

**Ingineria materialelor compozite
polimerice si procese de prelucrare
a acestora**

Şef lucr.dr.ing. CONSTANȚA IBĂNESCU

CUPRINS

I. MATERIALE COMPOZITE TERMOPLASTICE	4
I.1. INTRODUCERE	4
I.2. SCURT ISTORIC AL MATERIALELOR COMPOZITE	8
I.3. DEFINIȚII. TIPURI DE MATERIALE COMPOZITE	10
I.3.1. Sisteme poroase impregnate cu polimeri	11
I.3.2. Compozite macroscopice	11
<i>I.3.2.1. Materiale plastice metalizate</i>	13
<i>I.3.2.2. Materiale stratificate cu suport</i>	14
<i>I.3.2.3. Materiale stratificate constituite din mai multe straturi de material plastic</i>	16
I.3.3. Polimeri șarjați	17
<i>I.3.3.1. Compozite cu umpluturi disperse</i>	17
<i>I.3.3.2. Compozite cu umpluturi fibroase</i>	20
II. PRINCIPIILE OBȚINERII COMPOZITELOR TERMOPLASTICE	22
II.1. PRINCIPIILE RAMFORSĂRII CU MATERIALE DE UMPLUTURĂ	22
II. 1.1. Mecanismele de transmitere a tensiunii de la matrice la materialul de umplură	22
<i>II.1.1.1. Fibre de armare</i>	22
<i>II.1.1.2. Umpluturi disperse(fibre scurte)</i>	27
II.1.2. Modele teoretice pentru descrierea proprietăților fizice și mecanice ale compozitelor polimerice	31
II.2. CALCULUL PROPRIETĂȚILOR ELASTICE ALE COMPOZITELOR CU UMPLUTURI DISPERSE (FIBRE SCURTE)	31
II.3. ADEZIUNEA LA INTERFAȚĂ	35

II.4. MEZOFAZA	38
II.5. FENOMENE DE INTERFAȚĂ ÎN SISTEMELE POLIMER-SOLID	42
II.5.1. Fenomene fizico-chimice la granița de separare a fazelor material de umplură-polimer	45
II.5.2. Noțiuni de termodinamica legăturii polimer- solid	47
II.5.3. Metode de modificare a legăturilor la limita de separare polimer-solid	51
II.6. AGENȚI DE CUPLARE	54
II.6.1. Introducere	54
II.6.2. Mecanismul de cuplare la materialul de umplură	56
II.6.3. Interacțiunea cu polimerul	59
II.6.4. Aplicații în cazul poliolefinelor	60
II.6.5. Grefarea agenților de cuplare pe poliolefine	62
II.6.6. Agenți de cuplare silanici	64
II.7. MODIFICAREA MATRICII POLIMERICE	69
II.8. COMPOZIȚII PENTRU TRATAMENTUL DE SUPRAFAȚĂ AL FIBRELOR DE STICLĂ DESTINATE FABRICĂRII MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE POLIPROPILENICĂ	75
III. MATERIALE DE UMPLURĂ	78
III.1. TRĂȘĂTURI GENERALE	78
III.2. MATERIALE DE UMPLURĂ PE BAZĂ DE STICLĂ	83
III.2.1. Fibre de sticlă	83
<i>III.2.1.1. Principii de fabricare a fibrelor de sticlă</i>	90
III.2.2. Bile de sticlă	95
IV. TEHNOLOGII DE OBȚINERE A COMPOZITELOR POLIOLEFINICE CONȚINÂND MATERIALE DE ARMARE	96
V. BIBLIOGRAFIE	104

I. MATERIALE COMPOZITE TERMOPLASTICE

I.1. INTRODUCERE

„Materialele de umplură și/sau armare sunt adăugate polimerilor în general pentru a le îmbunătăți proprietățile fizico-mecanice și/sau prețul de cost” (Opinie generală).

Este mult timp de când această frază a început să circule în lucrările științifice, reviste și monografiile, dar ea nu este mai puțin importantă azi, după cum nu va fi mai puțin importantă mâine. Mulți cercetători și ingineri angajați în industria de polimeri cred că viitorul aparține compozitelor și, spre sfârșitul acestui secol, polimerii fără materiale de umplură vor fi considerați semifabricate, așa cum se consideră azi cauciucurile sau rășinile carbamidice.

Multe materiale termoreactive sunt deja utilizate sub forma compozițiilor cu grad înalt de umplere, iar compozitele rezistente, cu module înalte, ramforsate cu fibre au devenit o clasă de materiale de sine stătătoare. În multe cazuri și acoperirile polimerice și adezivii sunt tot materiale cu umplură.

Ce teritoriu a rămas neinvadat de materialele de umplură? Termoplasticele comune? Fibrele? Filmele? Dar poli(clorura de vinil) (PVC) fusese de mult și cu succes umplut cu carbonat de calciu în cazul fabricării linoleumului și al dalelor decorative. Polipropilena cu material de umplură a devenit cel mai popular material plastic cu aplicații ingineresti. De asemenea, în literatura de specialitate se pot găsi referiri la filme și fibre cu material de umplură.

Însă mai există probleme în direcția perfecționării materialelor de umplere. Îmbunătățirile aduse întregului complex de proprietăți fizice, mecanice, reologice, fizico-chimice, termice, electrice, magnetice, constituie probleme ce nu pot fi rezolvate întotdeauna spre satisfacția finală. În ceea ce privește materialele comune problema cea mai importantă este legată de îmbunătățirea economicității. Rezolvarea constă fie în scăderea prețului de cost al materialului, fie în îmbunătățirea prelucrabilității și a performanțelor.

Criza de petrol și creșterea costului energiei sunt, de asemenea, factori ce stimulează dezvoltarea materialelor compozite.

O expunere cuprinzătoare a tuturor materialelor de umplură minerale, organice și sintetice, curent utilizate, a fost publicată de Katz și Milewski [1]. Dacă la această listă impresionantă adăugăm aerul, gazele și câteva lichide vom ajunge la concluzia că aproape toate materialele, fie ele naturale sau sintetice, pot fi, într-o formă sau alta amestecate cu o matrice polimerică pentru a forma un compozit util. Tuturor materialelor de umplură trebuie să li se confere forma potrivită și distribuția dimensională cea mai indicată a particulelor; mai mult, ele trebuie să fie în mod adecvat distribuite în matricea polimerică. În cazul materialelor de umplură rigide, suprafețele trebuie tratate pentru a îndepărta umiditatea și gazele adsorbite sau pentru a se asigura straturi speciale de tranziție. Tehnologia modernă a materialelor compozite se bazează pe două tehnici principale: impregnarea materialelor de umplură cu o topitură de polimer și compundarea materialelor de umplură cu polimer topit. Dar acest lucru nu înseamnă, bineînțeles, că nu există și alte procedee și, mai ales, că nu apar mereu noi tehnici. Un exemplu în acest sens îl reprezintă umplerea în timpul polimerizării.

Stadiul actual în domeniul fabricării compozitelor cu matrice polimerică nu permite discutarea tuturor problemelor de interes dintr-un punct de vedere unitar. Cantitatea de date acumulate până acum este prea mare pentru a permite o analiză cuprinzătoare a tuturor aspectelor implicate, chiar în cadrul unei monografii.

Este ușor să se postuleze necesitatea umplerii la scară de masă a termoplasticeilor pe fondul tendinței generale de creștere a prețului petrolului și energiei. Dar, oricine acceptă această idee trebuie să fie pregătit să răspundă la cel puțin trei întrebări:

1. Există căi de a păstra, în materialele cu umplură, plasticitatea și rezistența la șoc, esențiale în termoplasticele fără umplură?
2. Cum să se asigure același grad de prelucrabilitate în materialul cu umplură, ca și în cel fără?

3. Cum să amesteci materialul de umplură cu matricea polimerică fără consum suplimentar de putere și fără deteriorarea proprietăților componentelor individuale?

Aceste întrebări au devenit acute în ultimii ani datorită creșterii competiției dintre materialele compozite și cele cu structură convențională. Ele sunt în mod repetat discutate în literatură [2, 3]. Totuși suntem încă departe de ținta utilizării pe scară largă a materialelor termoplastice cu umplură, deoarece producția lor totală nu a atins decât 1% din producția anuală a termoplasticelor obișnuite. Mulți specialiști susțin că umpluturile minerale îmbunătățesc rigiditatea, duritatea și stabilitatea dimensională a produselor, dar alții insistă că ele vor crește friabilitatea și vâscozitatea topiturii. În plus, materialele de umplură fibroase sunt capabile să îmbunătățească rezistența mecanică și rezistența la tracțiune dar, în afara avantajelor menționate, ele fac materialul mai costisitor.

Există motive să se presupună că cele mai multe companii de prelucrare a materialelor plastice au desfășurat cercetări intense, în ultimele decenii, în domeniul compozitelor. În cele mai multe cazuri cercetarea se bazează pe următoarele postulate:

1. Matrice poate fi orice polimer sau copolimer comercial.
2. Tehnica de bază în producerea compozitelor este amestecarea sau compoundarea materialului de umplură cu polimerul topit într-un dispozitiv mecanic adecvat.
3. Întrucât producția și controlul proprietăților materialelor plastice și compozitelor sunt ramuri ale tehnologiei prin ele însele, tot ceea ce un specialist în compozite are de făcut este de a combina componentii potriviți și de a alege aditivii capabili să modifice proprietățile structurilor de interfață.

O serie de aspecte teoretice și tehnologice, încă nerezolvate, ridică probleme specialiștilor. Câteva din cele mai importante sunt:

A) Aspecte teoretice:

1. Principiile ramforsării polimerilor cu materiale de umplutură disperse, la deformații joase și înalte, nu sunt încă complet elucidate. În timp ce adăugarea de negru de fum ultrafin dispersat și silice în elastomeri conduce la îmbunătățirea globală a proprietăților, suntem, încă, departe de obținerea unui efect similar în cazul materialelor termoplastice.
2. Calculele proprietăților mecanice ale compozitelor cu matrice polimerică, în termenii mecanicii liniar-elastice, sunt în concordanță suficient de bună cu experiențele. Totuși, apar dificultăți teoretice considerabile în cazul rapoartelor de umplere mari sau medii, una din principalele probleme fiind interacțiunea dintre particulele materialului de umplutură.
3. În calculul caracteristicilor finale de rezistență ale compozitelor polimerice trebuie luate în considerare mecanismele de rupere, care reprezintă fenomene foarte complexe, depinzând de un număr foarte mare de factori. Clasificarea acestora, aranjarea lor în concordanță cu contribuția relativă și interrelațiile lor sunt încă la un nivel scăzut de dezvoltare.
4. Rezistența la șoc a matricilor polimerice umplute cu particule rigide sau cu fibre este de interes deosebit pentru tehnologi, atât timp cât, de fapt, ea reprezintă punctul slab al celor mai multe materiale compozite. Întărirea materialelor termoplastice prin modificarea cu elastomeri ar părea să deschidă noi căi pentru soluționarea acestei probleme.
5. Lucrările ce analizează reologia termoplasticelor cu materiale de umplere, publicate până acum, nu au făcut decât ceva mai mult decât descrierea relațiilor empirice.
6. Straturile interfaciale în compozitele cu matrice polimerică au atras, în mod deosebit, atenția cercetătorilor. Deși există opinia, aproape unanimă, că aceste straturi manifestă o influență extrem de importantă asupra proprietăților mecanice și reologice, la fel ca și asupra prelucrabilității întregului sistem, cunoștințele în ceea ce privește organizarea lor sunt surprinzător de sărace. Tratările teoretice, de obicei, se mulțumesc cu modele de adeziune bună sau rea.

B) Aspecte tehnologice

1. Cum se întâmplă în general, și în acest domeniu realizările tehnologice sunt cu mult înaintea abordărilor teoretice. Materialele termoplastice ramforsate cu fibre de sticlă și-au găsit multiple aplicații, la fel ca și cele cu umpluturi disperse. Eforturile tehnologilor au fost, în bună măsură, canalizate spre optimizarea sistemelor existente.
2. În cazul materialelor termoplastice ramforsate probleme importante sunt legate de păstrarea raportului de formă inițial al materialului de umplură, asigurând orientarea optimă și îmbunătățind adeziunea dintre materialul de ramforsare și matrice.
3. Utilizarea tehnicii de umplere în timpul polimerizării constituie un progres evident față de tehnicile clasice de amestecare și compoundare.
4. Diversitatea metodelor existente de grefare a macromoleculor pe suprafața materialelor de umplere este în contradicție cu datele, nu tocmai abundente, referitoare la proprietățile compozitelor rezultate.
5. Se caută noi agenți de cuplare mai ieftini și mai eficienți precum și noi matrici polimerice pentru realizarea de compozite cu proprietăți predeterminate.

