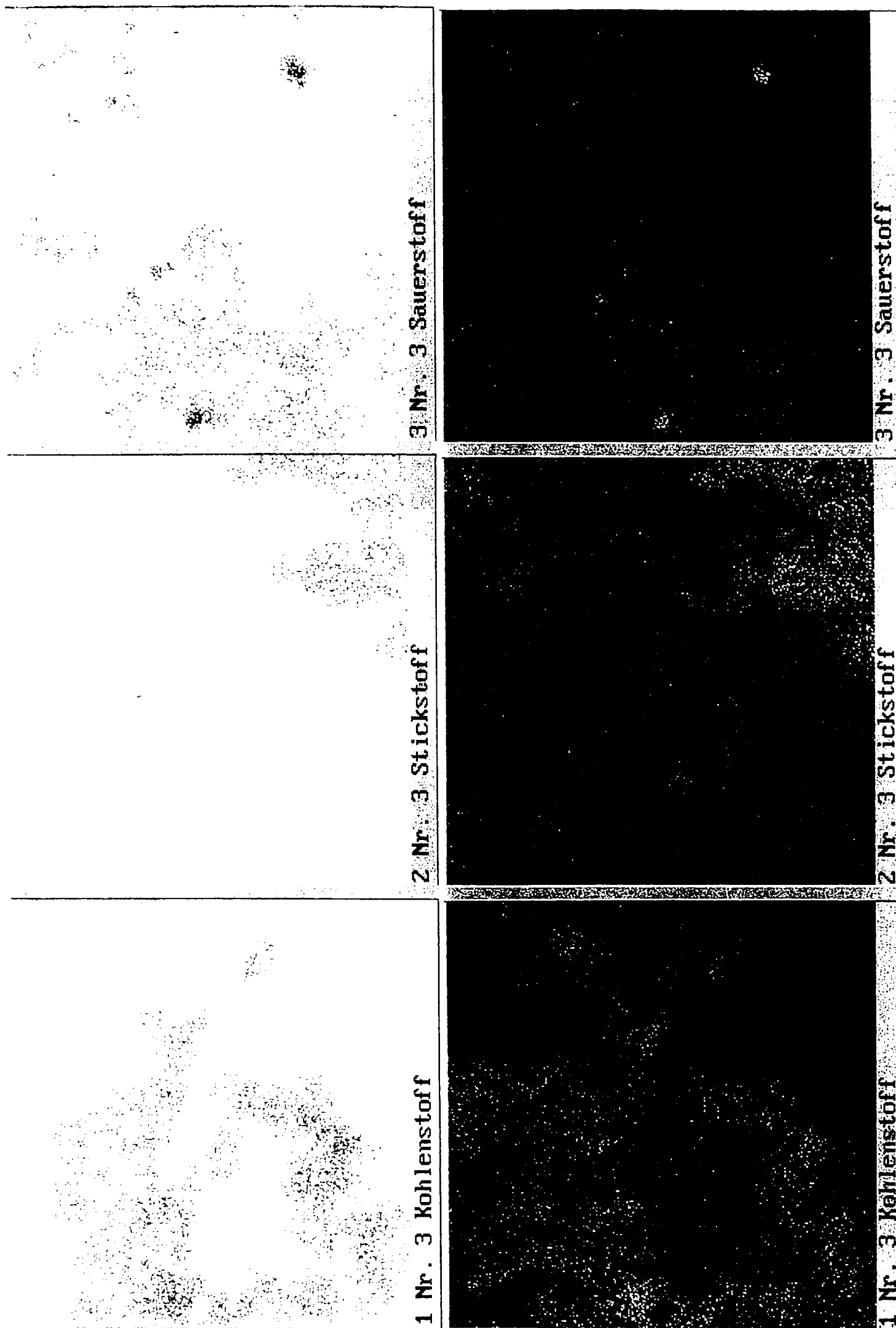


Figura nr. 89 Repartizarea elementelor primare la compoundul PS -Elastopan

## **CAPITOLUL X**

### **STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICE ȘI MECANICE ALE PRESATELOR DIN ELASTOMERII POLIURETANICI MICROCELULARI RECUPERATI**

## **10. Studiul proprietăților fizice și mecanice ale presatelor din elastomerii poliuretani microcelulari recuperați**

### **10.1. Scopul determinărilor**

După cum s-a arătat în figura nr.3 a procesului tehnologic propus a 2-a variantă a acestui proces constă în recuperarea prin presare a elastomerilor microcelulari poliuretani (115).

Acest procedeu realizează produse „noi”, de poliuretan 100 %, dar care numai sunt microcelulare și compacte.

S-a considerat, de aceea, că determinarea unor indici fizico-mecanici ai acestor materiale poate permite tragerea unor concluzii utile pentru practică.

### **10.2. Determinări reologice ( pe reometru rotațional )**

După cum s-a arătat elastomerii poliuretani microcelulari nu prezintă un indice de curgere al topiturii, ei nereușind să curgă sub sarcină nici la temperaturi chiar foarte ridicate ( peste 200 °C). La acele temperaturi începe descompunerea lor, fără ca ei să curgă.

De aceea, folosind un reometru rotațional de tip RHEOLYST AR 1000 -Firma TA Instruments s-au făcut măsurători ale modulului de forfecare ( $G'$ ), utilizându-se plăcuțe cu diametrul de 40 mm pe următorii poliuretani presăți:

Elastopal EN (1)

Cellasto (2)

Elastopal EM (3)

Elastopan (4)

Aceste plăci au fost supuse unei forțe de 2 N, temperaturile de lucru fiind de 90-120 °C, interval în care nu s-au înregistrat descompuneri ale poliuretanilor, care să influențeze aceste determinări.

Din aceste determinări s-a obținut modulul de forfecare și nu viscozitatea elastomerilor.

Reprezentarea grafică a modulului de forfecare ( $G'$ ) funcție de frecvența utilizată (de la  $10^{-2}$  până la  $10^3$  Hz) se arată în graficele nr. 90-93 cifrele 1,2, 3 și 4 reprezentând cei 4 elastomeri selectați.

Rezultatele arată clar faptul că aceste curbe sunt practic paralele cu axa absciselor, lucru care este caracteristic pentru elastomerii vulcanizați (241) Aceste reprezentări grafice prezintă concluzia că elastomerii poliuretani microcelulari presăți au o comportare foarte asemănătoare cu cea a elastomerilor vulcanizați

Figura nr. 90 Graficul determinărilor modului de forfecare la elastomerii poliuretaniei la temperatura de 90 °C

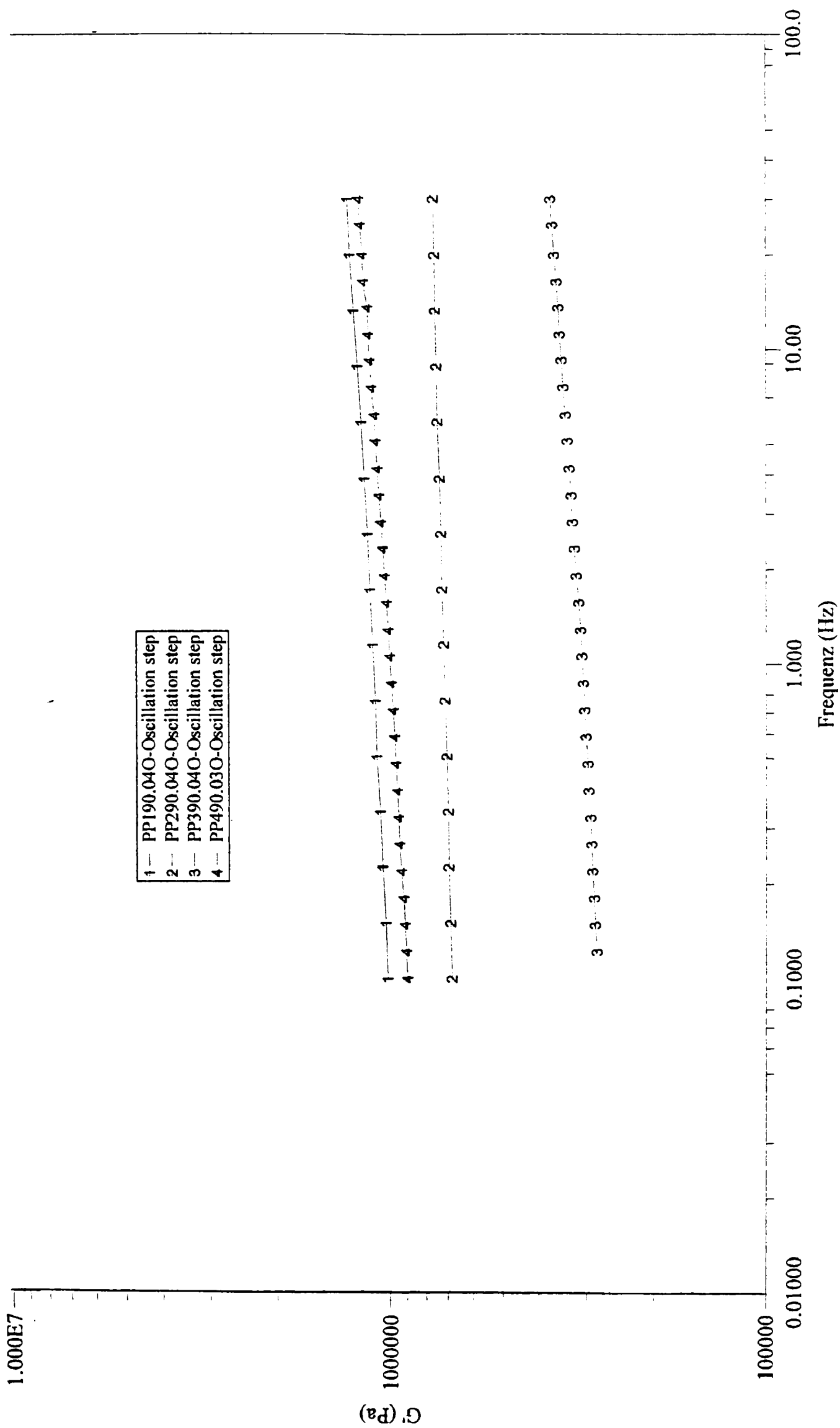


Figura nr. 91 Graficul determinării modului de forfecare la elastomerii poliuretani la temperatura de 100 °C