I.2. SCURT ISTORIC AL MATERIALELOR COMPOZITE

O examinare a istoriei materialelor compozite evidențiază o implicare deosebită a omului primitiv în utilizarea resurselor naturale ale pământului. Este clar că, în anumite împrejurări, combinarea a două materiale diferite, poate avea rezultate mai bune decât în cazul utilizării materialelor unitare.

Un material compozit este realizat atunci când două sau mai multe materiale, prin combinare, conduc la un produs cu proprietăți superioare [4].

Constrâns chiar de instinctele sale animalice să folosească o piatră pentru a sparge coaja unei nuci sau a lovi un inamic, omul primitiv și-a dat seama că aceiași piatră legată de o bucată rezistentă de lemn, poate fi folosită mai eficient. De asemenea, se pare că unele materiale compozite

preistorice au luat naștere din impulsuri artistice de moment, nefiind rodul unei decizii impuse de funcții specific planificate.

Întrucât culturile preistorice au folosit materiale de origine litică sau organică: lemn, fibre naturale, semințe, coji, oase, frunze de copac etc., multe din aceste compozite au dispărut datorită caracterului lor biodegradabil. Totuși unele structuri de lemn au reușit să supraviețuiască în regiunile cu climă uscată. Câteva statuiete de lemn, vechi de mii de ani, se găsesc și acum într-un muzeu din Cairo.

Unele din cele mai deosebite materiale compozite, sunt cele realizate prin inserția pietrelor prețioase și lipirea cu adeziv pe suprafețe de marmură. Aditivii utilizați sunt rășini de conifere, smoală și rășini de la alte plante. Tabelul I.1. prezintă evoluția istorică a materialelor compozite.

Tabelul I.1.

Evoluția istorică a materialelor compozite

Clasa	Timpul aprox. al apariției	Descriere
I	20 000 ani față de prezent	Combinatii ale materiilor prime naturale
II	20 000 - 5 000 ani	Combinatii ale materiilor prime naturale din care cel puțin una a fost modificată fizic pentru a putea permite apariția funcționalității
III	5 000 î.e.n. - 1 100 e.n	Combinatii de materiale native, din care unele au fost modificate fizic și/sau chimic
IV	1 100 - 1 900 e.n.	Control tehnic pentru a se obține consistența și uniformitatea materialelor modificate
V	sec. XX	Materialele încadrate în această clasă nu mai corespund materiilor prime. În multe cazuri materialele și produsele obținute au suferit intense tratamente termice, fizice, chimice și/sau radiative.

Apariția materialelor plastice, ca rezultat al descoperirii compușilor macromoleculari în a doua jumătate a secolului al XX-lea, a deschis noi posibilități și în domeniul realizării de materiale compozite. La început s-au realizat compozite specifice, prin înglobarea de diferiți aditivi în matricile polimerice. Realizarea de materiale plastice compozite a cunoscut un avânt deosebit mai ales după descoperirea tehnopolimerilor și a principalilor polimeri cu aplicații speciale. Primele compozite s-au realizat prin armarea polimerilor cu fibre de sticlă. O dată acceptate aceste produse, mai ales în SUA, Europa și Japonia, gama polimerilor ramforșați a crescut foarte mult, în același timp multiplicându-se și sursele lor de realizare.

I.3. DEFINIȚII. TIPURI DE MATERIALE COMPOZITE

Materialele compozite au cunoscut o gamă largă de definiții, fără a se putea spune că există una unanim valabilă și acceptată. Unele școli încearcă să definească aceste structuri ca materiale care au drept matrice o fază continuă ce înconjoară materialul de umplutură, în timp ce alții acceptă ca materiale compozite toate structurile care sunt neomogene și formate din mai multe faze.

Prin **compozite polimerice** se înțeleg materialele care au în compoziția lor cel puțin doi componenți, cu structură chimică diferită, termodinamic compatibili, parțial compatibili sau incompatibili, dispersați reciproc sau asociați, cel puțin unul din componenți fiind o fază polimerică unitară.

Cuvântul **compozit** impune atenției noțiunea de omogenitate, care trebuie raportată la o anumită scară de observație. Pentru polimeri este posibilă aplicarea unor metode cu rezoluție dimensională până la nivel molecular, pornind de la observația vizuală, fără aparatură, trecând prin microscopia optică, microscopia electronică cu baleiaj, microscopia optică cu neutroni, difracția cu raze X etc.

Se poate afirma că nu există polimer perfect omogen și că toți polimerii pot fi considerați materiale compozite.

La nivel supramolecular pot fi puse în evidență neomogenități datorate existenței unor domenii cristaline sau amorse, orientărilor diferite ale macromoleculilor, existenței stabilizatorilor, lubrifianților, coloranților etc. Și la această scară toate materialele polimerice pot fi considerate neomogene.

La microscară (nivel microfizic) se poate pune în evidență existența deja selectivă a unor materiale aparent omogene, constituite dintr-o fază unică, sau a unor materiale constituite din domenii distincte (faze distincte) formate, în general, dintr-un domeniu dominant (matricea), în care sunt distribuite fazele disperse, conturate net, prin suprafețe de separare, sau, mai puțin net, prin straturi de interfață. Continuitatea fazelor, forma fazei disperse, distribuțiile, sunt, de multe ori, la fel de importante ca și natura chimică și proprietățile fazelor.

Dacă se ia în considerare natura componentelor din sistem și modul de obținere, compozitele polimerice pot fi împărțite în patru subgrupe [5]:

- sisteme poroase impregnate cu polimeri;
- compozite macroscopice;
- polimeri șarjați;
- sisteme cu două sau mai multe unități monomere.

I.3.1. Sisteme poroase impregnate cu polimeri

În subgrupa sistemelor poroase impregnate cu polimeri se includ compozitele polimerice care au la bază materiale ceramice, beton sau lemn, impregnate sau amestecate cu polimeri (fig. I.1).

Această subgrupă de compozite polimerice, deși utilă în numeroase sectoare de activitate, nu prezintă interes în industria de prelucrare a materialelor plastice.

I.3.2. Compozite macroscopice [6]

Din subgrupa compozitelor macroscopice (fig. I.2) interes deosebit prezintă filmele aplicate pe suport, laminatele și materialele cu structură celulară.

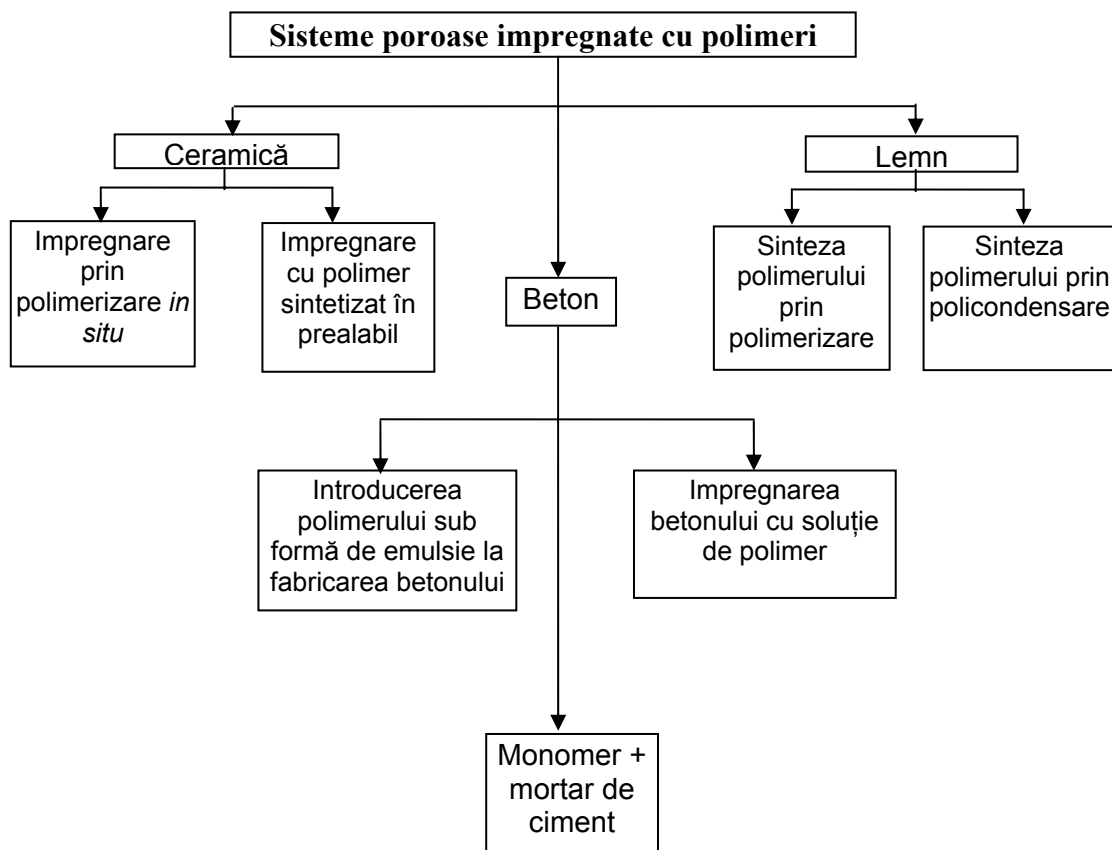


Fig.1.1. *Principalele tipuri de compozite polimerice din subgrupa sistemelor poroase impregnate cu polimeri*

Filmele aplicate pe suport și laminatele se încadrează într-o categorie unică de materiale compozite polimerice cunoscută sub numele de **materiale stratificate**. În această categorie se includ:

- materiale plastice metalizate;
- materiale stratificate cu suport (hârtie, folii metalice, celofan, țesături etc.);
- materiale plastice constituite din mai multe straturi de polimeri (folii, plăci, profile).

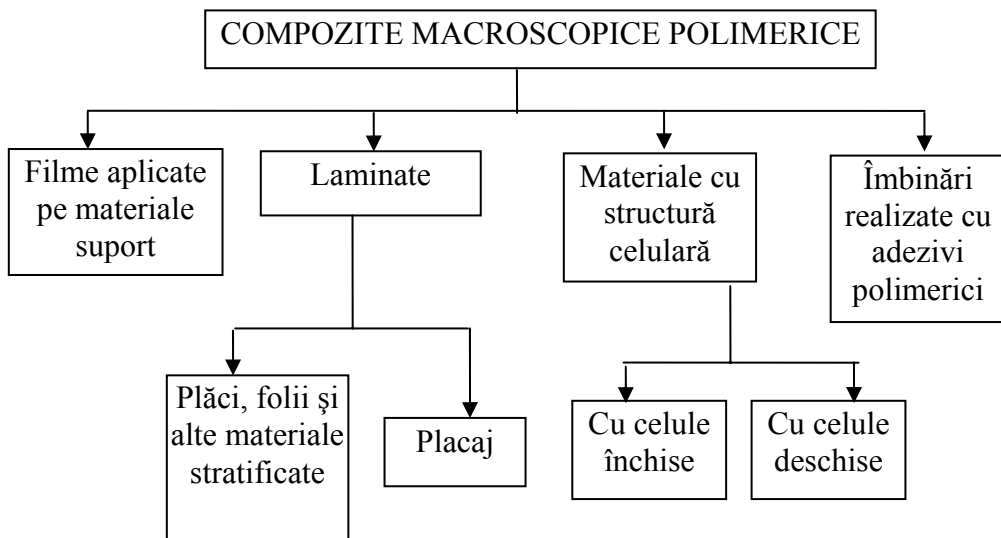


Fig. 1.2. *Principalele tipuri de compozite macroscopice polimerice*

1.3.2.1. Materiale plastice metalizate

Aceste materiale se impun din ce în ce mai mult pe plan internațional datorită, în principal, avantajelor conferite de prezența suportului de material plastic:

- materialele plastice sunt mai ușoare decât metalele, fapt care conduce la creșterea eficienței funcționale a produsului;
- prețurile pe unitatea de volum pentru materialele plastice sunt de 2 până la 10 ori mai mici decât cele ale metalelor, astfel încât, chiar dacă reperele din material plastic trebuie să fie mai groase pentru obținerea unei rigidități echivalente cu cea a metalelor, tot este mai avantajoasă utilizarea acestora;
- materialele plastice pot fi placate direct ca urmare a faptului că suprafețele produselor prezintă un grad avansat de finisare chiar din procesul de formare;
- materialele plastice utilizate ca suport pentru placări au rezistența chimică superioară metalelor, evitându-se, astfel, pierderile prin coroziune, precum și contaminarea soluțiilor utilizate pentru placare;

– cheltuielile globale ale procesului de placare sunt sensibil inferioare în cazul utilizării materialelor plastice în locul metalelor.

Prin placarea materialelor plastice cu metale se ameliorează sensibil și unele caracteristici ale acestora. În general, se constată o creștere a rigidității, durității, rezistenței la flacără, la radiații ultraviolete și a rezistenței față de solvenți.