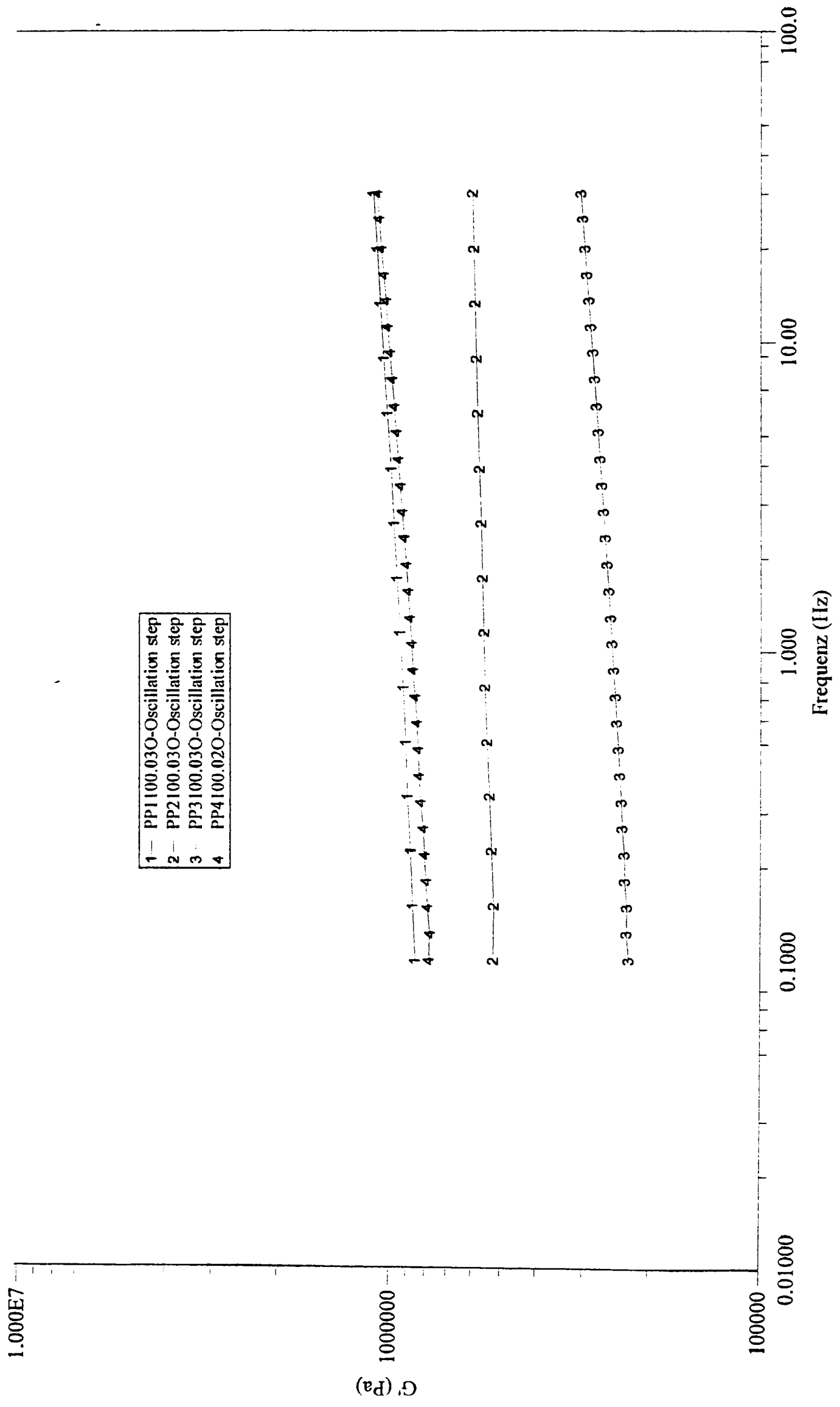


Figura nr. 92 Graficul determinărilor modulului de forfecare la elastomerii poliuretanici la temperatura de 110 °C

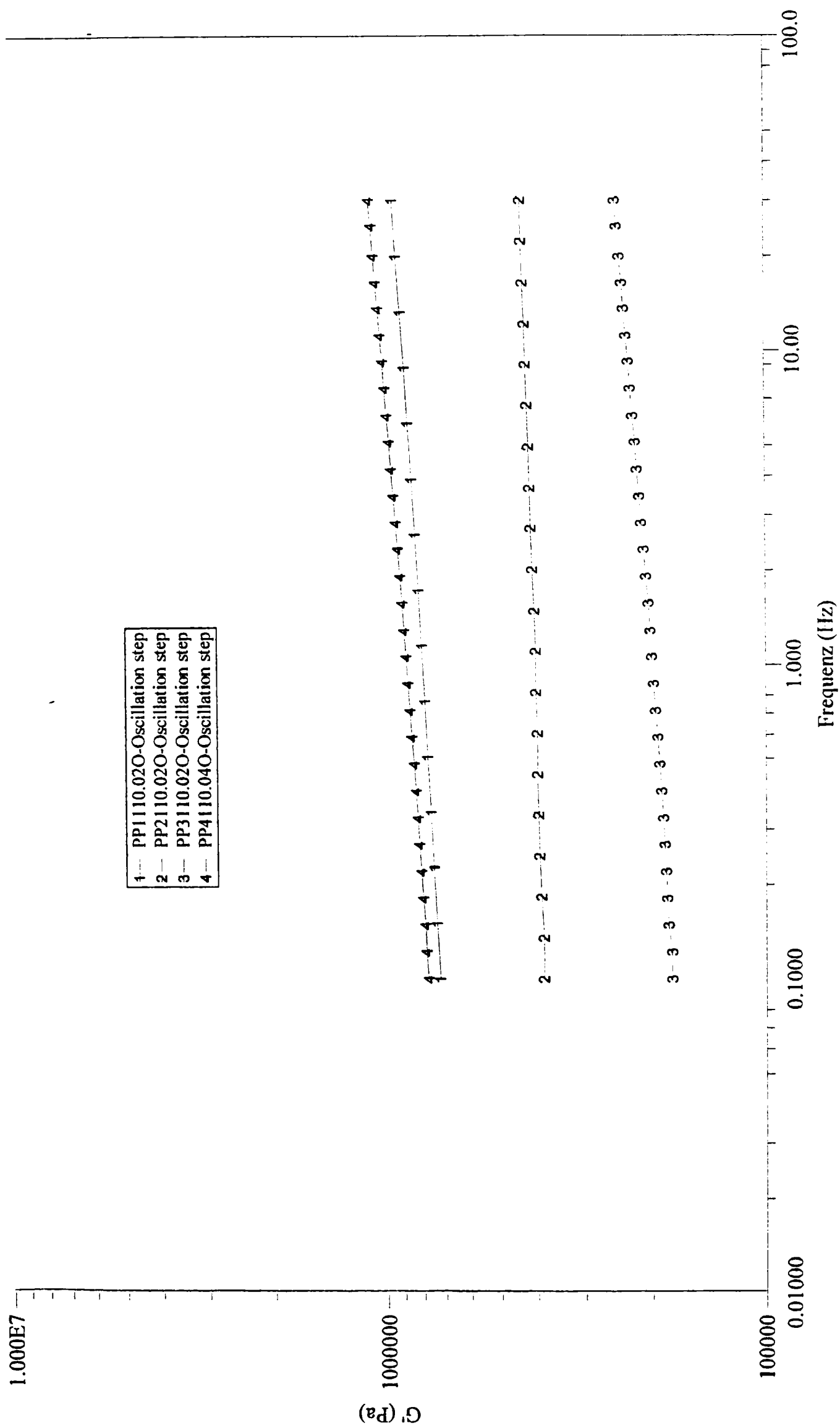
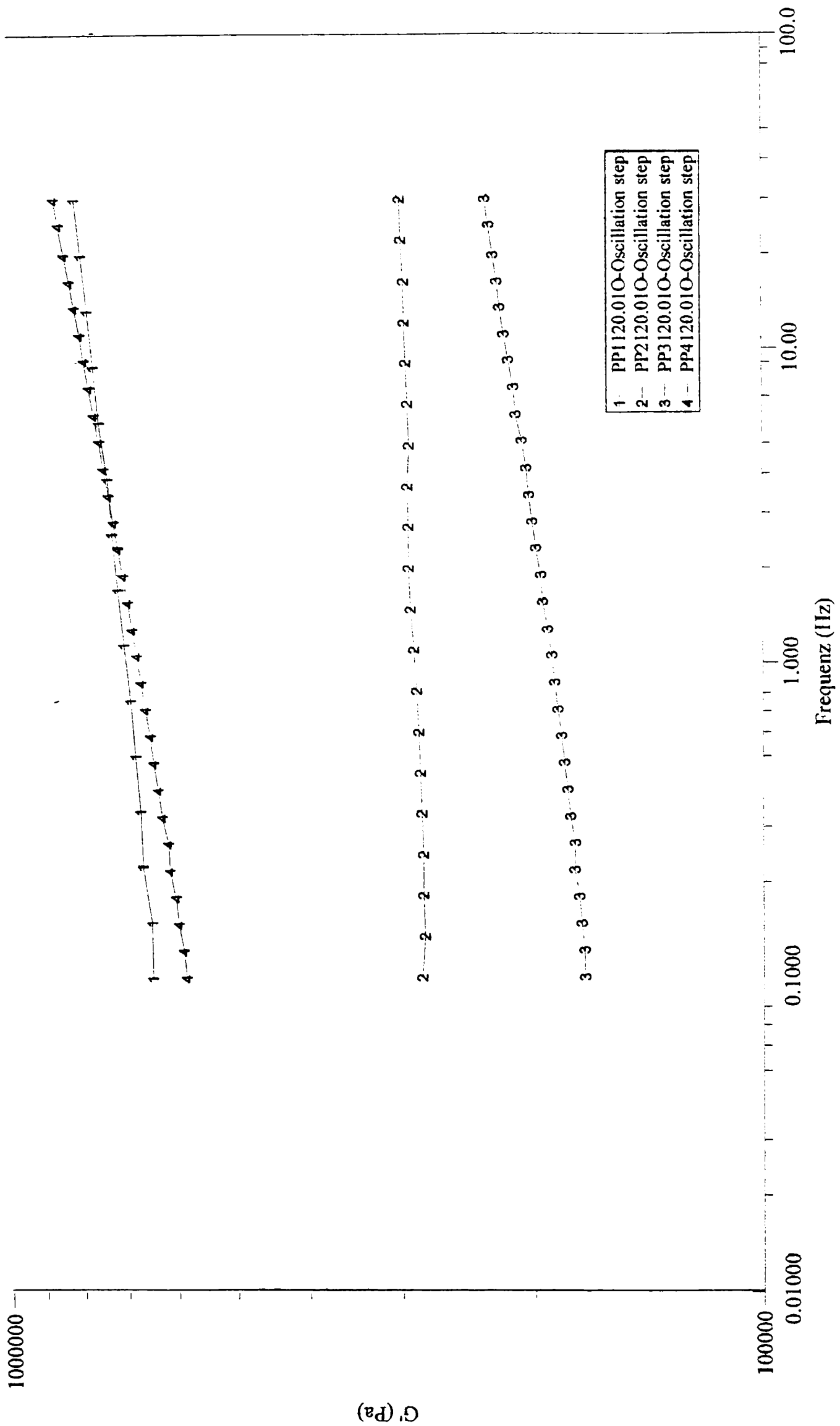


Figura nr. 93 Graficul determinărilor modului de forfecare la elastomerii poliuretanicți la temperatura de 120 °C



### 10.3. Determinări termice

#### 10.3.1 Determinări de calorimetrie diferențială

Pe elastomerii poliuretatici microcelulari recuperați și presați s-au făcut analize DSC pentru 2 scopuri :

- 1) determinarea punctelor de vitrifiere
- 2) determinarea punctelor de descompunere

Pentru punctele de vitrifiere au fost determinate temperaturile prezentate în tabelul 62

#### Tabel nr. 62

Temperaturile de vitrifiere pentru elastomerii poliuretatici presați :

Nr.	Tipul de poliuretan	Temperatura de vitrifiere ( °C)		
		inițială	după vâlțuire	presată
1.	Elastopal EN	-23,94	-23,66	-23,53
2.	Cellasto	-34,81	-38,61	-38,73
3.	Elastopal EM	-37,61	-38,12	-38,96
4.	Elastopan	-34,82	-34,18	-37,09
5.	Bayflex	-39,54	-39,12	-40,57

După cum se vede în limita erorilor experimentale nu se modifică temperaturile de vitrifiere în urma proceselor de vâlțuire și apoi presare.