Cu toate că pe plan mondial placările de materiale plastice cu metale nu se utilizează încă pe scară largă, în SUA și țările Europei de Vest acest procedeu este destul de răspândit. În aceste țări, anual, se plachează prin electrodepunere și evaporare sub vacuum milioane de m² de ABS și polipropilenă. În afara acestor două tipuri de materiale plastice pot fi metalizați și alți polimeri ca polifenilenoxid modificat (Noryl), poliarileter (Arylon), policarbonați (Lexan, Makrolan), polisulfone (Ucardel), poliacetati (Derlin), poliamide armate (Vydyne) etc.

Metalizarea polipropilenei prezintă o serie de avantaje chiar față de ABS, și anume: finisarea suprafeței este excelentă, absorbția de suprafață este inferioară ABS-ului, produsul prezintă rezistență chimică superioară, aderența metalului la suprafața polimerului este foarte bună. Dar PP metalizată prezintă și o serie de dezavantaje: coeficient de dilatare ridicat, deformabilitate, rezistență scăzută la șocuri mecanice.

Materialele plastice metalizate au numeroase domenii de utilizare: construcția de autovehicole (grile de radiator, suporturi de rame de fixare a luminilor de poziție, borduri interioare etc.), componente de fixare în instalațiile sanitare, piese radio și TV, obiecte de uz casnic etc.

În ultimii ani de un interes deosebit s-au bucurat foliile metalizate utilizate, în special, în producția de ambalaje. Se pot produce folii metalizate din polietilentereftalat (PETP), poliamide (PA), polietilenă (PE) și polipropilenă (PP).

1.3.2.2. Materiale stratificate cu suport

În funcție de natura și structura stratului de material plastic și de natura materialului suport se distinge o gamă largă de astfel de materiale:

- a) suport acoperit pe o singură față cu un strat de material plastic;
- b) suport acoperit pe o singură față cu mai multe straturi de material plastic;
- c) suport acoperit pe ambele fețe cu straturi de material plastic;
- d) un strat de material plastic înglobat între două straturi de material suport.

Stratul de material plastic este alcătuit din una sau mai multe pelicule de amestecuri pe bază de polimeri. În legătură cu natura chimică a polimerilor ce stau la baza amestecurilor pentru stratificare se poate spune că este de o asemenea diversitate, încât orice încercare de clasificare devine extrem de dificilă. Se pot utiliza: PE, PP, copolimer etilenă-acetat de vinil (EVA), etilenă-alcool vinilic, dar și PVC, policlorură de viniliden, PA, poliuretani (PU).

Cele mai cunoscute procedee de stratificare cu materiale plastice sunt [7-9]:

- cu cilindru de presiune;
- cu cilindru prin contact;
- cu cilindri prin transfer;
- cu cilindri gravați;
- cu cilindru invers;
- cu perdea;
- cu raclu;
- cu baghete;
- cu raclu de aer;
- cu lamă flexibilă;
- prin pulverizare;
- prin periere;
- prin calandrare;
- prin extrudere.

1.3.2.3. Materiale stratificate constituite din mai multe straturi de material plastic

În această grupă se includ, în primul rând, foliile stratificate, plăcile stratificate și unele tipuri de profile.

Pentru obținerea de folii stratificate (cu referire numai la cele realizate din mai multe straturi de material plastic) pot fi luate în considerare următoarele procedee:

- stratificarea prin adeziune;
- coextruderea.

Pentru realizarea unor folii stratificate prin depunerea de straturi de material plastic pe un suport tot din material plastic se pot utiliza toate procedeele menționate la fabricarea materialelor stratificate cu suport. Dintre aceste procedee, însă, cea mai largă utilizare o au stratificarea prin calandrare și prin extrudare.

Folosirea coextrudării la fabricarea foliilor stratificate prezintă următoarele avantaje:

- asigură obținerea foliilor stratificate direct, fără a mai fi necesare alte operații suplimentare;
- materialele plastice ale căror topituri au o stabilitate redusă și nu pot fi formate singure în filme, pot fi prelucrate fără probleme, prin coextrudare;
- prin schimbarea naturii straturilor, foliile coextruse pot fi utilizate în numeroase domenii;
- grosimea filmelor poate fi reglată prin modificarea raportului de suflare.

Pentru fabricarea de țevi stratificate se folosesc instalații obișnuite de extrudare, prevăzute cu două sau mai multe extrudere și un cap de profilare de construcție specială.

Dacă se face o analiză de ansamblu asupra domeniilor de utilizare a foliilor stratificate se constată că, cel mai adesea, ele se utilizează în industria ambalajelor pentru:

- ambalarea produselor lichide și sub formă de pastă;

- ambalarea produselor sub formă de pulbere;
- ambalarea produselor sub vid;
- ambalarea aseptică;
- sterilizarea la cald a produselor din ambalaj.

I.3.3. Polimeri șarjați

Dintre compozitele polimerice care se încadrează în subgrupa polimerilor șarjați (fig. I.3.) interes deosebit prezintă materialele compozite cu umpluturi disperse și compozitele cu umpluturi fibroase (de armare).

I.3.3.1. Compozite cu umpluturi disperse

Compozitele cu umpluturi disperse (materiale plastice șarjate) reprezintă compoziții alcătuite din polimeri și materiale de umplură sau șarjare. Polimerii folosiți la fabricarea acestui tip de materiale pot fi termoreactivi (rășini fenolformaldehidice, carbonilice, epoxidice, poliesterice nesaturate etc.) sau termoplastice (poliamide, poliolefine, policlorură de vinil, polisulfone, policarbonați ș.a.).

Ca materiale de umplură disperse pot fi utilizate: nisip, cuarț, diatomee, silice (praf, coloidală, aerogel), caolin, mica, silicați (de sodiu, potasiu, aluminiu), talc, metasilicat de calciu, azbest, ticla (fulgi, microsferă goale sau pline, granule), calcar, cretă măcinată, carbonat de calciu precipitat, oxizi metalici (de zinc, aluminiu, titan, mangan), sulfat de bariu, carbură de siliciu, negru de fum, făină de lemn, scoartă de copac măcinată, lignină etc., dacă au o dimensiune submilimetrică. Principalele tipuri de polimeri șarjați sunt incluse în fig. I.3.

Din punct de vedere teoretic asocierile care pot fi realizate între diferiți polimeri și gama largă de materiale de umplură sunt infinite. În practică, însă, deși numeroase, asocierile polimer - material de umplură sunt limitate.

Dintre polimerii termoplastici la prelucrarea cărora se pot introduce materiale de umplură, cei mai importanți sunt: poliolefinele, poliamidele, polimeri de tip ABS,, poliesterii, policarbonații, PVC. Modul în care

materialele de umplură influențează caracteristicile acestor polimeri depinde de natura polimerului, natura și proporția materialului de umplură, condițiile de obținere și prelucrare a amestecurilor [9, 10 - 13].

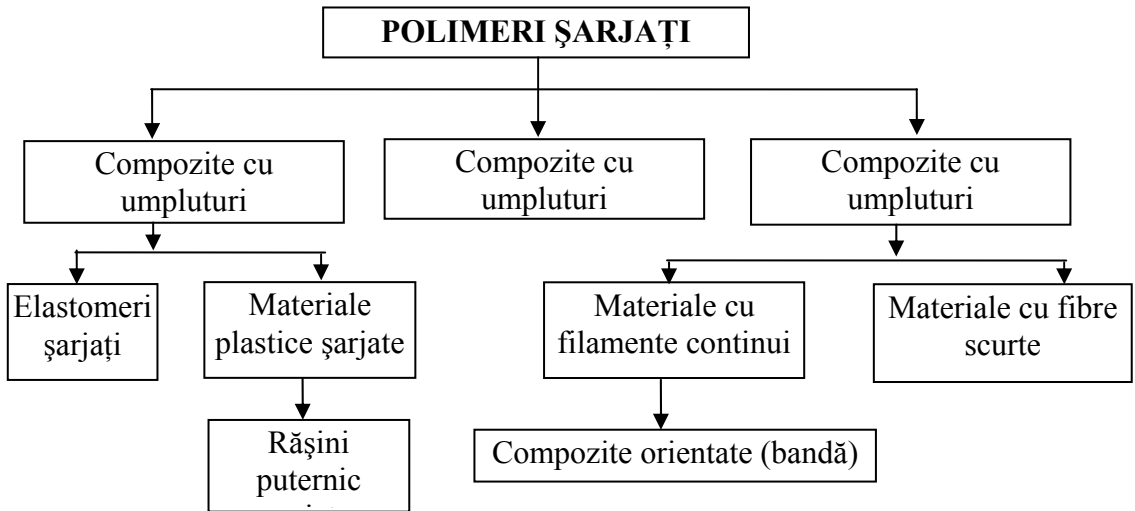


Fig.1.3. *Principalele tipuri de compozite polimerice din subgrupa polimerilor șarjați*

În mod obișnuit prelucrarea polimerilor termoplastici nu necesită materiale de umplură, introducerea acestora realizându-se fie pentru reducerea prețului de cost și îmbunătățirea prelucrabilității, fie pentru modificarea, între anumite limite, a proprietăților fizico-mecanice ale acestor polimeri.

Studiile au demonstrat că, în cazul tuturor amestecurilor formate din polimeri termoplastici și materiale de umplură, în afară de natura și proporția componentilor din sistem, caracteristicile obținute mai sunt determinate de [14]:

- forma și dimensiunea particulelor materialului de umplură;
- gradul de distribuție a particulelor materialului de umplere în faze (matricea polimerică);
- adeziunea polimerului față de materialul de umplură;

- gradul de umectare a particulelor materialului de umplutură de către polimer.

În mod obișnuit o dată cu reducerea dimensiunilor particulelor materialului de umplutură se îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor care le conțin. Datorită acestor constatări, pentru șarjarea polimerilor termoplastici se preferă materialele de umplutură foarte fin divizate, acestea asigurând și o îmbunătățire a caracteristicilor de suprafață și a proprietăților optice ale produselor. Însă, creșterea gradului de măcinare a materialelor de umplutură determină o scumpire a acestora.

Pentru obținerea unor proprietăți fizico-mecanice bune ale produselor din polimeri termoplastici care conțin materiale de umplutură disperse este necesară o distribuție cât mai uniformă a acestora în masa polimerului.

O bună adeziune a polimerului față de materialul de umplutură și capacitatea de umectare a umpluturii de către polimer permit obținerea unor compoziții cu un conținut mare de adaos și cu proprietăți fizico-mecanice acceptabile.

Deoarece marea majoritate a materialelor de umplutură sunt liofile, ele se dispersează greu în masa polimerilor, nu sunt umectate de către aceștia, iar adeziunea polimer-material de umplutură este redusă. Aceste inconveniente pot fi ameliorate dacă se recurge la un tratament de suprafață al materialelor de umplutură, realizat prin:

- interacțiunea chimică a materialelor de umplutură cu compuși care posedă grupe funcționale;
- absorbția chimică pe suprafața particulelor materialului de umplutură a unor agenți de modificare;
- acoperirea particulelor de material de umplutură cu un agent de cuplare potrivit.

Aceste procedee sunt, în general, laborioase și determină o scumpire a materialelor de umplutură, dar oferă posibilitatea creșterii considerabile a conținutului de material de umplutură în amestecuri, fără înrăutățirea caracteristicilor acestora [15].

În ultimii ani pentru modificarea suprafeței materialelor de umplură se folosesc din ce în ce mai mult compuși macromoleculari. Acest lucru poate fi realizat prin două procedee:

- polimerizarea unor monomeri pe suprafața materialului de umplură;
- acoperirea particulelor materialelor de umplură cu un strat de polimer.

Plecând de la ultimul procedeu s-a ajuns la concluzia că proprietăți fizico-mecanice bune și o ameliorare a prelucrabilității materialelor compozite se poate obține și prin introducerea directă în sistem a unor agenți de compatibilizare macromoleculari [12, 13, 16].

În marea majoritate a cazurilor pentru prelucrarea materialelor termoplastice șarjate se folosesc tehnicile utilizate în cazul polimerilor termoplastici, deosebită fiind construcția utilajelor folosite. Gama produselor ce pot fi realizate din materiale termoplastice șarjate acoperă toate domeniile de utilizare ce caracterizează materialele plastice neșarjate [12, 13, 16].

1.3.3.2. Compozite cu umpluturi fibroase

Aceste materiale reprezintă structuri complexe constituite, în principal, din două faze: un material plastic și un material de armare fibros. Materialele termoplastice folosite în realizarea unor astfel de structuri sunt diverse: poliolefine, policarbonați, poliamide, poliimide, copolimeri ABS, poliacetali, poliesteri, polisulfone, policlorură de vinil etc. Dacă în locul unui polimer se folosește un aliaj polimeric, materialul obținut se încadrează în categoria *aliajelor cu umpluturi de armare*.

Materialele de umplură fibroase pot fi continui (hârtie, țesături de diferite contexturi, tricoturi, materiale nețesute, cabluri) sau discontinui (fibre scurte sau lungi). Acestea pot să aibă la bază sticla, azbest, grafit, bor, safir, polimeri naturali sau sintetici.