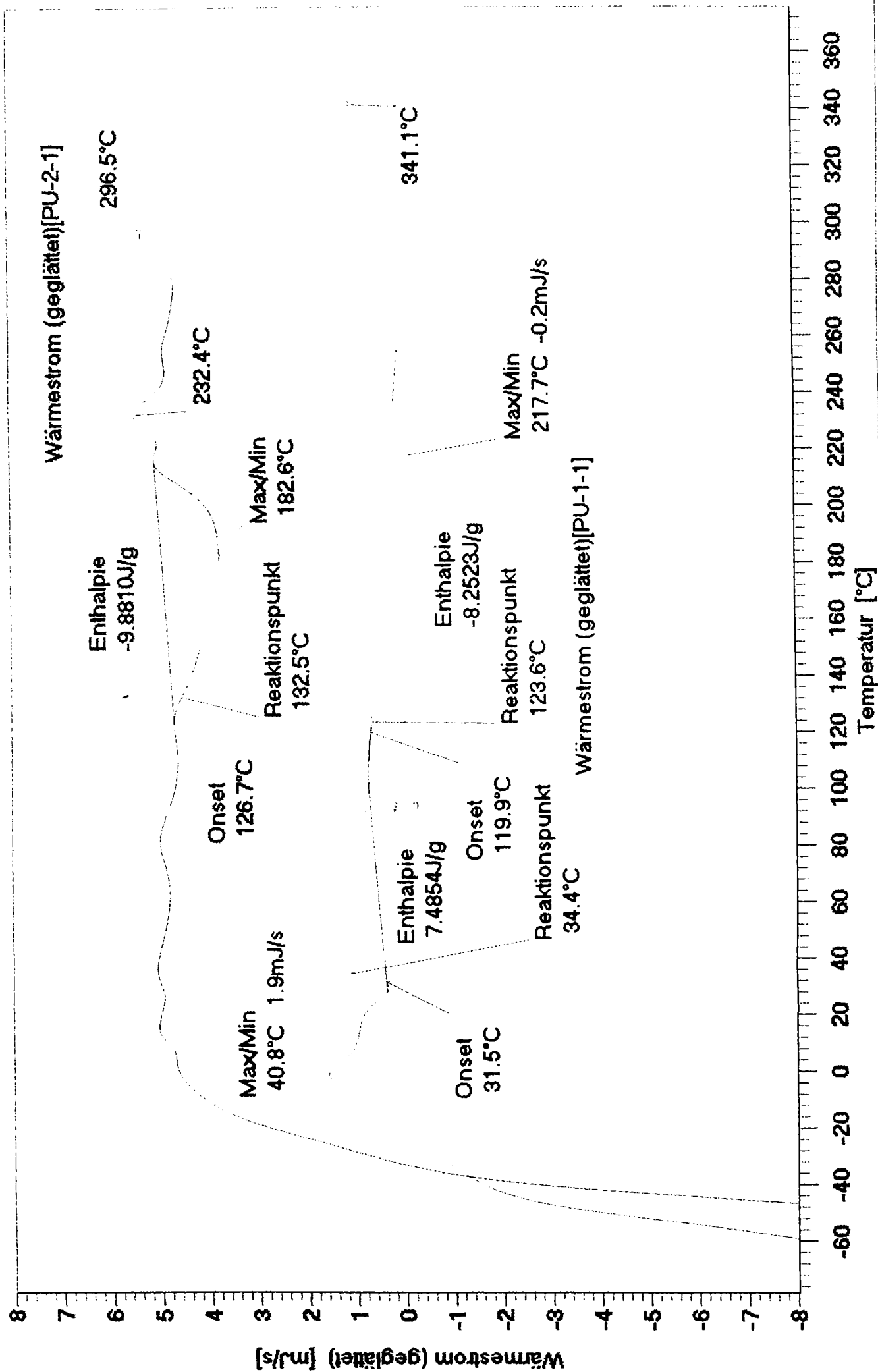
În ceea ce privește temperatura de descompunere la elastomerul Elastopal EN ea este de 232,4 °C ,în timp ce la elastomerul Cellasto această temperatură este de 217,7 °C adică mult mai mică . ( vezi figura 94).

Pentru ceilalți elastomeri poliuretatici presați au fost determinate următoarele temperaturi de descompunere :

- 1) Elastopal EM-195,6 °C
- 2) Elastopan -193,2 °C
- 3) Bayflex-165 °C



Figura nr. 94 Diagrama DSC pentru Elastopal EN ( albastru ) și Cellasto ( roșu )



Datum: 02.06.1998 | Probe: PU-2  
Labor: Linseis | Referenz: leer  
Bediener: rae | 1. und 2. Heizrate: 10.0 / 0.0 K/min | Atmosph.: N2  
Kommentar:

40.16 mg | Datei: PU-2-1  
0.00 mg | Nulldatei: NULL-10  
6 l/h

### 10.3.2. Determinări de proprietăți dinamic-mecanice.

Pentru acești poliuretani presați au fost realizate și determinări ale proprietăților dinamice pe un aparat DMA 2980 firma TA Instruments .

Drept exemplificare a acestor determinări în figurile nr.95-98 se redau diagramele DMA ale celor 4 elastomeri presați. Probele au fost realizate cu viteza de încălzire fiind de 3-5 °K/min.

Caracteristicile principale rezultate din aceste determinări sunt prezentate în tabelul nr.63

**Tabelul nr. 63**

#### Caracteristicile principale ale elastomerilor poliuretanicici presați

Nr.	Proprietatea	UM	Elastopal EN	Cellasto	Elastopal EM	Elastopan
1.	Punct de trecere la faza plastică	°C	92,46	84,59	88,6	77,4
2.	Modul de elasticitate inițial	MPa	3412	2500	3033	2784
3.	Modul de elasticitate final	„	15,05	7,38	10,75	14,3
4.	Modul de elasticitate la minim	„	6,26	6,39	7,383	6,6

Figura nr. 95 Diagrama modul de acumulare ,modul de pierdere și tangență  $\delta$  pentru Elastopan presat

File: D:\TA\DMA\DATA\REMAPLAN.001  
Operator: P. Funsch  
Run Date: 10-Sep-97 11:47

# DMA

Sample: Probe 1  
Size: 17.1000 x 8.3800 x 1.6500 mm  
Method: -50 bis 200°C, 3 K/min  
Comment: Single Cantilever, Autost. 120%, Ampl. 30um

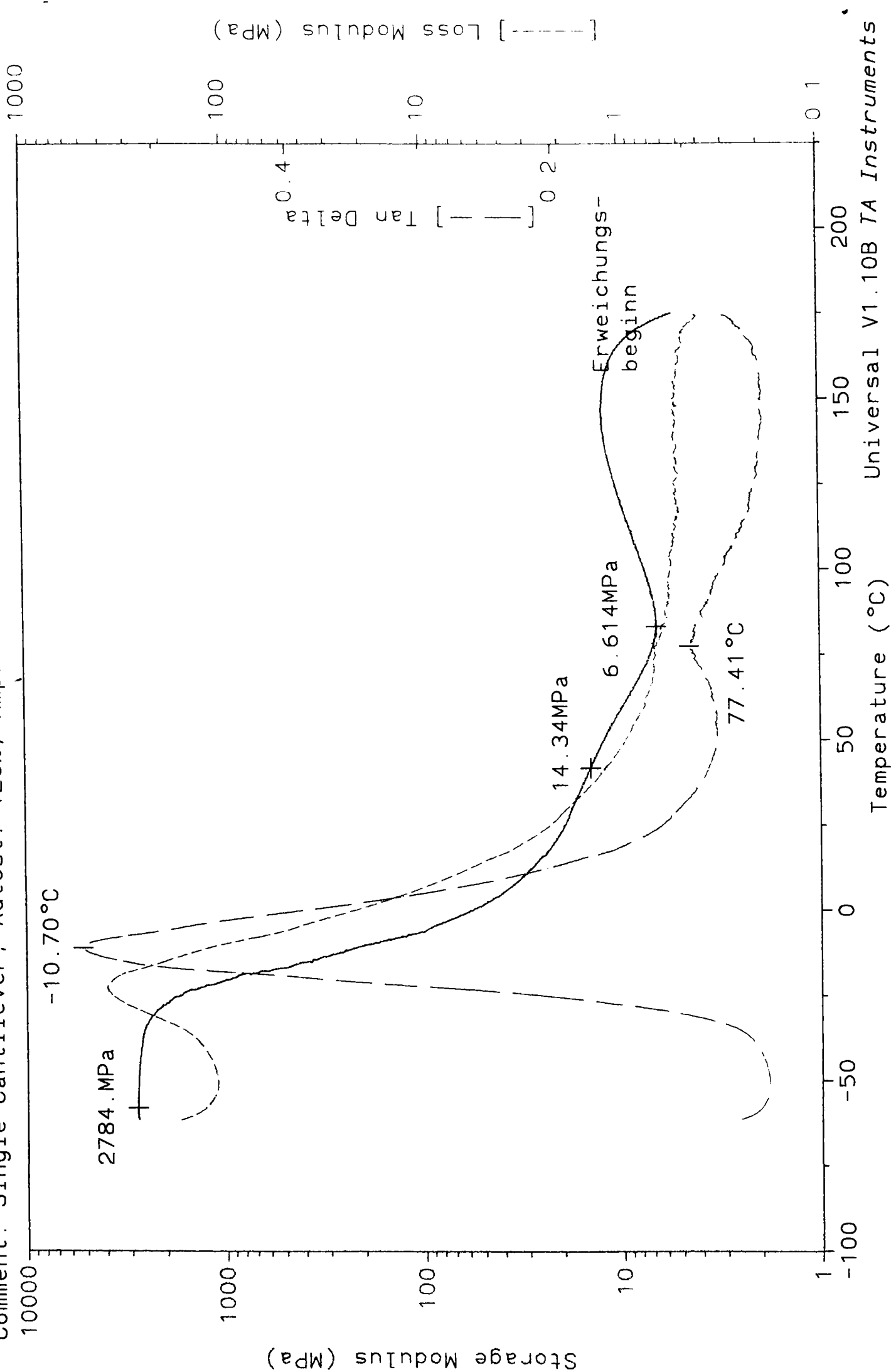


Figura nr. 96 Diagrama modul de acumulare ,modul de pierdere și tangentă  $\delta$  pentru Elastopal EN presat

Sample: Probe 2  
Size: 17.1000 x 8.1400 x 1.9650 mm  
Method: -70 bis 175°C, 5 K/min  
Comment: Si gle Cantilever, Autost. 120%, Ampl. 30um

**DMA**

File: D:\TA\DMA\DATA\REMAPLAN.002  
Operator: P. Funsch  
Run Date: 10-Sep-97 13:47

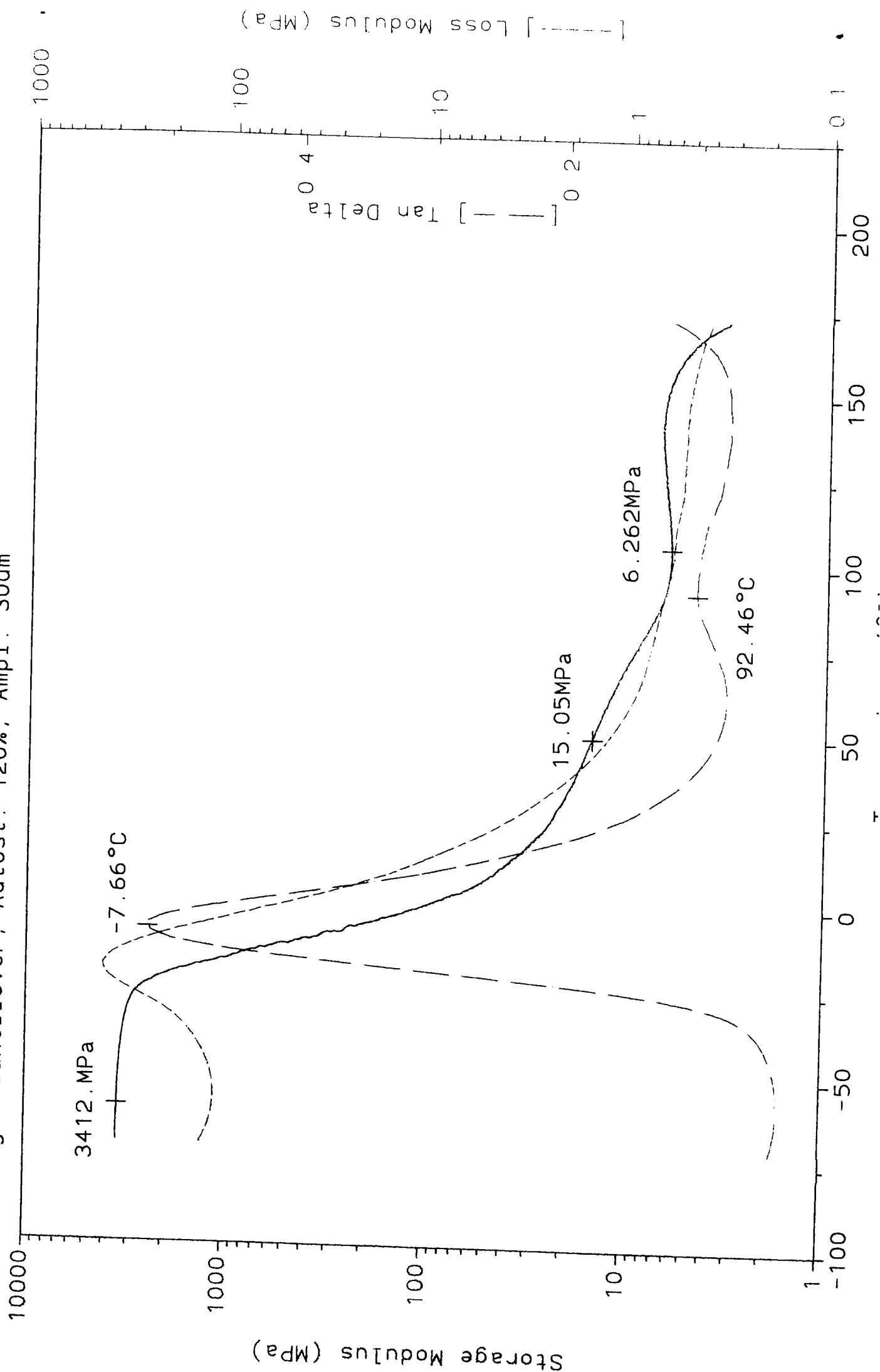


Figura nr. 97 Diagrama modul de acumulare ,modul de pierdere și tangentă  $\delta$  pentru Elastopal EM presat