Materialul plastic (matricea) conferă rezistență mărită la unele solicitări mecanice (compresiune și în unele cazuri la presare), la coroziune și la acțiunea agenților atmosferici. El dă posibilitatea să se realizeze

materiale mai ușoare, termoizolante, forme și culori mai atrăgătoare și din care se pot realiza piese mai ieftine.

Materialele de armare fibroase îmbunătățesc unele caracteristici fizico-mecanice (rezistența la tracțiune, contracția în timpul formării) și micșorează inflamabilitatea produselor. Artă celui ce execută produse din compozite cu materiale fibroase constă în alegerea competentă a componentelor în funcție de exigențele exploatații și pentru a se obține un material cu caracteristici cât mai bune la un preț de cost competitiv.

Pentru formarea compozitelor armate, cu matrice termoplastică, se folosesc procedeele obișnuite de formare a materialelor plastice nearmate, în mod deosebit *extruderea* și *injecția*. Gama produselor ce pot fi realizate din aceste compozite se suprapune peste cea realizată din materiale plastice nearmate dar include și unele destinații speciale, de performanță.

Față de compozitele prezentate până acum, aliajele cu umplutură de armare prezintă avantajul că, prin alegerea convenabilă a polimerilor din sistem, se pot regla adecvat atât caracteristicile fizico-mecanice și de prelucrare ale materialului rezultat, cât și adeziunea dintre matricea polimerică și umplutura de armare.

Compozitele polimerice care conțin, simultan, umpluturi disperse și materiale de armare sunt cunoscute sub denumirea de *compozite cu umpluturi hibride*. Prin realizarea lor se încearcă o îmbinare convenabilă a avantajelor compozitelor cu umpluturi disperse și a celor cu material de armare, căutând, în același timp, să se evite dezavantajele fiecărei grupe luate separat.

Dacă în locul unui polimer se utilizează un aliaj polimeric, se obțin *aliaje cu umpluturi hibride*.

II. PRINCIPIILE OBTINERII COMPOZITELOR TERMOPLASTICE

II.1. PRINCIPIILE RAMFORSĂRII CU MATERIALE DE UMLUTURĂ

II. 1.1. Mecanismele de transmitere a tensiunii de la matrice la materialul de umplură

II.1.1.1. Fibre de armare

Se pornește de la acest exemplu deoarece considerațiile pot fi particularizate și pentru umpluturi disperse considerându-se raportul dimensional (de formă) egal cu 1.

În acest caz se ia în considerație mecanismul de transmitere a tensiunii de la matrice spre materialul de umplură, ce depinde de configurația particulelor umpluturii.

Presupunem că adeziunea între materialul de umplură și matricea polimerică este puternică, de exemplu comparabilă cu energia de coeziune din interiorul matricii [12]. Considerăm un compozit ramforsat cu fibre continui. Unei epruvete i se aplică o forță de tracțiune pe direcția fibrei. Acest efect (σ_c) va fi distribuit între matrice și materialul de umplură după cum urmează:

$$\sigma_c = E_m \nu_m \varepsilon_c + E_f \nu_f \varepsilon_c \quad (\text{II.1})$$

în care:

ε_c = deformarea în compozit;

E_m = modulul lui Young pentru matrice;

E_f = modulul lui Young pentru fibră;

ν_m = fracția de volum a matricii;

ν_f = fracția de volum a materialului de umplură.

De observat că în acest caz alungirea relativă va fi aceeași în ambele faze ale compozitului. Deoarece $E_f \gg E_m$ la $\nu_f \approx \nu_m$ efortul transmis fibrei (σ_f) va fi proporțional cu E_f/E_m .

În cazul compozitelor ramforsate cu fibre discontinui, lungi, orientate unidirecțional și considerând că se aplică aceeași forță de-a lungul fibrei, ecuația (II.1) nu mai este aplicabilă deoarece efortul nu va fi uniform distribuit de-a lungul fiecărei fibre. În fig. II.1 se prezintă schematic distribuția forței de tracțiune de-a lungul fibrei individuale (a) și distribuția forței la interfață (b).

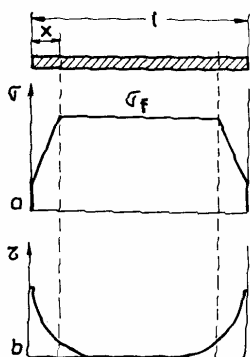


Fig.II.1. Compozit armat cu fibre lungi, unidirecționale, separate
Diagramele forței de tracțiune (σ) aplicate unei fibre de lungime l (a) și efortului de forfecare (τ) aplicat la interfață (b)

Efortul (forța) este transmis fibrei prin intermediul matricii. Presupunem că fibra are aria secțiunii transversale S , raza r și lungimea l și se consideră un segment final al său de lungime x . Ecuația de echilibru mecanic pentru acest segment este:

$$\sigma_x \pi r^2 = \int_0^x \tau(x) 2\pi R dx + \sigma_m \pi r^2 \quad (II.2)$$

în care:

$\sigma_x \pi r^2$ este sarcina de tracțiune (deformare) transmisă segmentului final de lungime x , de restul fibrei;

$\int_0^x \tau(x)2\pi r dx$ este porțiunea din efortul de tracțiune transmisă de

tensiunile tangențiale dezvoltate la interfață spre partea din față a fibrei. De observat că, în cazul matricilor elastice, $\tau(x)$ este variabilă, în timp ce în cazul matricilor plastice poate fi considerată constantă; $\sigma_m \pi r^2$ este partea sarcinii transmisă prin tensiunile normale de la matrice spre segmentul final al fibrei.

Tensiunea de la capătul fibrei este $\frac{\sigma_m \pi r^2}{\pi r^2} = \sigma_m$, ceea ce

înseamnă că este egală cu tensiunea în matrice.

Cu cât ne îndepărtăm de capătul fibrei, cu atât va fi mai mare valoarea primului termen din ecuația (II.2) de aceea cel de-al doilea termen poate fi neglijat pentru valori x mari.

Întrebarea care apare este care este limita creșterii forței aplicate fibrei. Aparent se poate crește până ce devine egală cu cea aplicată unei fibre continue. Ținând cont de această considerație se poate defini așa numita *lungime critică a fibrei*, l_c . Pentru $x \gg l_c$ efortul transmis fibrei devine maxim. În acest caz:

$$\sigma_x S_f = E_f \varepsilon_f S_f = \int_0^{x=l_c} \tau(x) 2\pi r dx \quad (II.3)$$

iar pentru o matrice plastică la care $\tau_x \cong \tau_m$:

$$E_f \varepsilon_f S_f = \tau_m 2\pi r l_c \quad (II.4)$$

Se poate vedea că l_c este o funcție de ε_f deci de tensiunea totală aplicată epruvetei compozite. Efortul (tensiunea) maxim care poate fi aplicat unei fibre se definește ca rezistența sa maximă, ceea ce înseamnă:

$$(E_f \varepsilon_f)_{\max} = \sigma_f^* \quad (11.5)$$

Se poate, deci, obține ecuația pentru l_c sub sarcină critică:

$$l_c = \frac{\sigma_f^* r}{2\tau_m} \quad (11.6)$$

Dar, deoarece lungimea critică a fibrei este funcție de diametrul d al acesteia relația se scrie frecvent sub forma:

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f^*}{4\tau} \quad (11.7)$$

Până acum s-a analizat situația ce apare la unul din capetele fibrei. Dacă se iau în considerație ambele capete lungimea critică de mai sus trebuie dublată:

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f^*}{2\tau} \quad (11.8)$$

Comparația celor două cazuri evidențiază (compozite cu fibre scurte discontinue și lungi continue) faptul că în primul caz capetele fibrei nu vor fi supuse încărcării totale. Acest fapt reduce lungimea efectivă a fibrei cu un factor $l_c/2l$ la $l > l_c$ (figura 11.2).

Cu cât sunt mai scurte fibrele de armare, cu atât este mai mică porțiunea din fiecare fibră care efectiv rezistă încercării în compozit. La $l=l_c$ fracțiunea efectivă a umpluturii fibroase este de numai jumătate din fracția reală. Acest lucru este ilustrat în fig. 11.2. în care aria triunghiului este egală cu jumătatea valorii σ_f/l_c .

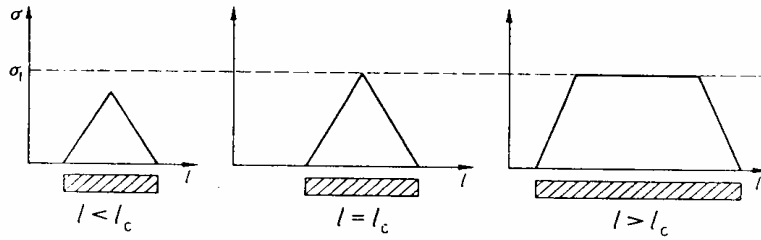


Fig.II.2. Diagrama forței de tracțiune aplicată fibrelor discontinui de diferite lungimi

Tensiunea maximă apare în secțiunea mediană a fibrei și, pentru o matrice plastică, este:

$$\sigma_{\max} \pi^2 = \tau 2\pi \frac{1}{2} \quad (\text{II.9})$$

$$\sigma_{\max} = \frac{2\tau l}{d} \quad (\text{II.10})$$

Tensiunea medie transmisă unei fibre de lungime $l \leq l_c$ este egală cu jumătatea tensiunii maxime:

$$\bar{\sigma}_f = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma(x) dx = \frac{\tau l}{d} \quad (\text{II.11})$$

Astfel ramforsarea asigurată de fibre foarte scurte va fi:

$$\sigma_c = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \quad (\text{II.12})$$

La valori $l \cong d$ (ec.II.11) efortul transmis unei particule de umplură este egal cu tensiunea de forfecare τ generată în matrice.

Deoarece $\tau_m = \sigma_m/2$ rezistența compozitului, în acest caz, va fi mai mică decât cea a matricii. Totuși această concluzie nu ține cont de transmiterea efortului de către capetele particulei de material de umplură. Din acest motiv introducerea umplurilor disperse în cantități moderate nu reduce rezistența compozitului.

II.1.1.2. Umpluturi disperse (fibre scurte)

Analizând situația ramforsării materialelor polimerice cu fibre s-ar putea concluziona că utilizarea materialelor de umplură disperse ar conduce la o scădere a rezistenței compozitului în comparație cu polimerul fără umplură. Însă această observație este susceptibilă la interpretări.

Supuși unei sarcini de tracțiune polimerii fără umplură sunt caracterizați de două puncte critice pe diagrama efort-deformație: *punctul de curgere și tensiunea finală (maximă)*. Umpluturile disperse au un efect ne semnificativ asupra limitei de curgere (în cazul unei adeziuni bune între matrice și umplură) în timp ce alungirea finală (\mathcal{E}_c^*) devine, evident, mai mică.

Efectul slab al umpluturii asupra tensiunii finale σ^* poate fi atribuit contrabalansării a două fenomene: concentrarea tensiunilor în preajma particulelor materialului de umplură (în consecință reducerea limitei de curgere) și transferului parțial al tensiunilor de la matrice la umplură.

Scăderea lui \mathcal{E}_c^* în compozit poate fi atribuită ariei mai mici ocupate de matrice în secțiunea transversală a unei epruvete supusă încercării. În acest caz este de așteptat o proporționalitate inversă între \mathcal{E}_c^* și fracția volumică a umpluturii. Astfel de relații au fost, într-adevăr, observate experimental pentru elastomerii cu umpluturi disperse. În materialele termoplastice, totuși, scăderea lui \mathcal{E}_c^* este mult mai bruscă. Este semnificativ că prin adăugarea a aproximativ 10 - 15% volumice de material

de umplutură în materialele care, în starea inițială, au valori ε ce diferă printr-un ordin de mărime, aceasta se reduce, aproximativ, la aceeași valoare.

Acest efect poate fi atribuit apariției și dezvoltării fisurilor în preajma particulelor umpluturii și formării aglomeratelor de material de umplutură, inițiate de golurile rezultate prin desprinderea parțială a matricii. Dacă o epruvetă compozită este supusă unei sarcini de tracțiune la temperaturi ridicate, valoarea ε crește deoarece materialul (ca un elastomer) devine mai puțin sensibil la defecte (fisuri).

La rapoarte de umplere mari valoarea ε devine mai mică decât cea de la limita de curgere și compozitul va începe să se rupă la $\sigma < \sigma^*$. Aceasta înseamnă o fracturare casantă a compozitului și, deci, aplicabilitatea teoriei ruperii casante (sau pseudocasante).

În concordanță cu această teorie, tensiunea finală este:

$$\sigma^* = A \sqrt{\frac{E\gamma}{c}} \quad (\text{II.13})$$

în care:

A - este un factor numeric de ordinul unității;

E - modulul de elasticitate al compozitului;

γ - este energia efectivă de suprafață a ruperii, incluzând toate procesele de disipare de energie ce însoțesc propagarea fisurii;

c - defectul efectiv ce inițiază dezvoltarea fisurii principale.

La temperaturi normale ruperea casantă a compozitelor termoplastice poate fi observată deja la rapoarte de umplere de 10 - 15% volumice.

Adăugarea particulelor rigide de umplutură produce o creștere a modulului de elasticitate proporțională cu procentul volumic al umpluturii. Energia de suprafață efectivă a fracturii este mai mare în compozit decât în polimerul fără umplutură. Cauzele sunt numeroase. Particulele dispersate fac mai lungă calea de propagare a fisurii, absorb o parte din energie și

măresc deformația plastică a matricii. Deci rezistența compozitului ar trebui să crească cu creșterea conținutului de material de umplură. Dar, în realitate, nu se întâmplă așa deoarece valoarea lui c și interacțiunile dintre golurile vecine precumpănesc.

Valoarea lui c reprezintă mărimea golurilor formate când matricea se detașază de particulele materialului de umplură datorită deformării. Natural, cu cât dimensiunea particulelor materialului de umplură este mai mare cu atât va fi mai mare și cea a golurilor formate. Se poate concluziona că este indicată utilizarea umpluturilor cu particule de dimensiuni mici, fin dispersate. O altă concluzie importantă este anticiparea unei dispersii statistice considerabile a datelor de rezistență pentru probele compozite deoarece un singur gol ce a căpătat o mărime critică poate iniția fisura principală.

Practica a demonstrat, de asemenea, existența unui număr mare de factori care conduc la complicații, cum ar fi:

A. Morfologia matricii în compozit

Cel mai sesizabil efect al materialului de umplură dispers asupra morfologiei matricii este de așteptat în cazul polimerilor semicristalini în care umplutura va afecta, în mare măsură, condițiile de cristalizare. În anumite cazuri efectul de ramforsare observat experimental poate fi explicat prin variațiile în morfologia matricii.

B. Particulele disperse ca legături transversale suplimentare ale rețelelor de tip elastomeric

Această problemă a fost studiată cel mai intens în cazul elastomerilor, fiind regăsită într-un număr considerabil de publicații [1, 12, 17, 18]. S-a stabilit experimental că un material de umplură disper are efect de ramforsare numai dacă dimensiunile particulelor sale sunt foarte mici. În mod evident particulele materialului de umplură sunt adsorbite de către macromolecule și acționează ca puncte suplimentare ale rețele macromoleculare. Aceasta se concretizează printr-o ramforsare a

materialului. Totuși, nu este posibil să se explice acest efect numai prin reticulări suplimentare.

C. Structura particulelor materialului de umplură dispers

Cei mai mulți cercetători consideră că particulele structurate ale materialului de umplură deranjează dezvoltarea fisurilor în timpul deformării materialului.

D. Porozitatea

Un efect secundar inevitabil al procesului de producție a sistemelor cu umplură este conținutul mare de goluri. Deoarece prezenței golurilor i se datorează inițierea fisurilor în timpul deformării, rezultă că ele reduc rezistența compozitului. Conținutul de goluri este mare în multe compozite datorită udării slabe a particulelor materialului de umplură de către polimer. Prezența sau eliberarea apei pe suprafața particulelor, de asemenea, favorizează formarea golurilor.

E. Aglomerarea particulelor materialului de umplură dispers

Acest fenomen se reflectă în scăderea rezistenței mecanice a compozitului datorită creșterii dimensiunilor particulelor materialului de umplură și rezistenței scăzute a aglomeratelor în sine.

F. Restructurarea moleculară a matricii

Pentru a prelucra compoziții cu grad mare de umplere a căror vâscozitate este, în general, mare trebuie utilizate temperaturi înalte și eforturi de forfecare mari. Acești doi factori inițiază procese de degradare în matrice, concretizate, în particular, într-o variație a distribuției maselor moleculare ale matricii în timpul procesului de formare. Aceste efecte trebuie luate în considerare atunci când se studiază proprietățile materialelor termoplastice cu și fără umplură.

G. Tensiuni reziduale în compozit

Coeficienții de expansiune termică ai polimerilor și umpluturilor minerale diferă, în medie, printr-un factor de zece. Acest fapt este responsabil pentru tensiunile reziduale ce rămân în compozit după întărire. În ceea ce privește materialele de umplură disperse tensiunile sunt de compresiune. Sub o sarcină de tracțiune tensiunile de compresiune ar trebui să manifeste o rezistență suplimentară la desprinderea matricii de materialul de umplură, deci să îmbunătățească rezistența compozitului. Dar, în materialele reale neomogenitățile structurale existente dau naștere unei stări tensionale complexe, ceea ce înseamnă că, în anumite puncte, sunt prezente tensiuni de forfecare și tracțiune. Acestea pot facilita propagarea fisurii și, în ultimă instanță, cauzează reducerea rezistenței materialului.

II.1.2. Modele teoretice pentru descrierea proprietăților fizice și mecanice ale compozitelor polimerice

Stadiul actual al dezvoltării teoreticii a abordării acestei probleme permite ca o serie de proprietăți fizice sau mecanice ale sistemelor compozite să poată fi calculate și prevăzute cu o precizie suficient de mare, în timp ce altele pot fi doar estimate din relații empirice sau semiempirice, iar o ultimă categorie de proprietăți nu pot fi determinate decât experimental.

Modelele cu deformații mici au fost dezvoltate, cel mai bine, în termenii teoriei elasticității atât pentru matrici polimerice casante, plastice sau elastice, cât și pentru o gamă largă de materiale de umplură.

Comportarea sistemelor compozite în cazul deformărilor înalte este mult mai complicată, depinzând de un număr mult mai mare de factor chiar în cazul aceluiași material compozit.

II.2. CALCULUL PROPRIETĂȚILOR ELASTICE ALE COMPOZITELOR CU UMLUTURI DISPERSE (FIBRE SCURTE)

Cele mai simple probleme ale mecanicii materialelor compozite implică calculul proprietăților fizice și fizico-mecanice ale materialelor ce prezintă o comportare elastică liniară, de exemplu proporționalitate între

deformațiile mici și eforturile aplicate. Este important de menționat că deformațiile pot fi mici nu numai ca medie pe întregul material ci, de asemenea, în fiecare punct ale epruvetei analizate.

Dewey [19] a fost primul care a calculat cu suficientă precizie modulul de forfecare pentru un mediu elastic cu o fracție mică ($v_{fl} = 0,1$) de incluziuni sferice. Ecuația de calcul a modulului de forfecare este de forma:

$$\frac{G_c}{G_m} = 1 - \frac{15(1 - \mu_m)(1 - G_{fl}/G_m)v_{fl}}{7 - 5\mu_m + 2(4 - 5\mu_m)(G_{fl}/G_m)} \quad (II.14)$$

în care:

G este modulul de forfecare, indicii c , m și fl se referă la compozit, matrice și materialul de umplură, iar μ_m este raportul Poisson al matricii și v_{fl} este fracția volumică a materialului de umplură dispers. De interes practic este cazul incluziunilor absolut rigide ($G_{fl}/G_m \gg 1$), într-o matrice incompresibilă ($\mu_m = 1/2$). În acest caz ecuația (II.14) se reduce la o formă mult mai simplă:

$$\frac{G_c}{G_m} = 1 + \frac{5}{2}v_{fl} \quad (II.15)$$

Când se calculează modulul lui Young (modulul pentru tensiune uniaxială E) și raportul lui Poisson μ pentru un material izotrop, expresiile:

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (II.16) \quad \text{și} \quad \mu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \quad (II.17)$$

stabilesc legătura între parametrii calculați G (modulul de forfecare) și K (modulul volumic).

Soluția problemei unui mediu elastic cu o fracție masică mică de material de umplură furnizează următoarea ecuație pentru modulul volumic:

$$K_c = K_m + \frac{(K_f - K_m)v_f}{1 + \left[\frac{(K_f - K_m)}{K_m + \frac{4}{3}G_m} \right]} \quad (II.18)$$

Astfel, ecuațiile (II.14 ÷ II.18) permit calculul parametrilor elastici ai unui compozit cu o cantitate mică de material de umplură sferic. Demn de observat este faptul că aceste ecuații includ numai parametrii elastici ai matricii și materialului de umplură și sunt independente de factorii geometrici (dimensiunea particulelor și distribuția acestora în matricea polimerică).

Trecerea de la fracții volumice mici de materiale de umplură la fracții volumice medii sau mari, deci de la incluziuni ce nu interacționează între ele la incluziuni ce generează interacțiuni, dă naștere unui număr mare de complicații. În acest caz trebuie luați în considerație un număr mare de parametri geometrici ce caracterizează un anumit mediu particular, cum ar fi distribuția dimensională a particulelor materialului de umplură și aranjamentul acestora. Ca atare încă nu s-au obținut soluții exacte pentru conținuturi mari de materiale de umplură. În schimb au fost prezentate o serie de modele particulare.

În cadrul teoriei materialelor compozite cu umpluturi disperse, în general, sunt luate în discuție două tipuri de modele:

1. - **Modele regulate** în care particulele materialului de umplură, cu aceeași formă, sferică sau rectangulară, sunt aranjate într-un astfel de mod încât să formeze o rețea regulată (cubică, hexagonală etc.) În acest caz problemele liniare au fost rezolvate fie numeric (prin metoda elementelor finite) fie, în unele cazuri, analitic.
2. - **Modele stocastice**, care, încă, presupun introducerea unor ipoteze simplificatoare cu privire la dimensiunile și distribuțiile spațiale ale particulelor materialului de umplură. Un exemplu este așa numitul model polidispers al lui Hashin [20]. În cadrul acestui model se presupune că fiecare particulă de

material de umplură de rază a este înconjurată de un strat al matricii și distribuția spațială a particulelor bistrat astfel rezultate, de rază b , este de așa natură încât tot spațiul este plin. Se presupune că raportul a/b este constant pentru toate particulele indiferent de raza lor. Deci se presupune o distribuție simultană dimensională și în spațiu a particulelor.

Un model similar, la fel de simplu, este cel propus de Kerner [21] și van der Pool [22] analizat apoi cu deosebită atenție de Christensen și Lo [23]. Acest model, a celor trei faze, presupune că fiecare particulă sferică este înconjurată mai întâi de un strat al matricii și apoi de un mediu echivalent ce prezintă proprietățile materialului compozit.

Ambele modele sunt adecvate în sensul că permit analizarea proprietăților materialelor compozite pe întregul domeniu de concentrații (de la 0% la 100%).

În concordanță cu modelul polidispers, modulul volumic efectiv se obține din:

$$\frac{K_c - K_m}{K_f - K_m} = \frac{v_f}{\left[(1 - v_f)(K_f - K_m) / \left(K_m + \frac{4}{3}G_m \right) \right]} \quad (II.19)$$

Modelul polidispers nu permite expresia generală a modulului de forfecare pe întregul domeniu de concentrații ale materialului de umplură. La fracții mici de umplere este valabilă o ecuație identică cu ecuația (II.14). Pentru fracții volumice mari Hashin a furnizat ecuația:

$$\frac{G_c}{G_f} = 1 - \frac{\left(1 - \frac{G_m}{G_f} \right) \left[7 - 5\mu_m + 2(4 - 5\mu_m) \frac{G_f}{G_m} \right]}{15(1 - \mu_m)} \quad (II.20)$$

II.3. ADEZIUNEA LA INTERFAȚĂ

Literatura de specialitate a acordat o atenție deosebită efectului adeziunii la interfață în compozite [12, 14, 24, 25-27]. În deducerea ecuațiilor din paragrafele precedente s-a presupus existența unei adeziuni bune între materialul de umplere și matricea polimerică. Care ar putea fi interpretarea acestei noțiuni?

În cazul unei adeziuni **bune** între matrice și fibra de armare efortul maxim care poate fi transmis de la matrice spre fibră este egal cu limita de curgere la forfecare a matricii, σ_m , pentru matricile plastice și cu rezistența la forfecare a matricii în cazul celor rigide (casante).

În cazul adeziunii **slabe** tensiunea maximă transmisibilă de la matrice spre fibră va fi mai mică de σ_m și egală cu rezistența adeziunii. Din aceste considerații devine evident faptul că, în absența completă a adeziunii, chiar o tensiune foarte mică aplicată matricii va determina desprinderea acesteia de pe suprafața fibrei și formarea de goluri și deci nu mai pot fi transmise eforturile spre fibră.

În realitate mecanismul de transmitere a tensiunilor la interfață în compozitele polimerice este mult mai complex, trebuind să se facă distincție între tensiunile normale active la interfață și tensiunile de forfecare (tangențiale).

Forța de tracțiune este transmisă fibrelor prin intermediul tensiunilor de forfecare de-a lungul direcției de orientare a fibrelor. Tensiunile normale apar pe suprafețele laterale ale fibrei datorită tensiunilor termice reziduale în compozit și rapoartelor Poisson diferite ale matricii și fibrei (această valoare fiind, în general, mai mare la fibre decât pentru matricile polimerice). Ambii factori menționați conduc la apariția tensiunilor normale de compresiune ce acționează asupra fibrelor.