File: D:\TA\DMA\DATA\REMAPLAN.004  
 Operator: P. Funsch  
 Run Date: 10-Sep-97 17:19

Sample: Probe 4  
 Size: 17.1000 x 7.7700 x 1.9050 mm  
 Method: -70 bis 175°C, 5 K/min  
 Comment: Single Cantilever, Autost. 120%, Ampl. 30um

# DMA

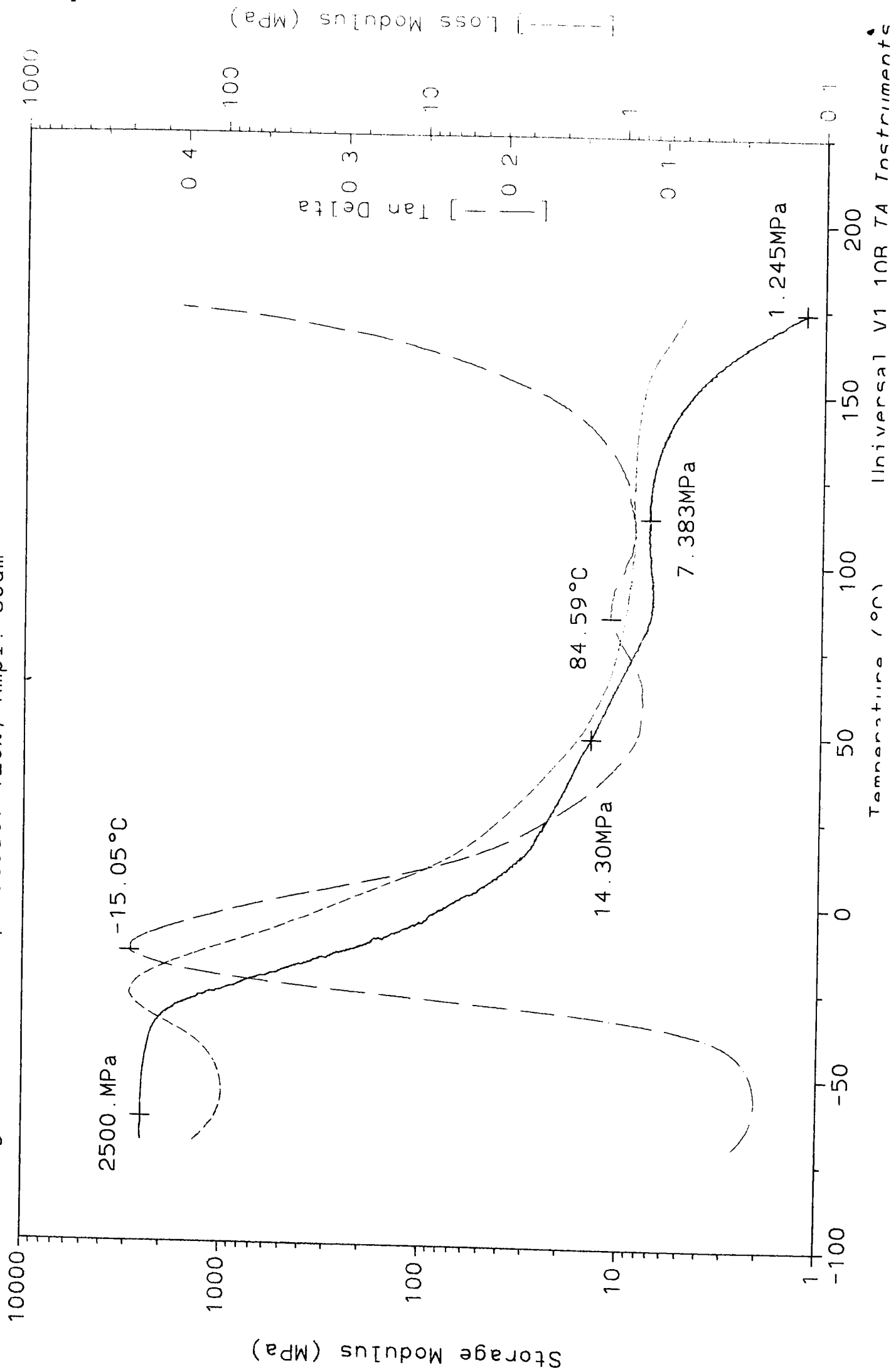
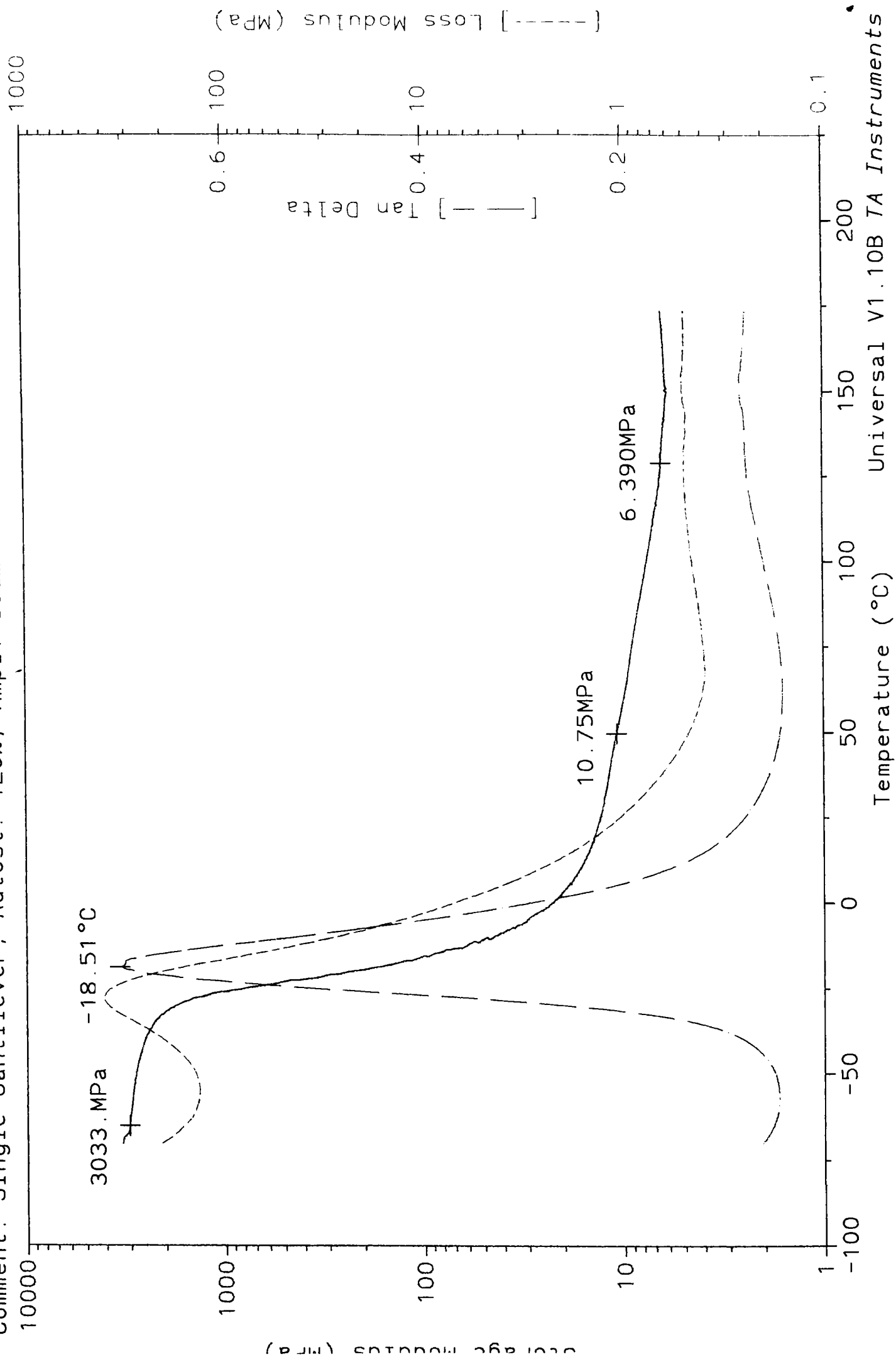


Figura nr. 98 Diagrama modul de acumulare ,modul de pierdere și tangentă  $\delta$  pentru Cellasto presat

File: D:\TA\DMA\DATA\REMAPLAN.003  
Operator: P. Funsch  
Run Date: 10-Sep-97 16:03

Sample: Probe 3  
Size: 17.1000 x 8.5200 x 2.4500 mm  
Method: -7 bis 175°C, 5 K/min  
Comment: Single Cantilever, Autost. 120%, Ampl. 30um

# DMA



### 10.3.3 Determinări privind temperatura Vicat

Determinările s-au realizat cu un aparat de tip Coesfeld 40-272 ,conform DIN EN ISO 306 folosind următorii parametri de lucru :

Temperatura de pornire . 20 °C

Gradient de temperatură : 50 ° K/ oră

Procedeul Vicat B : greutate de 5096,84 N

Dimensiunile epruvetei : 10\*10\*4 mm

Rezultatele sunt prezentate în tabelul nr.64 :

#### Tabelul nr. 64

Temperaturile Vicat ale elastomerilor poliuretatici presați :

Nr.	Elastomerul poliuretan	Temperatura Vicat (°C)
1.	Elastopal EN	64
2.	Cellasto	62
3.	Elastopal EM	59
4.	Elastopan	58
5.	Bayflex	52

### 10.4. Determinări mecanice

Aceste determinări sunt foarte importante deoarece proprietățile mecanice ale produselor imprimă un rol important în folosirea lor în practică .

#### 10.4.1 Determinări la tracțiune

Pentru elastomerii poliuretatici presați s-au executat probe de tracțiune pe aparatul FRANK 81845 obținându-se rezultatele trecute în tabelul nr.65.

#### Tabelul nr. 65

Principalele caracteristici la tracțiune ale elastomerilor poliuretatici presați

Nr.	Poliuretan	rezistența la rupere (MPa)		Alungire la rupere (%)		Modul de elasticitate la alungire (MPa)	
		inițial	presat	inițial	presat	inițial	presat
1.	Elastopal EN	35	34,6	300	349	-	142
2.	Cellasto	7	8,6	350	374	-	129
3.	Elastopal EM	25	26,1	450	438	-	114
4.	Elastopan	5,85	9,6	401	423	-	106
5.	Bayflex	3,5	6.4	500	467	-	87

Din datele experimentale se constată faptul că rezistența la rupere este mai ridicată la aproape toți elastomerii poliuretatici presați realizați cu excepția Elastopalului de tip EN ,care este mai mică cu 11,8 % . Acest fapt se datorează trecerii acestor elastomerii de la o structură expandată sau microcelulară la una compactă ,ceea ce atrage după sine și această creștere a rezistenței la rupere.

Alungirea la rupere este apropiată de cea inițială ,ea indicând faptul că aceste materiale își păstrează proprietățile elastice.

Modulul de elasticitate al acestor poliuretani elastomerici este de ordinul de mărime al unor elastomeri nevulcanizați.

#### 10.4.2. Determinări de fluaj

Probele de fluaj au fost realizate pe un aparat de tip UTS 3 în următoarele condiții:

Forța constantă de 20 N la tracțiune  
dimensiunile epruvetei cele prescrise de DIN ISO 899-2  
durata încercării : 30 min.  
Forța prescrisă a fost atinsă după 5 secunde .

Valorile obținute experimental pentru modulul de elasticitate la alungire sunt trecute în tabelul nr. 66 iar în figura nr.99 este dat un exemplu de înregistrare efectivă

**Tabelul nr.66**

#### Rezultatele probei de fluaj la elastomerii poliuretatici presați

Nr.	Elastomer poliuretanice	Modul de elasticitate la alungire (MPa)					Alungire finală (mm)
		inițial	3 minute	6 minute	12 minute	30 minute	
1.	Elastopal EN	142	124	115	107	99	7,9
2.	Cellasto	129	115	108	101	92	6,5
3.	Elastopal EM	114	100	93	86	78	4,7
4.	Elastopan	106	92	85	79	71	6,8
5.	Bayflex	87	76	70	65	59	5,4

Se observă faptul că prin aplicarea unei sarcini constante modulul de elasticitate scade destul de mult față de cel inițial. Acest lucru a fost cazul la toți elastomerii procentul de scădere fiind cuprins între 30,50 % la Elastopan EN până la 33,40 % la Elastopan. Această scădere de modul de elasticitate este caracteristică pentru elastomeri, care se știe că nu prezintă o rezistență la fluaj corespunzătoare.(242).Scăderea modulului de elasticitate într-o măsură mai mare este caracteristică elastomerilor nevulcanizați.



# REMAPLAN

Remaplan Anlagebau GmbH  
Siemensstraße 12  
D 94405 Landau  
H. Peter Naday  
U T S Testsysteme GmbH  
Anwendungstechnik Ulm H. Volz

Serienkennung.....: Probe  
Versuchsname.....: Kraftkonstanthaltung  
Bemerkung.....: bei 20 N

Vprüf: 20.000      N/s

n1 : 1

n2 : 1

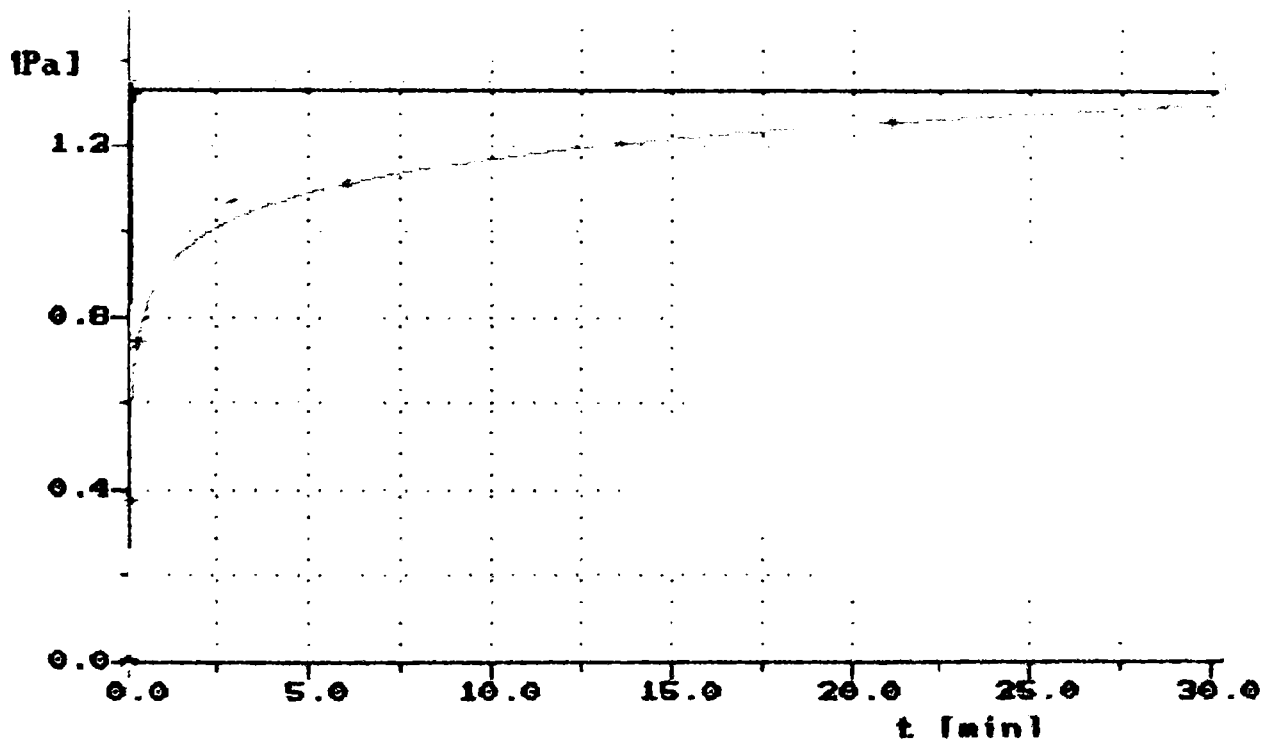


Figura nr 99 Diagrama de fluaj pentru Elastopan

### 10.4.3. Determinări de duritate

Aceste probe au fost executate cu un durometru de tip FRANK

Rezultatele sunt prezentate în tabelul de mai jos.

**Tabelul nr. 67**

#### **Duritățile elastomerilor poliuretatici**

Nr.	Elastomer poliuretanic	Duritatea Shore inițială (°Sh)	Duritatea Shore a plăcii (°Sh)
1.	Elastopal EN	85	87
2.	Cellasto	68	78
3.	Elastopal EM	65	76
4.	Elastopan	59	79
5.	Bayflex	34	56

Se observă că în urma vălțuirii și presării ,duritatea probelor crește ,ca urmare a compactizării materialelor.

## 10.5. Concluzii

Din analiza proprietăților fizice și mecanice ale elastomerilor poliuretatici microcelulari recuperați prin presare se desprind o serie de concluzii importante:

- 1) Elastomerii poliuretatici microcelulari devin prin presare compacti pierzând structura microcelulară spumată inițială. Acest lucru duce la schimbări de proprietăți .
- 2) Temperaturile de vitrifiere ale elastomerilor devin prin operațiile suferite ( vâlțuire, apoi presare ) mai joase. Acest lucru presupune o modificare a intensității interacțiunilor dintre macromolecule (suprastructură)
- 3) Curbele de proprietăți dinamic-mecanice arată o alură mai degrabă asemănătoare cu elastomerii termoplastici .
- 4) Temperaturile Vicat ale elastomerilor poliuretatici compactați sunt destul de ridicate, ele fiind mai mari decât la polimerii termoplastici moi ( ex. PVC-plastifiat ). Ele sunt de asemenea mai mari decât ale elastomerilor microcelulari inițiali ,care sunt expandați.
- 5) Rezistența la tracțiune a acestor polimeri este mărită față de cea inițială ,care este de obicei foarte mică ,iar alungirea la rupere la acești elastomeri rămâne constantă ,în urma presării.
- 6) Modulul de elasticitate al acestor elastomeri este la nivelul elastomerilor nevulcanizați .
- 7) Temperaturile de descompunere ale poliuretanilor elastomerici cresc prin operația de presare.Ele se situează în jur de 200 °C , la elastomerii mai duri chiar peste această temperatură,deci în domeniul elastomerilor vulcanizați.
- 8) Rezistența la fluaj a acestor elastomeri este mai scăzută decât a elastomerilor vulcanizați, ceea ce este un aspect negativ.
- 9) Duritatea elastomerilor este evident mărită față de cea inițială, ca urmare a compactizării
- 10) Se poate afirma în general faptul că elastomerii poliuretatici presați au unele proprietăți superioare celor ale elastomerilor inițial microcelulari.

## **CAPITOLUL XI**

### **CALCUL ECOMOMIC**

## 11. Calcul economic

Calculul economic se face pentru a se arăta eficiența procesului ,utilizându-se datele existente pe piața de polimeri.

La ora actuală elastomerii poliuretatici microcelulari se reutilizează într-o proporție de 16 % (243).

Pentru preluarea acestor deșeuri se plătesc de regulă taxe de până la 0,40 DM/kg firmelor colectoare

Pentru exemplificarea calculului economic se aleg 2 variante :

- 1) varianta -1-a de compoundare cu un termoplast
- 2) varianta a-2-a de presare elastomerilor poliuretatici sub formă de plăci.

Pentru ambele variante sunt necesare următoarele utilaje :

- 1) moară de mărunțit deșeuri
- 2) valț
- 3) moară de mărunțit deșeurile vâlțuite

Pentru varianta de realizare a compoundurilor sub formă de granulat (varianta 1-a ) este necesar un granulator , în timp ce pentru realizarea de plăci ( varianta a-2-a) se necesită o presă.

La o capacitate de 12000 Kg/zi a unei unități de recuperare este necesară următoarea investiție:

- 1) moară cu capacitate de 500 kg/oră-150 miiDM
- 2) valț cu capacitate de 100 Kg/h -350 miiDM
- 3) moară fină cu capacitate de 200 Kg/h-100 miiDM

Varianta 1-a : granulator cu o capacitate de 500 kg/h- 500 miiDM

Varianta a-2-a presă multietajată capacitate de 200 Kg/h ( cu matrițe sub formă de plăci ) -150 mii DM

Deci valoarea totală a utilajelor ar fi :

varianta 1-a (realizarea de granule ) . 1,1 mil.DM

varianta a 2-a ( realizarea de plăci ) : 750 mii DM

Prin aceste 2 variante se pot realiza următoarele cantități zilnice :

varianta -1-a 500 kg/h sub formă de granule

varianta a-2-a 200 kg/h plăci de poliuretan

In ansamblu:

I Varianta de compoundare cu un termoplast :

1) Pentru realizarea unei producții anuale de 3.000 de tone de granulat compoundat este necesar o forță de muncă de 12 persoane. La un salariu de 2500 DM lunar valoarea acesteia ar fi de  $12 \cdot 2500 \text{ DM} = 360.000 \text{ DM/an}$

Regia calculată este foarte mare de 225% deci ea este de 810.000 DM pe an.

2) Energia electrică necesară este de 0,25 KW/Kg adică  $0,25 \cdot 3 \text{ mil.} = 127.500 \text{ DM /an}$

3) valoarea materiei prime este de :

cazul compoundului de 80 % polistiren + 20 % poliuretan .

La o producție de 3.000 tone pe an sunt necesare

$0,8 * 3.000 = 2400$  tone PS prețul acesteia fiind de 1,65 DM /kg. Deci pe an sunt necesari

$2.400.000 * 1,65 = 3,96$  mil.DM

Pentru PU se fac economii de 0,4 DM/kg deci ele sunt de :

$0,2 * 3.000$  tone = 600 tone \* 0,4 DM/kg = 240.000 DM

Pe total materia primă va costa : 3,96 mil DM - 0,24 mil DM = 3,72 mil.DM

Amortizarea se consideră a se realiza în 5 ani.

Acest lucru presupune un preț de amortizare pe an de 1,1 mil DM : 5 = 220 mii DM

Deci rezultă un preț total de :

1) materie primă 3,72 mil DM

2) regie 0,81 mil. DM

3) salarii de 0,36 mil. DM

4) energie electrică 0,127 mil. DM

5) amortizare 0,22 mil. DM

-----  
Total 5,237 mil. DM /an. La o producție de 3.000 tone rezultă un preț de 1,74 DM/kg adică un preț mult mai mic decât un PS-HI (polistiren rezistent la șoc), care este de 2,20-2,30 DM/kg. Eficiența ar fi de 0,46 DM/kg sau la cantitatea de 3.000 de tone pe an de 1,38 mil.DM

II Varianta de realizare de plăci de elastomeri poliuretani

1) Valoarea materiei prime este negativă ,adică se economisesc bani plătiți pentru taxe. La o producție de 1.200 tone pe an ar fi un câștig de :

$1,2 \text{ mil} * 0,4 \text{ DM/kg} = 480.000 \text{ DM/an}$

Celelalte valori de forță de muncă ,regie, energie electrică sunt asemănătoare

2) amortizarea este în cazul acesta de 750 mii DM: 5 ani = 150 miiDM

deci rezultă pe total costuri în valoare de :

1) amortizare 0,150 mil .DM

2) forța de muncă- 0,360 mil.DM

3) regie 0,81 mil.DM

4) energia electrică 0,81 mil.DM

5) materie primă -0,48 mil.DM

-----  
total 0,967 mil. DM/pe an la o producție de 1.200 tone pe an..

deci rezultă un preț de 0,967 mil.DM: 1,2 mil kg /an = 0,80 DM/kg .