În mod obișnuit când ne referim la adeziune luăm în considerare anumite legături chimice sau fizice ce apar la interfață. Deoarece chiar și forțele de fricțiune apărute ca efect al tensiunilor de compresiune mediază transmiterea eforturilor de la matrice la fibră, conceptual este mai corect să se utilizeze termenul de *rezistență la forfecare între matrice și fibră* (τ_{mf}) în

locul celui de rezistență a adeziunii. Prima valoare nu poate fi în nici un caz zero, chiar dacă adeziunea este slabă. Chiar dacă cazul lipsei totale a adeziunii între matrice și materialul de umplutură este tratat în unele lucrări teoretice, el rămâne numai ca ipoteză.

Din nefericire nu există evaluări sigure ale rezistenței la forfecare și ale influenței diferiților factori asupra acestei valori și suntem, încă, limitați la aprecieri calitative.

În compozitele ramforsate cu fibre continue rezistența la forfecare dintre matrice și fibră are un efect relativ scăzut asupra rezistenței compozitului sub sarcină, în plan longitudinal. În practică un anumit efect se constată la valori ale tensiunii apropiate de valoarea limită, când fibrele *mai slabe* încep să se rupă și transmiterea efortului prin matrice începe să joace un rol important.

Mult mai important este efectul rezistenței la forfecare asupra unor caracteristici mecanice ale compozitului cum sunt stratul de forfecare, rezistența transversală, rezistența la compresiune și rezistența la încovoiere. De observat că atunci când tensiunea este aplicată transversal pe fibră, nu rezistența la forfecare ci rezistența la separare (σ_{mf}) începe să joace un rol important.

Cum am precizat și anterior, în general, compozitele cu umpluturi disperse nu prezintă rezistență mecanică ridicată. Sub o solicitare eforturile normale se aplică fiecărei particule (figura II.3).

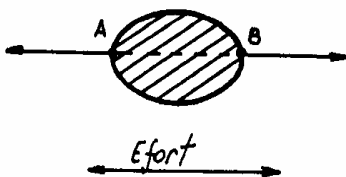


Fig.II.3. Diagrama tensiunilor normale aplicate unei particule.

A și B sunt punctele în care acestea sunt maxime

Punctele în care astfel de tensiuni sunt maxime (A și B în fig. II.3) sunt cele mai vulnerabile deoarece separarea matricii de umplutură este mai probabilă aici. Se formează goluri care distrug integritatea compozitului și, pe măsură ce se dezvoltă și interacționează între ele, inițiază fisuri ce cresc și determină ruperea epruvetei.

Evident cu cât rezistența la separare este mai mare cu atât vor fi mai mari solicitările ce pot fi aplicate epruvetei înainte ca separarea să aibă loc.

Pentru a analiza cât și când sunt periculoase golurile formate într-un astfel de compozit trebuie luați în considerație cel puțin trei factori: dimensiunea golului, conținutul de goluri și solicitarea care cauzează separarea.

Dimensiunea golurilor este determinată de dimensiunile particulelor materialului de umplutură fiind cu atât mai mică cu cât dimensiunile acestora sunt mai mici.

Conținutul de goluri (volumul total ocupat de acestea) este determinat de fracția de volum a umpluturii în compozit.

Solicitarea necesară pentru a cauza separarea depinde de tăria adeziunii dintre particulele materialului de umplutură și matrice.

Solicitarea la care un gol devine periculos, cu alte cuvinte începe să crească, este legată de mărimea sa inițială printr-o ecuație de tip Griffith:

$$\sigma \approx \frac{1}{\sqrt{p}} \quad (\text{II.21})$$

în care p este dimensiunea maximă a golului, aproximativ egală cu dimensiunea particulelor.

La rapoarte de umplere mari golurile formate în preajma particulelor rigide încep să interacționeze între ele, iar la rapoarte foarte mari devine probabil ca ele să fuzioneze și să cauzeze ruperea rapidă a epruvetei imediat ce matricea începe să se separe.

Dacă se asigură o adeziune foarte bună între matrice și materialul de umplură, ceea ce înseamnă că rezistența adeziunii este mai mare decât forțele de coeziune din interiorul matricii, atunci valoarea σ_c necesară pentru a rupe epruveta va fi controlată de concentrația eforturilor din preajma particulelor materialului de umplură.

Toate considerațiile prezentat până acum sunt valabile în cazul matricilor casante, în timp ce în cazul celor înalt plastice concentrările de tensiune se vor atenua pe seama curgerii plastice a matricii.

Dacă adeziunea este foarte scăzută, golurile se formează chiar la solicitări mici, dar această situație nu va fi periculoasă pentru integritatea structurală a probei; ele vor fi însă responsabile de comportarea pseudoplastică a epruvetei. Diagrama efort-deformație a unei astfel de epruvete va imita, în mare măsură, pe cea a unui polimer plastic fără material de umplură.

Adeziunea este influențată și de o serie de factori legați de proprietățile particulelor materialului de umplură: dimensiunile lor, forma și distribuția granulometrică precum și distribuția spațială în matricea polimerică.

II.4. MEZOFAZA [24]

În timp ce teoriile de până acum au considerat atât materialele compozite ce conțin fibre cât și cele cu umpluturi disperse ca materiale alcătuite din două faze realizate prin încastrarea în sistem a fibrelor paralele sau particulelor sferice, uniform aranjate într-o matrice, cu o coeziune perfectă între faze, experiența a arătat că este absolut necesară introducerea unei a treia faze, hibridă, dezvoltată în interiorul fazei principale, între cele două faze și care joacă un rol esențial în comportarea mecanică a întregului ansamblu.

De fapt se presupune că straturi foarte subțiri ale elementului reprezentativ de volum (RVE) al compozitului se scot din acesta, ele înconjurând fie un strat subțire, radial, al unei fibre și partea adiacentă din

matrice, fie un strat subțire, central, al particulei sferice și materialului înconjurător.

S-a studiat propagarea unei fisuri arbitrare apărute la interfață și s-au adus dovezi concludente în ceea ce privește existența și importanța acestei **mezofaze**.

Ruperea progresivă a unui compozit este, în general, foarte complexă și nu este posibilă descrierea analitică a treptelor sale succesive.

Dacă compozitele sunt destinate unor aplicații de înaltă performanță este absolut necesar să se dispună de metode sigure, precise, pentru descrierea comportării lor la rupere.

O atenție deosebită trebuie acordată discontinuităților macroscopice cum sunt găurile, incluziunile și fisurile existente în compozit, deoarece aceste perturbări adiționale ale câmpului de tensiune agravează starea generală de solicitare.

Caracterizarea unui sistem compozit este o sarcină dificilă datorită numărului mare de parametri care afectează comportarea sa mecanică. Astfel de parametri sunt forma și dimensiunile incluziunilor de ramforsare, proprietățile fizico-mecanice ale constituienților săi, fracția de volum a materialului de umplutură, legătura dintre faze, tipul de dispersare și cantitatea aglomeratelor de particule.

Dintre acești factori volumul fracției de material de umplutură este de importanță primordială. Acest factor este caracterizat de așa numita **concentrație optimă** care reprezintă limita de saturație a centrelor de absorbție de pe suprafața materialului de umplutură cu macromolecule.

Pentru concentrații de material de umplutură mai mari decât această valoare optimă este afectată continuitatea structurii de rețea și acest lucru conduce la înrăutățirea proprietăților mecanice ale materialului.

Acest revers al ramforsării se explică prin diferența între coeficienții de dilatare termică ai materialului de umplutură și ai matricii polimerice și prin apariția în jurul particulelor materialului de umplutură a unei zone de concentrare a tensiunilor care treptat slăbește adeziunea dintre cele două faze.

Mai mult, materialul de umplură nu opune nici o rezistență creșterii fisurii și el reduce conținutul fazei continui care este responsabilă de rezistența compozitului.

Adeziunea dintre polimer și materialul de umplură este, de asemenea, un factor esențial de influență a tăriei compozitului. Prin adeziune se înțelege energia de interacțiune între faze la interfață. De exemplu, tratamentul de suprafață potrivit al particulelor materialului de umplură conduce la o mai bună adeziune între matrice și umplură și, în consecință, la o schimbare a întregii comportări mecanice a sistemului compozit.

Astfel starea stratului de mezofază este un factor dominant care reglează tăria globală a compozitului deoarece microdefectele din mezofază conduc la o localizare a concentrărilor de tensiune care pot fi mai mari decât tensiunea medie din masa de material.

Modelele moderne elaborate pentru studiul sistemelor compozite introduc o a treia fază, plasată între cele două faze principale (materialul de umplură și matricea) și care contribuie la trecerea progresivă, fără discontinuități, de la proprietățile incluziunii la cele ale matricii.

Astfel această pseudofază caracterizează eficacitatea legăturii dintre faze și definește un factor de adeziune al compozitului.

În jurul unei incluziuni introdusă într-o matrice polimerică se dezvoltă o situație destul de complexă cu zone de coeziune imperfectă sau chiar particularități tensionale datorate geometriei incluziunilor, golurilor, microfisurilor etc.

Mai mult, interacțiunea de suprafață dintre materialul de umplură și matrice este, de obicei, mult mai complicată decât un efect mecanic simplu. În realitate prezența materialului de umplură restrânge mobilitatea secvențială și moleculară a matricii polimerice ca urmare a apariției straturilor de adsorbție-interacțiune ale suprafeței polimerului cu particulele materialului de umplură. În acest caz matricea distribuită în jurul particulelor umplurii crează fenomene de adsorbție fizică și chimică.

Astfel, proprietățile mecanice ale straturilor matricii și mai ales a celor din vecinătatea interfeței sunt dependente puternic de starea fizică a acestui strat de legătură.

Pe de altă parte moleculele chemiosorbite pe interfață crează variații structurale prin realizarea structurilor mărgelate, alcătuite din molecule încapsulate. Toate aceste tipuri de elemente chemiosorbite din preajma particulelor umpluturii conduc la variații rapide ale proprietăților mecanice ale stratului de interfață.

Legătura fizică și chimică dintre fazele principale ale compozitului depinde de o serie de factori legați de fazele individuale și de afinitatea lor.

Principalii factori care influențează extinderea mezofazei sunt caracteristicile de suprafață ale fazelor, incluzând proprietățile lor chimice, topologia și omogenitatea, la fel ca și posibilitățile lor de cuplare.

La fel de important este și gradul de udare al fazei solide de către faza lichidă. Acesta depinde, în primul rând, de caracteristicile chimice ale fazelor și de gradul de afinitate dintre ele. El este caracterizat de un *coeficient de umectare* care depinde de energiile libere de suprafață ale fazelor lichidă (γ_L) și solidă (γ_S).

Coeficientul de umectare:

$$\Delta F_w = \gamma_{SL} - (\gamma_S + \gamma_L) \quad (II.22)$$

reglează gradul de răspândire a fazei lichide pe suprafața solidă și proprietățile sale penetrante prin micșorarea tensiunii superficiale.

Gradul de umectare și răspândire a fazei lichide influențează caracteristicile de adeziune dintre faze și valoarea difuziei. Totuși, viteza răspândirii fazei lichide depinde, de asemenea, de starea suprafeței solide și, în special, de rugozitatea sa. Pe de altă parte rugozitatea suprafeței solide poate contribui pozitiv asupra extinderii stratului adsorbit fizic, crescându-se, astfel, adeziunea pe căi mecanice. În acest fel se dezvoltă grefarea mecanică care se adaugă valorii adeziunii dar este, de asemenea, și o sursă a concentrărilor de tensiuni.

Responsabile pentru extinderea mezofazei și rezistența globală a compozitului sunt și contaminarea suprafeței de către bulele de aer și alte impurități ce pot fi incluse în faza lichidă, matricea aglomerându-se în jurul lor, ajungându-se la o acoperire incompletă a interfeței.

Factori importanți în mecanismele de ramforsare sunt și fenomenele de interpătrundere dintre faze datorate difuziei și grefării mecanice.

Există două tipuri de posibilități de interpătrundere: penetrarea matricii polimerice în straturile chemiosorbite ale mezofazei și migrarea moleculelor mezofazei în faza matricii. Amândouă tipurile de structuri contribuie la întărirea compozitului.

Fenomenele discutate crează un strat de legătură intermediar de grosime variabilă. Această zonă se extinde dincolo de startul subțire ce include fenomenele de adsorbție fizică și chimică și încorporează zonele de coeziune imperfectă și concentrații de tensiune, gradienti mari de tensiune sau chiar particularități tensionale datorate discontinuităților geometrice ale suprafeței incluziunilor, concentrației golurilor și impurităților, microfisurilor și altor anomalii.

Majoritatea valorilor raportate pentru grosimea mezofazei se încadrează în domeniul 10 până la 10 000 Å. Totuși, trebuie să se înțeleagă că acest strat reprezintă numai partea care include toate modificările fizice și chimice ale matricii.