Prețul unui kg de placă de poliuretan este de cca.3-3,5 DM . Deci eficiența ar fi de 2,64 mil . DM pe an la o producție mai mică doar de 1.200 tone de plăci pe an.

## **CAPITOLUL XII**

### **CONCLUZII GENERALE**

## 12. Concluzii generale

Prin teza de doctorat s-a urmărit realizarea unui nou procedeu tehnologic pentru recuperarea deșeurilor de elastomeri poliuretatici microcelulari cu 2 variante care să recupereze eficient și în proporție de 100 % acești polimeri poliuretatici foarte valoroși.

Aceste procedee s-au concretizat într-un număr de 10 brevete ( 114,115, 118-125 ) precum și 2 referate ( 108 ,159) .

Cele 2 variante constau în :

- 1) recuperarea prin compoundare a elastomerilor poliuretatici microcelulari cu următoarele termoplaste :
  - a) compatibile cu poliuretanul : PVC-ul dur ,semidur și plastifiat, polistirenul și copolimeri ai acestuia (stiren-anhidridă maleică, stiren-acrilonitril, blocopolimer stiren-butadienă și stiren-izopren), polimetacrilat de metil ,terpolimer metacrilat de metil-butadienă-stiren, polietilenă clorurată, policarbonat
  - b) incompatibile cu poliuretanul : polietilenă, polipropilenă, poliamidă 6.6 și polietilentereftalat.
- 2) recuperarea elastomerilor poliuretatici microcelulari prin realizarea de plăci de elastomer compact.

Cercetările cuprinse în această teză ,se bazează pe lucrări de laborator și în fază pilot, și se pot aplica în practică fără nici un impediment .

Din studiul întreprins se pot trage următoarele concluzii generale :

- 1) S-a studiat comportarea elastomerilor poliuretatici microcelulari în lumina structurii lor chimice și a macrostructurii, realizându-se diagrame de calorimetrie diferențială ,care apoi au dat indicații privind comportarea lor la temperaturi înalte și presiuni ridicate.
- 2) S-a studiat faza de vălțuire a elastomerilor poliuretatici microcelulari ,urmărindu-se pentru prima oară comportarea acestora la vălțuire la cald ,în comparație cu alte procedee termomecanice de prelucrare( injecție ,extrudere) ajungându-se la concluzia că acești elastomeri poliuretatici microcelulari pot fi tratați pe un valț încălzit .Contribuțiile de până în prezent s-au limitat doar la tratarea acestora pe valț la temperatură ambiantă ,în scopul mărunțirii lor.
- 3) Având în vedere datele furnizate de Gaskell și Völker s-a emis pentru prima oară teoria privind prelucrarea sau tratarea printr-o curgere laminară a poliuretanilor pe valț ,unde forțele aplicate sunt foarte mici în comparație cu cele existente în extrudere și injecție și s-a explicat pentru prima oară de ce nu este posibilă recuperarea acestor categorii de polimeri în cele 2 procedee termo-mecanice de prelucrare( de injecție și extrudere),unde forțele foarte mari existente și temperaturile mari provoacă o descompunere a acestor categorii de polimeri. Această teorie este esențială pentru a înțelege caracterul acestor polimeri.



- 4) S-a demonstrat faptul că prin operația de vâlțuire ,elastomerii poliuretatici microcelulari devin pseudo-plastici ,asemănători cauciucului natural vâlțuit.
- 5) S-a examinat faza de preîncălzire a deșeurilor de poliuretani înaintea fazei de vâlțuire ,precum și influența acesteia asupra operației de vâlțuire
- 6) S-a demonstrat necesitatea mărunțirii elastomerilor poliuretatici vâlțuiți .
- 7) Urmărindu-se influența mărimii particolelor de elastomer poliuretanic vâlțuit și măcinat ,s-a constatat că dimensiunea de 4 mm este cea mai adecvată pentru o compoundare cu polimeri termoplastici..
- 8) Datele de microscopie electronică indică faptul că elastomerii studiați se repartizează în compounduri uniform datorită topirii lor cu polimerii de bază spre deosebire de elastomerii vulcanizați ,care se dispersează doar mecanic în matricea de polimer.
- 9) Rezultatele obținute sugerează ideea utilizării acestor elastomeri poliuretatici microcelulari drept înlocuitori de elastomeri termoplastici (TPU) avându-se în vedere proprietățile și structura asemănătoare a acestor 2 categorii de poliuretani, prin aceasta economisindu-se această categorie de polimeri foarte scumpi.
- 10) În vederea obținerii de date comparative s-au ales 4 tipuri de utilaje de compoundare: valț, malaxor, extruder cu 1 melc, extruder cu 2 melci. S-au urmărit efectele pe care le realizează individual aceste utilaje de compoundare și apoi s-a urmărit eficiența comparativă a acestor utilaje de compoundare.
- 11) S-au realizat compounduri cu polimeri termoplastici duri (PVC-dur, PS, PMMA ) folosind aceeași cantitate de elastomer ,dar cu diverse tipuri de poliuretani pentru studierea comportării influenței structurii poliuretanului și în special al influenței segmentelor moi și dure asupra proprietăților fizice și mecanice ale compoundurilor.
- 12) S-au efectuat studii reologice direct în procesul de compoundare al termoplastelor cu elastomerii poliuretatici.,constatându-se că aceștia se comportă în timpul procesului de compoundare ca elastomeri termoplastici
- 13) Caracterizarea compoundurilor prin I.C.T. demonstrează faptul că acești elastomeri poliuretatici microcelulari acționează în sensul pozitiv măbind capacitatea de curgere a termoplastelor, fără a avea loc a descompunere a lor în timpul procesului de compoundare sau după aceea la prelucrare.
- 14) Studiul calorimetric aplicat la toate compoundurile a dus al concluzia că acestea sunt omogene, iar temperaturile de vitrifiere sunt apropiate de cele ale polimerilor de bază.

15) Examinarea din punct de vedere al proprietăților dinamic-mecanice ale compoundurilor duce la concluzia emisă pentru prima oară că elastomerii poliuretani microcelulari nu modifică forma curbei termoplastelor compoundate, doar modulul complex al acestor compounduri suferă o scădere datorată elasticizării acestor compounduri.

16) Determinările temperaturii de stabilitate a formei prezintă 2 aspecte: unul negativ și anume de scădere a acestor temperaturi din cauza introducerii unor elastomeri, la polimerii duri și casanți iar altul pozitiv de mărire a acestor temperaturi la polimerul moale de PVC-plastifiat, ceea ce justifică procentele maxime utilizate pentru componenta poliuretanică în compounduri de 20 % la polimerii duri și casanți și de 30 % la PVC-ul plastifiat.

17) Probele de tracțiune efectuate pe toate compoundurile realizate duce la concluzia că prin utilizarea elastomerilor :

a) la polimerii duri și casanți se reduce casanța -crește alungirea la rupere și scade modulul de elasticitate.

b) la PVC-ul plastifiat are loc o creștere a rezistenței la rupere datorită faptului că elastomerii poliuretani deveniți compacți au această proprietate superioară PVC-ului plastifiat.

18) Probele de sarcină pulsatorie sau oscilantă arată faptul că prin introducerea acestor elastomeri în compoundurile studiate capacitatea lor de a rezista la aceste sarcini se mărește .

19) Un rezultat bun prezintă și proba de fluaj a compoundurilor realizate. Introducerea componentei elastomerice duce la scăderea rigidității ,și astfel compoundurile devenite mai flexibile rezistă la acțiunea îndelungată a unei sarcini mai mici timp îndelungat în mod corespunzător.

**20) Rezistența la șoc a compoundurilor realizate este mult superioară polimerilor duri, inițiali, reducând sensibil casanța polimerilor compoundați și micșorând într-o măsură duritatea lor.**

21) Studiul privind elastomerii poliuretani presate a arătat clar faptul că aceștia devin compacți prin presare

22) Prin studierea modulului de forfecare al acestor elastomeri se constată că ei se apropie de elastomerii vulcanizați ca proprietăți

23) Temperaturile de descompunere ale acestor elastomeri cresc în urma procesului de presare,

24) Probele de alungire ale presatelor din elastomeri poliuretani prezintă o clară mărire a rezistenței la rupere datorată de asemenea compactizării acestor elastomeri, acest lucru cauzând și creșterea durității.

25) Pe baza datelor experimentale obținute ,se poate afirma ,fără nici o rezervă ,că procedeele tehnologice realizate, pe lângă faptul că permit ,în mod economic avantajos, recuperarea integrală a deșeurilor de poliuretani microcelulari, conduc la produse cu proprietăți convenabile ,astfel procesul de compoundare cu o serie de polimeri termoplastici permite mărire a unor proprietăți fizico-mecanice ale acestora ( alungire la rupere superioară, rezistență la șoc , capacitate de curgere , flexibilitate ) fără a se diminua prea mult rezistența la rupere și încovoiere, precum și stabilitatea termică .Procedeul de recuperare prin presare conduce la materiale compacte și suficient de elastice.

## **CAPITOLUL XIII**

## **BIBLIOGRAFIE**

**Bibliografie :**

- 1- Oertel, Braun , Becker . Kunststoffhandbuch vol. 7 ., Polyurethane ., ed. 3-a 1993 Editura Carl Hanser München -Viena pag.6
2. Brevet german 860.109 (1952) Bayer AG
3. Chem. Eng. News 39 (1961) pag.11
4. K. Moser : Kunststoffe 73 (1983) pag.764
5. \*\*\*Kunststoffe 87 (1997) pag.1501
6. P. Barghoorn, U. Stebani : Nachrichten aus der Chemie 46 (1998) pag.228
7. \*\*\* Kunststoffe 88 (1998) nr.10 pag.1914
8. R.J.Kumpf, E.H. Johnson -Encyclopedia of polymeric materials- 1996 editura CRC Press Boca Raton, New York, London, Tokyo pag. 7392
9. K.Uhlig -Polyurethantaschenbuch -Editura Carl Hanser München Viena 1998 pag.18
10. M.Plastic Intern. 1998 pag.72 (fără autor)
- 11.\*\*\* Plastverarbeiter 49 (1998) pag.118
12. \*\*\*Kunststoffe 85 (1995) pag.1761
13. J.Seachtling -Kunststofftaschenbuch ed.26 -1995-editura Carl Hanser München -Viena pag.25
14. A.Chapelle -Kunststoffe 85 (1995) pag. 1636-1640
15. A. Bueskens -Recycling International 1984 pag. 534
16. P. Mapleston -Modern Plastics International 1988 pag.32-35
17. H.Alter-Resource Recovery and Conservation 5 (1980 ) pag. 39
18. T.A.Bright - G.E.Mc. Kee- Nachr. Chem.Techn. Lab. 43(1995) pag.237
- 19.A.Thomanek-, Nachr.Chem.Techn.Lab. 45(1995) pag. 205
20. B.Huckestein- VDI-Kunststofftechnik 1996 pag. 7
21. Makromol. Chemie, Recycling of Polymer vol 57 , May 1992 , Macromol. Sympos. 1992 pag.1-386
22. H.Alter - „Encyclopedia of Chemical Technology „, Editura Academic Press Inc. San Diego, New York, Boston, Londra etc. vol. 19 ediția a 3-a 1982 pag.936-951
23. H. Alter- „, Encyclopedia of Polymer Science and Technology „, Editura Willey & sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore vol. 5 ed. 2 1984 pag. 103-128
24. C.D. Papaspyrides ,J.P. Poulakis „, Encyclopedia of polymeric materials „, 1996 Editura CRC Press- New York pag.7403
25. A.Spack -Conservation & Recycling 5 (1980) pag. 39
26. L. Thiele , R.Becker „, Encyclopedia of polymeric materials .. 1996 Editura CRC Press New York pag.6940
27. K.C.Frisch, D. Klempner -Advances in Urethan Science and Technology editura Technomic Lanchaster, Basel 1993 vol.12 pag.59
28. O. Bayer : Angew. Chem. 59 (1947 ) pag. 445
29. S.C. Reegen, K.C. Frisch : J.Polym. Sci. A-1 Part. 1970, pag. 2883
30. L.Thiele : Acta Polymerica 30 (1979 ) pag. 323
- 31.L.D.Artavia , C.W.Macosko- J.Cell. Plast. 26(1990 ) pag.490
- 32 Y.Nabata , A. Mamada, H.Yamasaki, J.Appl. Polym. Sci. 35 (1988) pag.155
33. F. E.Bailey Jr., F.E. Critchfield- J.Cell. Plast. 17 (1981) pag.333
34. R.L. Rowton -J.Cell. Plast. 16 (1980) pag.27
35. A.R. Leckart , L.S. Slovin -J.Elastomers Plast. 19 (1987) pag. 313