Dincolo de acest strat există un altul, mai extins, care este influențat de existența mezofazei, dar, se poate presupune, că proprietățile sale sunt mult mai apropiate de cele ale matricii.

II.5. FENOMENE DE INTERFAȚĂ ÎN SISTEMELE POLIMER-SOLID

În majoritatea cazurilor în materialele compozite polimerice interfețele apar între faze datorită incompatibilității termodinamice. Fibrele de armare și materialele de umplutură anorganice au energie superficială ridicată. Din această cauză ele nu pot fi dispersate în matricea polimerică sau nu pot fi udate de aceasta decât cu un mare consum energetic [28].

Interfața dintre materialul de șarjare și matricea polimerică a fost întotdeauna considerată de o importanță majoră, ca un fel de “călcâi al lui Ahile” pentru materialele compozite. La interfață se dezvoltă concentrările de tensiune datorate diferențelor dintre coeficienții de dilatare termică ai materialului de șarjare și a matricii polimerice, datorate sarcinilor aplicate structurii, contracțiilor la întărire (în matrici termoreactive) sau cristalizării (în unele matrici termoplastice). Interfața poate servi de asemenea ca centru de nucleere, ca loc preferențial de adsorbție și ca spațiu pentru reacții chimice. Ca urmare, a fost făcut un efort considerabil în ultimii 20 de ani pentru a înțelege interfața, pentru a o controla și chiar pentru modificarea sa specifică [29].

Modelul de bază, general acceptat, al polimerilor șarjați cu particule îi aparține lui Lipatov (Fig.II.4) [14, 30]. Conform acestui model, rezistența înaltă a compozitului se datorează existenței unui film intermediar între matricea polimerică și particulă, al cărui modul este mai scăzut decât cel al matricii polimerice.

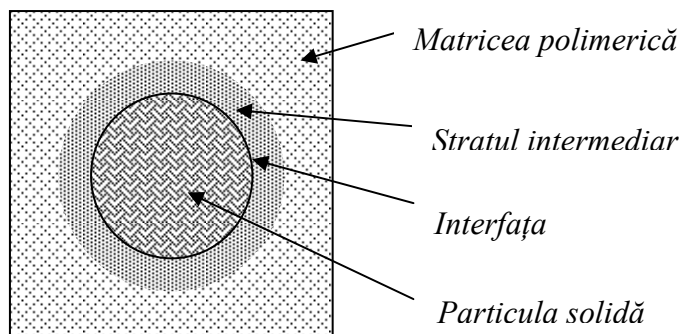


Fig.II.4. Modelul unui polimer șarjat cu particule

Maurer [31] a stabilit teoretic influența interfeței asupra comportării liniare vâsco-elastice a polimerilor șarjați cu perle de sticlă prin extinderea modelului Van der Poel, coajă-miez, cu o interfață elastică. Conform acestuia, interfața elastică și fisurile care pleacă de la aceasta sunt responsabile pentru disiparea energiei. Rezistența și modulul de elasticitate

sunt corelate de asemenea în cazul acestor compozite cu interacțiunile din interfață.

Problema structurii straturilor superficiale sau la limită ale polimerilor pe suprafața solidă constituie una dintre problemele centrale din teoria adsorbției și adeziunii polimerilor. Anterior s-a stabilit că datorită interacțiunii de adsorbție la suprafața solidă, are loc limitarea numărului conformațiilor posibile ale macromoleculilor pe suprafață, în urma cărui fapt se modifică comportarea la relaxare a polimerului în straturile limită și densitatea împachetării lui.

Se poate imagina că densitatea polimerului în straturile limită pe suprafața solidă depinde de următoarele variabile: energia coeziunii polimerului, energia liberă superficială a corpului solid și elasticitatea rețelei de polimer. În funcție de raportul acestor factori, modificările proprietăților fizice ale straturilor superficiale la diferite distanțe de suprafață vor fi diferite. O cauză a acestei comportări o constituie caracterul agregativ al adsorbției sistemelor reale. Pentru acestea a fost demonstrat că pe suprafața adsorbantului trec din soluție cu precădere agregatele macromoleculilor, care s-au format în soluție deja în domeniul concentrațiilor mici. În funcție de concentrația soluției, numărul și dimensiunea agregatelor se modifică, ceea ce determină de fapt structura complexă a stratului de adsorbție [30].

Deformarea și ruperea compozitelor sunt guvernate de deformațiile micro-mecanice ale interfeței matrice polimerică-material de umplutură. Cele două procese deformaționale de bază, fisurarea și forfecarea, sunt însoțite de dezlipirea particulelor în polimerii șarjați. Dacă adeziunea interfacială este slabă, dezlipirea este procesul dominant. În cazul unor interacțiuni puternice, caracteristicile intrinseci ale matricii determină predominant apariția proceselor de microdeformație. Orice schimbare a adeziunii interfeței modifică și localizarea concentrației maxime de tensiune la suprafața particulei de material de umplutură, unde este inițiată fisurarea. Este evident, totuși, că adeziunea interfeței și proprietățile interfeței joacă un rol crucial în determinarea proprietăților compozitului.

II.5.1. Fenomene fizico-chimice la granița de separare a fazelor material de umplutură-polimer

Umectarea corespunzătoare a suprafeței materialului de umplutură constituie condiția necesară pentru obținerea materialului monolit. Termodinamic, umectarea este determinată ca raportul energiilor libere superficiale ale fibrei de armare și adezivului.

Corpurile solide se împart în două grupe convenționale: cu energie superficială joasă și cu energie superficială ridicată, deosebindu-se între ele prin capacitatea de umectare. Suprafețele cu energie superficială ridicată sunt umectate de aproape toate lichidele pure, adică unghiul de contact pentru ele este aproape de zero. Suprafețele cu energie superficială scăzută nu sunt umectate decât de un număr redus de lichide. Din prima grupă de corpuri solide fac parte umpluturile anorganice iar din a doua grupă fac parte umpluturile organice și fibrele sintetice [32, 39].

Din punctul de vedere al obținerii materialelor compozite cu caracteristici fizico-mecanice bune este necesară asigurarea unei bune umectări. Suprafețele cu energie superficială mare au capacitatea de a se umecta bine. De regulă ele adsorb ușor diferite combinații chimice organice, în urma cărui fapt pe suprafață se formează un monostrat de substanță organică cu energie superficială joasă. O asemenea suprafață se comportă deja similar cu o suprafață cu energie superficială mică.

Materialele cu energie superficială scăzută determină apariția a două probleme: necesitatea determinării tensiunii superficiale pentru prevederea umectării de către polimeri și asigurarea umectării suficiente a suprafeței solide. În cazul în care umectarea nu are loc, se merge fie pe calea introducerii în matricea polimerică a substanțelor active de suprafață, care micșorează tensiunea superficială a polimerului, fie pe calea prelucrării speciale a suprafeței materialului de umplutură.

Problema umectării este corelată cu lucrul termodinamic de adeziune la suprafață. În cazul general, lucrul termodinamic de adeziune (W_{ad}) se determină cu ecuația Dupre-Young [12]:

$$W_{ad} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (II.23)$$

unde: γ_L – tensiunea superficială a lichidului;

θ - unghiul de contact.

Această ecuație arată că adeziunea, ca mărime termodinamică, este determinată de tensiunea superficială a matricii polimerice și de unghiul de contact al umectării. În cazul unei umectări bune, $\theta = 0$ și $\cos\theta = 1$, iar lucrul termodinamic de adeziune $W_{ad} = 2\gamma_L$, adică energia de coeziune a lichidului. Această ecuație este adevărată pentru lichide, însă nu poate fi utilizată pentru calculul adeziunii termodinamice la materialul de umplutură a matricii polimerice, întrucât mărimile tensiunii superficiale pentru polimerul lichid și pentru polimerul solid nu coincid. În asemenea cazuri se realizează o corelare mult mai bună între lucrul termodinamic de adeziune și rezistența adeziunii dacă în ecuația (II.23) se introduce în locul tensiunii superficiale a lichidului tensiunea superficială a polimerului solid, care poate fi evaluată pe diferite căi.

Din punct de vedere termodinamic se poate indica de asemenea că lucrul termodinamic minim al adeziunii a două corpuri solide este determinat de lucrul termodinamic de coeziune al componentei care are tensiunea superficială mai mică. Acest lucru înseamnă că în toate cazurile îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale compozitelor poate fi obținută prin mărirea tensiunii superficiale a polimerului solid, în general [32-34].

În sistemele reale trebuie luată în considerare dependența mărimii tensiunii superficiale a polimerului de masa moleculară și de polidispersitate. Ca urmare a faptului că fracțiile cu masă moleculară mai mică au tensiunea superficială mai scăzută, în procesul de formare a contactului este posibilă separarea în fracții în stratul superficial și în volumul materialului. Pentru materialele de umplutură cu energie superficială înaltă se observă adsorbția cu precădere a fracțiilor cu masă moleculară mare, iar pentru materialele de umplutură cu energie superficială mică, ca urmare a valorilor apropiate ale

tensiunilor superficiale ale materialului dispers și matricii polimerice, va avea loc migrația preferențială a fracțiilor moleculare joase pe granița de separare. Ca rezultat, pot apare două niveluri ale rezistenței de coeziune, corespunzătoare stratului limită îmbogățit cu fracțiile cu valoare determinată a tensiunii superficiale și matricii polimerice, care are alte valori medii ale tensiunii superficiale [12, 39].

Sunt, în special, complexe cazurile când materialul de umplură se introduce într-un amestec de polimeri, având loc procese complicate de redistribuire a fracțiilor în volumul materialului și pe granița de separare a fazelor.

Toate efectele menționate conduc la rezistența inegală a straturilor de graniță și a volumului matricii polimerice. Într-o serie de cazuri, pe granița de separare apar straturile limită slabe, a căror rezistență joasă este determinată nu numai de adsorbția cu precădere a fracțiilor active superficial care formează un monostrat cu rezistență scăzută, ci și de alte cauze. La baza acestor cauze stau atât factori tehnologici cât și factori fizico-chimici. Straturile limită slabe constituie cauzele distrugerii contactului de adeziune în timpul utilizării materialelor compozite, a rezistenței reduse la apă etc.

II.5.2. Noțiuni de termodinamica legăturii polimer-solid

În general, un material compozit sintetic este constituit din două faze: o fază continuă și o fază dispersă. Dacă adeziunea la interfață între matricea polimerică și materialul de umplură este nulă, proprietățile materialului vor semăna mult cu cele ale polimerului cu goluri, deoarece materialul de umplură contribuie foarte puțin la rezistența globală. Deci o bună adeziune este de dorit în scopul consolidării structurii. Cu toate acestea, o calitate apreciată a materialelor compozite pe bază de polimeri este capacitatea de a rezista la fisurare și la oboseală.

O fisură în masa unui solid elastic, sub influența unor forțe de tracțiune, este înconjurată de un câmp de tensiuni puternice. Cu cât raza curburii frontului de fisură este mai mică, cu atât sunt mai ridicate tensiunile care provoacă propagarea fisurii. Dacă fisura care se propagă întâlnește o

incluziune și adeziunea locală este bună, propagarea fisurii este oprită. În anumite circumstanțe, adeziunea dintre materialul de umplutură și polimer trebuie să fie bună, dar nu foarte ridicată, fiind de dorit o adeziune interfacială optimă. Caracterizarea acestei valori optime constituie o problemă ce trebuie să țină cont de o multitudine de factori: modulele de elasticitate și coeficienții Poisson ai celor două faze, dimensiunea și geometria celor două faze, proprietățile reologice ale polimerului și efectele de îmbătrânire [35].

Energia superficială totală a unui adeziv este compusă din energia interacțiunilor din interiorul volumului fazei și energia datorată asimetriei câmpului de forță la suprafață. Prima componentă este determinată de natura moleculelor ce interacționează, fiind proporțională cu lucrul mecanic necesar separării moleculelor. Energia totală de interacțiune, rezultată din contactul intermolecular dintre un solid și un lichid, cuprinde energia interacțiunilor de atracție din volumul fiecărei faze și energia de interacțiune guvernată de gradientul de simetrie a câmpului de forțe din zona interfazică [36, 37].

Prima componentă este măsurată prin lucrul mecanic necesar desprinderii moleculei de adeziv din volumul său propriu. A doua componentă este măsurată ca fiind lucrul mecanic ce s-ar efectua pentru separarea moleculelor celor două faze, considerând că interacțiunea lor este datorată numai asimetriei câmpului de forțe la suprafața de separație.

Stratul interfacial ce rezultă din interacțiunea adezivă este caracterizat de câmpul propriu al forței și de energia totală de interacțiune la contactul solid-lichid, a cărui valoare poate să depășească energiile coezive specifice ale fiecăruia dintre elementele sistemului, sau poate avea o valoare intermediară. Spectrul energiei unei îmbinări adezive este prezentat schematic în figura II.5 [38].