36. D.Feldman, A. Barbalata -Synthetic Polymers -editura Chapman & hall Londra, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras 1996 pag.272
37. C.D.Eisenbach, E.Stadler- Macromol.Chem. Phys.1995 pag.196
38. C.D.Eisenbach, H.Hayen, H.Nefzger-Macromol. Rapid. Commun. 10 (1989) pag. 463
- 39.H.S.Lee, S.L. Hsu -Macromolecules 22(1989) pag.1100
40. T.A. Giroux ,L.S. Cooper-J.Appl. Polym. Sci. 43( 1991) pag. 145
41. J.W.Backer , J.B. Holdsworth, : J.Chem. Soc. 148 ( 1947) pag. 713
42. S.L. Kaplan, L.E.Mc.Allister, A.T.Stewart- Polym.Eng. and Sci. 6 (1966) pag. 65
43. O.Bayer : Angew. Chem.59 (1947) pag. 257
44. V.E. Shashoua . J.Am Chem. Soc. 81 ( 1959) pag. 3156
45. E.Dyer, R.E. Read : J.Org. Chem. 26 (1961) pag. 4677
46. J.W.Baker, J.B. Holdsworth : J.Chem. Soc. 148 (1947) pag. 713
47. H.Kleimann : Angew. Makromol. Chemie 98 (1981) pag. 185
48. W.Neumann,P-Fischer : Angew. Chem.74 (1962 ) pag.801
- 49.W. Kern, K. J. Rauterkus, H.Sutter - Makromol. Chem. 44 ( 1961) pag.78
50. J.W.Baker , J.Gaunt : J.Chem. Soc.1949 pag. 9
51. J.Burkus: J.Org. Chem. 26 (1961) pag.779
52. J.P. Armistead, G.L.Wilkes- J. Appl. Polym. Sci. 35 ( 1982) pag. 601
53. J.F.Smith, E.C. Friedrich : J.Am. Chem. Soc.81(1959 ) pag. 161
54. K.C.Frisch,S.L.Reegen,W.V.Floutz ,J.P.Oliver: J.Polym.Sci. A-1 5 (1967) pag. 35
- 55.T.Y.T. Chui, M.H. George, J.A. Barrie- Polymer 33 ( 1992) pag. 5254
56. K.S.Lee, G.Wegner -Makromol. Chem., Rapid Commun. 6 (1985) pag.203
57. A. Sebenik, U.Osredkar, I.Vikovisek: J.Macromol. Sci. Chem. A 23 (3) 1984 pag.368
58. A. Masayuki , G. Takakazu, T. Mitsuru- J. Polym. Sci. Part A , Polym. Chem. 27 ( 1989) pag. 317
59. H.R. Kricheldorf , J.Awe -J. Makromol. Chemie , rapid Commun. 9 (1988) pag. 681
60. S.Ramesh, G.Rhadadhakrishnan- Polymer 35 (1994) pag. 3107
61. J.Kopecek, K. Ulbrich,-Progr.Polym. Sci. 9(1983) pag.1
- 62.M.Tait, G.Wilkes- J.Macromol. Sci. C 28 (1988) pag. 1
63. J.Blakwell, K.H.Gartner- Polymer 20 (1979) pag.13
64. T.K.Kwei-J-Appl. Polym.Sci.-27 (1982) pag. 2891
65. A.D.Meltzer, H.W.Spiess, C.D.Eisenbach, H.Hayen- Macromolecules 25 (1992) pag.993
66. C.D.Eisenbach, E.Stadler, Macromol. Chem.Phys. 1995 pag.196
67. M.Ilvsky, K Dusek -Macromolecules 19 (1986) pag. 2139
68. K.S.Lee, G.Wegner, S.L.Hsu- Polymer 28 (1987) pag.889
69. E.W.Fischer -Makromol.Chem. Makromol. Symp.-12 (1987) pag.123
- 70.S.R.Jin, J.M.Wiedmayer, G.C. Meyer -Polymer 29 (1988 ) pag.346
71. S.A.Viser , S.L. Cooper - Macromolecules 24 (1991) pag. 2584
72. E:L. Thomas E. J.Roche-Polymer 20 ( 1979) pag.1413
73. E.Ranucci, P. Ferruti-Macromolecules 24 (1991) pag. 3747
74. M.G.B. Mahboubian, D.Hayward, R.A. Pethrick- Eur.Polym. J 23 (1987) pag.855
75. E.Tashev,L.Zabski, S.Shenkov,G.Borossov -Eur.Polym. J.28 (1992) pag.689
76. C.D.Eisenbach, H.Nefzger, H.Hayen, V.Enkelmann- Makromol. Chem. Phys. 195 (1994) pag. 3325
77. D. K.Kakati , M.H. George -Polymer 34 (1993 ) pag.4319
78. I. Bechara- J.Cell. Plast. 15 (1979) pag.102

79. S.W. Wong , K.C. Frisch în -Advances in Urethane Science and Thechnology Editura Technomic Lanchaster vol. 10 pag.78
80. D.H.Kaelbe- Polym. Eng. Sci. 17 (1977) pag. 474
81. N.Malwitz, S.W.Wong, K.C. Frisch, P.A. Manis- J.Cell. Plas. 23 (1987) pag.461
82. Y.Camberlin, J.P. Pascault- J. Polym. Chem. Ed. 20 (1982) pag. 383
83. K.R.Carduner, R.O. Carter, M. Zinbo, J.R.Gerlock, D.R.Bauer : Macromolecules 21 ( 1988) pag.1598
84. J.T.Koberstein, L.M. Leung : Macromolecules 19 ( 1986) pag. 706
85. T.Timm -Kautschuk Gummi Kunststoffe 35 (1982) pag. 568
86. S. Abouzar, G.L. Wilkes , Z. Ophir : Polymer 23 ( 1982) pag.383
87. T.Timm-Kautschuk Gummi Kunststoffe 36 ( 1983 ) pag. 257
88. L.Klier, J.Wagner- în Raßhofer „ Recycling von Polyurethan -Kunststoffen” -editura Hüthig Heidelberg 1994 pag.175
89. J.Gerlock, J.Braslaw,M.Zinbo- Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev. 23 (1984) pag. 545
90. Brevet SUA 3.441.616 ( 1969 ) -Wyandotte
91. Brevet SUA 4.035.314 (1977 )-Firestone
92. Brevet german 2.429.437(1976) -Phoenix
93. Brevet german .2600.936 (1976)- G.Motors
94. B. Meister , H.Schaper-Kunststoffe 80 (1990 ) pag.1260
95. W.Raßhofer, J.Wagner, I.Klier -Maschinenmarkt 99 (1993) pag.30
96. J.Braslaw, J.Gerlock,- Ind.Eng.Chem. Process. Des. Dev.23 (1984) pag.552
97. Brevet german nr. 2.414.091 ( Bayer AG )
98. H.R.van der Wal -European Chemical News 9.11.1992 pag. 28
99. Brevet RDG nr. 226 575 ( B.Güttes)
100. Brevet SUA 3.441. 616 (Wyandotte)
101. M. Schmid -în Raßhofer „ Recycling von Polyurethan-Kunststoffen „ -1994 Editura Hüthig Heidelberg pag. 287
102. M. Krommenhoeck, D. Hicks „ Polyurethan Waste Management „ Editura Academic Press Inc. San Diego -1994 pag.18
103. K. Y. Wa, L.Erwin-Polym. Eng.Sci.-21 (1981) pag.212
- 104.R.M. Riber, E.L. Thomas - J.Polym. Sci. Polym. Phys. ed.23 (1985) pag. 1915
105. T.E. Lipatova, . J.Polym. Sci. Polym. Symp. 66 (1979) pag.239
106. D.Klempner : Angew. Chem. 90 (1979) pag. 104
- 107.L.Klier, J.Wagner- în Raßhofer „ Recycling von Polyurethan-Kunststoffen „ -1994 Editura Hüthig Heidelberg pag. 175
108. P. Naday : Referat la consfătuirea chimiştilor din CIPCI -mai 1985 Timişoara
109. M.Szycher, V.L.Poirier, D.Demsey-Elastomerics 115 (3) (1983) pag.11
110. H.Hein ,E.Struck în- Raßhofer „ Recycling von Polyurethan-Kunststoffen „-1994 Editura Hüthig Heidelberg pag. 409
111. M.Kugler -în Raßhofer „ Recycling von Polyurethan-Kunststoffen „ -Editura Hüthig Heidelberg 1994 pag.417
112. D.E.Vesper, E. Guhr -Kunststoffe 83 (1993) pag. 908
113. R.Holinghaus, K.Niemann-Kunststoffberater (4/1993) pag.51
114. Brevet românesc nr. 84557 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, A. Crâlov ,N.Marcu, A. Pampu, Ş. Pretorian, T.A. Târnăveanu, V. Muntean ( titular PRETIM Timişoara)-1982
115. Brevet românesc nr. 88298 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean ( Titular SPUMOTIM Timişoara)-1983



116. H.J.Seachtling :Kunststoffaschenbuch ediția 25-a -1992 editura Carl Hanser München - Viena pag. 116 ,126 ,127
117. Th.Völlker : Referat intern Brabender-Duisburg -1996 pag.1
118. Brevet românesc nr. 84558 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean (Titular DERMATINA Timișoara)-1982
119. Brevet românesc nr. 85 613 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean ( Titular DERMATINA Timișoara)-1982
120. Brevet românesc nr. 85 614 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean ( Titular DERMATINA Timișoara )-1982
121. Brevet românesc nr. 85 966 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean ( Titular DERMATINA Timișoara )-1982
122. Brevet românesc nr. 85 968 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean, L.Eremie ( Titular DERMATINA Timișoara)-1982
123. Brevet românesc nr. 88 466 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean ( Titular PRETIM Timișoara)-1983
124. Brevet românesc nr. 90 065 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean, E.Bădescu ( Titular SPUMOTIM Timișoara)-1984
125. Brevet românesc nr. 90 560 Autori : P. Naday, V. Cotorobai, N. Marcu, T. A. Târnăveanu, V. Muntean, E.Bădescu ( Titular SPUMOTIM Timișoara)-1984
- 126.N.H. Röder -Kunststoffberater-5/1997-pag.23
127. M.Modesti, F.Simoni, S.A. Rienzi „ SPI-Conference“ -Nisa 1991 pag. 370
128. B.Meister, H.Schaper. Kunststoffe 80 (1990 ) pag. 1260
- 129.S.Franyutti,O.H. Cloutier, P.Seifert- SPI Conference Nisa 1991 pag. 698
130. D.R. Paul, S. Newmann „Polymer Blends „Editura Academic Press Inc. San Diego, New York, Berkley, Boston,Londra-vol.1 pag. 35-62
- 131 D.R.Paul, S. Newmann „ Polymer Blends „Editura Academic Press Inc. San Diego Vol. 2 pag. 16-139
132. N.P. Chereminisoff „ Handbook of Polymer Science and Technology „ editura M.Dekker New York, Basel 1989-pag-121-187
- 133.D.Klempner , K.C. Frisch „ Polymer Science and Technology „ Editura John Willey & Sons New York-1977 vol.3 pag.24-69
- 134.S.Abouhzar, G.L. Wilkes -J.Appl. Polym.Sci. 29 (1984) pag. 32
135. W. Raßhofer, J.Wagner, L.Klier- Maschinenmarkt 99 (1993) pag. 30
136. P.Müller,R.Ries -Makromol. Chem. Makromol. Symp. 57 (1992) pag.175
- 137.S.Wu -Poym. Eng. Sci.-27 (1987) pag.335
138. S.Wu -Polymer 26 (1985) pag. 1855
139. R.E. Gaskell- J. Appl. Mechanics 17 (1950 ) pag. 334
140. R.Rautenbach -Chem. Ing. Techn 34 (1962) pag. 231
141. M.T.Shaw - J.Appl. Polym.Sci. 18 (1974) pag. 449
142. B.Meister, H.Schaper -Kunststoffe 80 (1990 ) pag. 1260
143. M.Salem , W.E.Baker-J.Appl.Polym.Sci. 39 (1990 ) pag.655
144. H.Trawinski- Chem. Ing. Tech. 50 (1978) nr. 10 pag. 856
145. R.Casper, L.Morbitzer -Angew. Makromol. Chemie 58 /59 (1977) pag. 1-35
146. C.R.Lindsay, D.R.Paul, J.W.Barlow- J.Appl. Polym. Sci. 26 ( 1981) pag. 1-8
147. M.T.Shaw- Polym. Eng. Sci. 22 (1982) pag. 115
148. B. Wunderlich -Macromolecular Physics vol. 1 1973 pag. 246
149. W.Frank, H.A.Stuart - Kolloid Z.Z.Polym. vol. 225 (1968 ) pag. 1-6

150. L.Morbitzer, K.H.Ott în Braun, Becker-Kunststoffhandbuch Editura Carl Hanser München vol. 3/2 -1993 pag.14
151. D.R.Paul, J.W. Barlow J.Macromol Sci. rev. Macromol. Chem. C 18 (1980) pag. 109
152. J.Zimmermann - în H.Mark, E.Bikales, D.Overath, G.Menges .. Encyclopedia of Polymer Science and Technology .. ediția a 2-a Editura John Willey & Sons New York 1988 vol. 11 pag. 315
153. D.Freita, D.Grigo, P.R.Müller, W.Nouveverte' - în H.Mark, E.Bikales, D.Overath, G.Menges .. Encyclopedia of Polymer Science and Technology .. Editura John Willey & Sons -New York ediția a 2-a 1988- vol. 11 pag. 315
154. L.Erwin-Polym. Eng. Sci.18 (1978) pag.738
155. Becker, Braun, Felger -"Kunststoffhandbuch" Editura Carl Hanser München vol. 2/2 ediția a 2-a 1983 pag. 1020
156. F.J.Tessie : Polym. Letters 24 ( 1986) pag. 25
157. S.Wu -J.Polym.Sci. C 34 (1971) pag. 19
158. C. Simionescu, C.Vasiliiu -Oprea -Mecanochimia compușilor macromoleculari .. -1967 editura Academiei RSR-București
159. P. Naday- Referat la salonul de invenții -Timișoara iulie 1985
160. L.S.Utraki : Int. Polym. Process 2 (1987) pag. 3
161. J.A.Foreman, R.Smith, R.Blaine -Studiu intern TA Instruments 1996-pag. 1-6
- 162.D.Kranz, L.Morbitzer, K.H.Ott, R.Casper- Angew.Makromol. Chemie 58/59 (1977) pag.213
- 163.K.Min-Adv. Polym.Technol. 7 (1987) pag. 243
164. M.M. Sain, J.Oravec,E.Sain, J.Beniska : Acta Polymerica 43 (1992) pag. 51
165. A: Y.Coran, R.P. Patel -Rubber Chem. Technol.56 (1983) pag. 1045
166. K.Mori , Y.Nakamura -j.Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.16 (1978) pag. 2055
167. R.Kumpf, E.H.Jonsson,J.S.Wiggins-în .. Encyclopedia of Polymeric Materials .., pag. 7392
- 168.L.Sun, J.J. Aklonis, R.Salovey - Polymer Eng. and Science -33 (1993) pag. 1308
- 169.W.Geißle -Rheol. Acta 15 (1976) pag.305
- 170.H.M. Laun, -J.Rheol. 30 ( 1986) pag. 459
- 171.H.M. Laun- Rheol. Acta 18 (1979) pag. 478
- 172 F..Ramsteiner-Kunststoffe 73 (1983) pag. 148
173. M.Lamberty -Plast. Mod. Elast. 26 (1974) pag. 82
174. H.Schuch- Rheol. Acta 27 (1988) pag.384
- 175.M.Pahl, W.Geißle, H.M.Laun-"Praktische Reologie der Kunststoffe und Elastomere"-1995 ed.4-a editura VDI Düsseldorf pag.220
176. A.Kaplan,Z.Tadmor--Polym. Eng. Sci. 14 (1974) pag.58
177. B.Rabinowitsch -Z-Phys. Chem. 145 A (1929) pag. 1-26
178. G.Langer : Rheol. Acta 17 (1978 ) pag. 77
179. W.P. Cox , E.H.Merz -J-Polym. Sci. 28 (1958) pag. 619
180. M.H.Pahl,W.Geißle, D.Linnemann -" Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen und Lösungen .. -editura VDI Düsseldorf 1983 pag.145
181. Y.W.Kim, C.D. Han, -J.of Appl.Polym.Sci. 20 (1976) pag. 2905
- 182.R.H.Boyd- Polymer 26 ( 1985) pag. 1123
- 183.H.P. Schriber- Polymer 13 (1972) pag. 192
- 184.M. Okabe, K.Mitsui, F.Sazui, H.Matsuda- Polym. J. 21 (4) pag.313 (1989)
185. A.Celli, D.E.Zanatto- Termoch. Acta 269/270 (1995) pag. 191
- 186.H.W.Starkovcather- Jr. Macromolecules 23 (1990) pag.328
- 187.S.Knappe, C.Mayo-Kunststoffe-Plast Europe 12 (1995) pag. 16



188. E. Kaisersberger, S. Knappe, J. Opfermann, H. Mühler - Journal of Thermal Analysis- 40 (1993) pag. 821
189. E. Turi- "Thermal Characterization of Polymeric Materials .. editura Academic Press San Diego, Londra, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto ediția a 2-a 1997 vol. 1 pag. 324
190. R.F. Boyer- Polymer 17 (1976) pag. 996
191. J.D. Ferry- „Viscoelastic Properties of Polymers „,-Editura John Willey & Sons New York pag. 469
192. R. Meridith, H. Bay, J. Sung- J. Polym. Sci. 61 ( 1962) pag. 271
193. T. Murayama- „Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials „,-editura Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam ediția a 2-a 1982 pag. 324
194. B.E. Read, G.D. Dean- „, The Determination of Dynamic Properties of Polymers and Composites „,-editura J. Willey & Sons New York 1978 pag. 123
195. T. Murayama -în „, Encyclopedia of Polymer Science and Technology“ ediția a-2-a 1987 vol. 5 pag. 299.
196. P.K. Challenger -în E. Turi „, Thermal Characterization of Polymeric Materials“ Editura Academic Press San Diego, Londra, Boston, New York ediția a-2-a 1997 pag. 133
197. N.G. Mc.Crum, B.E. Read, G. Williams -“ Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids“ Editura J. Willey & sons Londra 1967 pag. 56
198. R.F. Boyer „, Polymeric Materials „, -1974 pag. 227
199. J.M. Andrews, I.M. Ward -J. Mater. Sci. 5 (1970) pag. 411
200. P.I. Freeman, J.S. Rowlinson- Polymer 1( 1960) pag. 20
201. K.H. Illers- Makromolekulare Chemie 127 (1969) pag. 1
202. B. Carlowitz, H. Wilski în „, Kunststoffhandbuch „, Editura Carl Hanser München vol. 1 ediția a -2-a 1990 pag. 707
203. S.S. Chang, -J. Polym. Sci. Polym. Symp. 71 ( 1984) pag. 59
204. G. Cappaccio, I.M. Ward- Polym. Eng. Sci. -15 (1975) pag. 219
205. B. Kalb, A.J. Pennings- J. Mater. Sci. -15 (1980) pag. 2584
206. K. Oberbach- Kunststoffe 63 (1973) pag. 798
207. W. Knappe- Kunststoffe 66 (1976) pag. 297
208. J. Constable- J. Mech. Eng. Sci. 12 (1970) pag. 20
209. P.I. Vincent- Polymer 13 (1972) pag. 558
210. J.L. White, W. Szydłowski -Adv. Polym. Technol. 7 (1987) pag. 419
211. P.J. Barham, A. Keller- J. Mater. Sci. 20 (1985) pag. 2281
212. P.J. Lemstra, N.A.J.M. van Arle , C.W.M. Bastiaansen- Polym. J. -19 (1987) pag. 85
213. D.S. Boudreaux- J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed. 11 (1973) pag. 1285
214. E.L. Lewis, I.M. Ward- J. Macromol. Sci. Phys. 19 (1981) pag. 35
215. G. Menges, E. Schachtenberg- Kunststoffe 73 (1983) pag. 543
216. R. Young- în “Comprehensive Polymer Science „, Editura Elsevier Oxford, New York, Tokyo vol 2 1989 pag. 511
217. J.P. Berry- J. Polym. Sci. 50 (1961) pag. 107
218. D.B. Todd, H.F. Irving -Polym. Eng. Sci. 75 (1975) pag. 437
219. K. Oberbach- Kunststoffe 79 (1989) pag. 713
220. J.T. Ryan- Polym. Eng. Sci. 18 (1978) pag. 264
221. W. Retting. Angew. Makromol. Chemie 58-59 (1977) pag. 133
222. B. Carlowitz- “Tabelarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen „, -Editura Giesel - Iserhagen ediția a 6-a 1992 pag. 17
223. P.J. Barham, R.G.C. Arridge -J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 15 (1977) pag. 389

224. R.A.W. Fraser, I.M. Ward : J.Mater. Sci. 9(1974) pag. 1624
225. E.H.Andrew : J.Mater. Sci. 9 (1974) pag. 887
226. A.I.Isayev, D.Katz, Y.Smoocha : Polym. Sci.Eng. 21 (1981) pag. 566
227. H.Ries . Kunststoffe 82 (1992) pag.813
228. J.Smart, J.G.Williams : J.Mech.Phys.Solids 20 (1972) pag.313
229. S.S.Sternstein, C.S. van Buskirk : în „Encyclopedia of Polymer Science and Technology „, Editura John Willey & Sons New York ediția a 2-a vol. 12 pag.470
230. R.M.Christensen: J.Appl.Mech. 47 (1980 ) pag. 762
231. T.Zysk, G.W.Ehrenstein : Kunststoffe 84 (1994) pag.165
232. J.Schmauch : Kunststoffe 81 (1991) pag. 256
233. A.F.Yee : în „ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“ Editura John Willey & Sons New York ediția a 2-a 1987 vol. 8 pag. 36
234. H.R.Brown : J.mater. Sci. 8 (1973) pag. 941
235. H.Breuer, F.Haaf, J.Stabenow : J.macromol. Sci. Phys. B 14 (3) (1977) pag.387
236. F.J.Tessye : Polym.Letters 24 ( 1986) 1 pag.25
237. K.Matsushigi, S. V. Radcliffe, E.Baer : J.Mater. Sci. 10 (1975) pag.833
238. E.H.Andrew,L.Bevan : Polymer 13 ( 1972) pag.337
239. V.B.Gupta, J.Lahiri : J.Comp. Mater. 14 (1980) pag. 286
240. W.Kaufmann, D.Hoffmann : Kunststoffe 59 (1969) pag.173
241. G.Kämpf : Angew. Makromol. Chemie 611 ( 1977) pag.297
242. M.Beltzung, J.Herz,C.Picot-Macromolecules 16(1983) 580
243. H.L.Kienbaum-Kunststoffe 61 (1971) pag.545