Diagrama, așa cum este prezentată, permite o comparare aproximativă a energiilor corespunzătoare elementelor constituente ale sistemului. Rezistența legăturii adezive poate fi cuantificată în termeni de energie superficială a substratului și a adezivului, sau în termeni de

proprietăți electrodinamice și microscopice. Această teorie este ușor aplicabilă interfeței matricei polimerică-material de umplură.

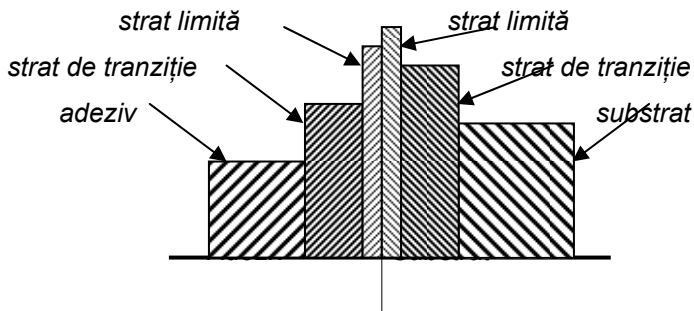


Fig.II.5. Spectrul energetic al îmbinării adevive

S-a arătat că rezistența mecanică a materialului compozit poate fi calculată cu precizie cunoscând energiile superficiale ale materialului de umplură și matricii polimerice [38].

În analiza fenomenelor interfaciale sunt utilizate următoarele ecuații pentru cuantificarea lucrului termodinamic de adeziune (W_{ad}) și a energiei de interacțiune (U_{12}):

$$\text{a) ecuația Dupre: } W_{ad} = -U_{12} = \gamma_{10} + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{II.24})$$

$$\text{b) ecuația Young-Dupre: } W_{ad} = -U_{12} = \gamma_2 (1 + \cos\theta_{12}) \quad (\text{II.25})$$

unde γ_{10} și γ_2 sunt energiile superficiale ale substratului în vid și adezivului, γ_{12} este energia interfacială, iar θ_{12} este unghiul de contact la echilibru.

Pe de altă parte, relația dintre energia de interacțiune (U_{12}), forța rezultantă de interacțiune (F_{12}) și distanța de separație (r) este:

$$F_{12} = -\frac{dU_{12}}{dr} \quad (\text{II.26})$$

A fost demonstrat că funcția energie U_{12} poate fi exprimată în modul următor:

$$-U_{12} = \frac{\hbar\omega_o(2)}{32\pi^2} \left[\frac{3}{r_o^2(2)} - \frac{r_o^2(1)}{r_o^4(2)} \cdot \frac{\omega_o(2)}{\omega_o(1)} \right] \quad (\text{II.27})$$

unde $r_o(1)$ și $r_o(2)$ sunt distanțele de separare la echilibru pentru substanțele (1) și respectiv (2), $\omega_o(1)$ și $\omega_o(2)$ sunt frecvențele de absorbție, iar \hbar este constanta lui Plank raportată la 2π .

Energia superficială a materialelor este dată de relațiile:

$$\gamma_1 = \frac{\hbar\omega_o(1)}{32\pi^2 r_o^2(1)} \quad \text{și} \quad \gamma_2 = \frac{\hbar\omega_o(2)}{32\pi^2 r_o^2(2)} \quad (\text{II.28})$$

Ecuția (II.27) poate fi exprimată, deci, într-o altă formă:

$$-U_{12} = \gamma_1 \left[\frac{3}{(\gamma_1/\gamma_2)} - \frac{1}{\Psi_1^2 (\gamma_1/\gamma_2)^2} \right] \quad (\text{II.29})$$

$$\Psi_1 = [\gamma_c(1)/\gamma_1]^{1/2} \quad (\text{II.30})$$

Parametrul Ψ_1 este denumit “parametru de eficiență a legăturii specifice” și este constant pentru un material dat, iar $\gamma_c(1)$ este tensiunea superficială critică la care are loc udarea materialului de armare. Valoarea numerică a parametrului Ψ_1 este cuprinsă între 0,95 și 1,0 pentru majoritatea materialelor folosite în industrie.

O funcție care exprimă forța de interacțiune în funcție de distanța de separație se poate obține din ecuațiile (II.26) și (II.27):

$$F_{12} = \frac{\hbar\omega_o(2)}{32\pi^2} \left[\frac{6}{r_o^3(2)} - \frac{4r_o^2(1)}{r_o^5(2)} \cdot \frac{\omega_o(2)}{\omega_o(1)} \right] \quad (\text{II.31})$$

sau alternativ:

$$F_{12} = \gamma_1 \left[\frac{3}{(\gamma_1/\gamma_2)^2} - \frac{2}{\Psi_1^2(\gamma_1/\gamma_2)^3} \right] \quad (\text{II.32})$$

Ecuția (II.32) arată că forța de interacțiune poate fi cuantificată convenabil în termeni de energie superficială a corpurilor care interacționează, adică a materialului de umplutură și a matricii polimerice [38].

II.5.3. Metode de modificare a legăturilor la limita de separare polimer-solid

Deoarece interfața este zona cea mai supusă tensiunilor dintr-un material compozit, se impune scăderea acestor concentrări de tensiune chiar prin plasarea unui material cu modul de elasticitate intermediar între cele ale materialului de șarjare și matricii polimerice, sau prin plasarea unui material ductil în acest loc. În primul caz, ideea este de a reduce raportul modulelor de elasticitate pentru oricare din cele două componente vecine, și deci de a micșora concentrările de tensiune care pot apărea datorită diferențelor de modul. Această soluție este denumită “interfață cu modul gradual”. În cel de-al doilea caz capacitatea de deformare locală a regiunii interfaciale este îmbunătățită, astfel încât tensiunea indusă de diferențele de modul este ameliorată, cel puțin parțial [29].

Practic, modificarea legăturilor la limita de separare polimer-solid se poate realiza pe două căi principale [39]:

- a) tratarea suprafeței materialului de umplutură, folosind compuși micro-moleculari nepolimerizabili sau polimerizabili, respectiv compuși macromoleculari;

- b) modificarea matricii polimerice, prin grefarea de grupe funcționale sau copolimerizare.

Reluând necesitatea tratării suprafeței materialelor de umplutură, amintim că modificarea șarjelor permite scăderea tensiunii superficiale prin fixarea de molecule, în special chemosorbite, la suprafața solidă. În felul acesta se asigură o bună dispersare a particulelor în matricea polimerică. În urma procesului de tratare agentul de cuplare se leagă de suprafața materialului de umplutură, asigurând o bună adeziune între acesta și matrice, conducând în același timp la apariția unei zone morfologice distincte: interfața. Până în prezent, cea mai utilizată metodă de îmbunătățire a adeziunii la interfață o constituie tratarea materialelor de umplutură cu diferiți agenți de compatibilizare capabili să reducă energia superficială a particulelor solide. Una dintre problemele principale o constituie alegerea agenților de compatibilizare capabili să asigure formarea de legături chimice atât cu matricea polimerică cât și cu suprafața materialelor de umplutură [40-42].

Suprafața de separație dintre agentul de cuplare și matricea polimerică poate fi considerată ca o interfață difuză unde au loc fenomene de interpenetrare datorită difuziei polimerului în faza intermediară și migrării moleculelor agentului de cuplare în interiorul matricii polimerice. Acest fenomen de difuzie este mai pronunțat în cazul materialelor care reacționează între ele formând copolimeri. Se presupune că difuzia bidirecțională dintre stratul de agent de cuplare și matricea polimerică este intens, deoarece cele două faze contribuie la procesul de difuzie în direcții opuse, formând un strat de tranziție cu compoziție care variază treptat. În afară de acest proces de difuzie la interfață apare și un proces de adsorbție a agentului de cuplare la suprafața particulelor de material de umplutură [43].

Aceste tipuri de interacțiuni dintre cele trei faze consecutive: polimer, agent de cuplare, material de umplutură, creează două tipuri de mezofaze: mezofaza internă, între materialul de umplutură și agentul de cuplare și mezofaza externă, între agentul de cuplare și matricea polimerică. În timp ce

mezofaza internă se formează prin adsorbție, mezofaza externă se formează prin difuzie.

Figura II.6 este o reprezentare tipică a unui material compozit având cele trei faze, considerând că agentul de cuplare are un modul de elasticitate (E_a) mai scăzut decât cele corespunzătoare materialului de umplură (E_u) și matricii polimerice (E_p) [43].

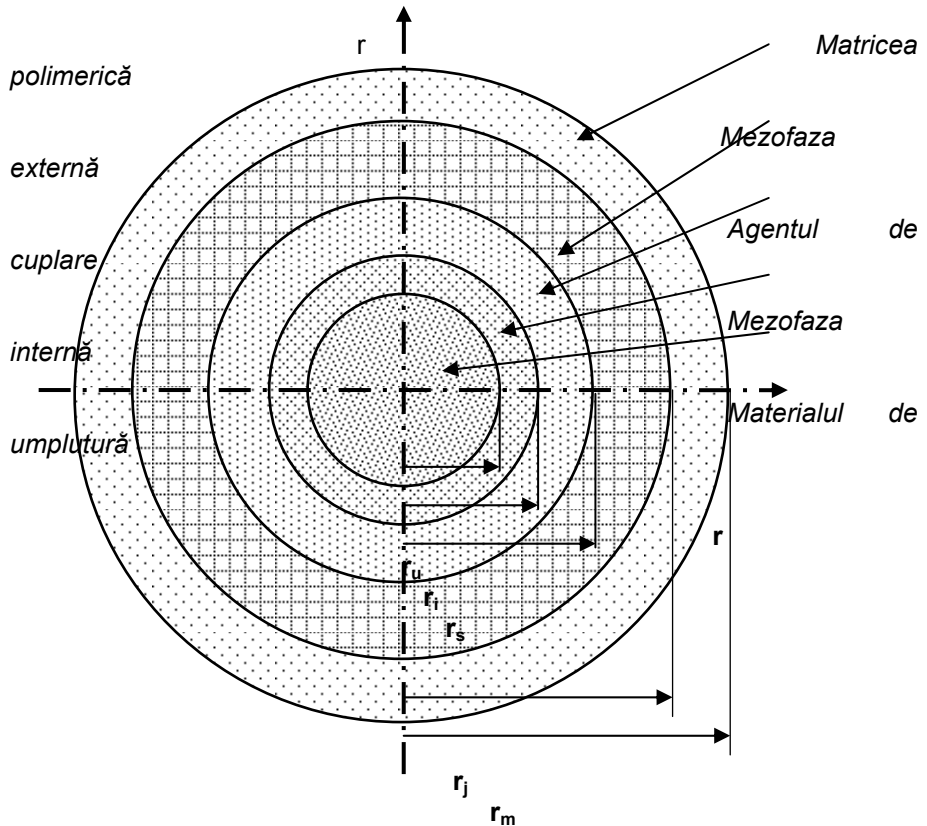


Fig.II.6.. Elementul de volum reprezentativ pentru un material compozit tipic conținând trei faze și cele două tipuri de mezofaze: internă și externă.

Mezofaza externă, dintre matricea polimerică și agentul de cuplare, constituie un copolimer cu proprietăți ce variază continuu după direcția radială. Acest copolimer constituie o graniță difuză, care, la temperaturi

ridicate, se dezvoltă prin mișcări progresive ale macromoleculilor celor două faze în direcții opuse.

Procesul de difuzie al fazei "i" care penetrează în interiorul fazei "j" este caracterizat de coeficientul de difuzie D_{ij} , în timp ce coeficientul de difuzie D_{ji} caracterizează reacția opusă, de penetrare a fazei "j" în interiorul fazei "i". Acești coeficienți de difuzie depind de masa moleculară a polimerilor și sunt caracteristici pentru diferiți componenți ai materialului compozit. După un timp $t = t_d > 0$, procesul de difuzie dintre faze se atenuază și materialul compozit se apropie de starea de echilibru.

În cazul mezofazei interne situația este mult mai simplă, deoarece una dintre faze este o substanță inertă, iar procesul de difuzie la interfața material de umplutură-agent de cuplare este nesemnificativ.

II.6. AGENȚI DE CUPLARE

II.6.1. Introducere

Multe din proprietățile conferite de materialele de umplutură compozitelor în care sunt introduse sunt strâns corelate cu caracterul suprafeței particulelor, în special cu suprafața specifică, natura și structura grupărilor reactive prezente. De multe ori, pentru a optimiza proprietățile materialelor compozite este necesar să se modifice suprafața materialului de umplutură, utilizând aditivi specifici. Dacă scopul principal al acestei operații este de a reduce interacțiunea dintre polimer și materialul de umplutură (de exemplu pentru a favoriza curgerea în timpul proceselor de prelucrare) aditivii utilizați sunt *lubrifianți interni*. Dacă, însă, se urmărește să se îmbunătățească adeziunea dintre matricea polimerică și materialul de umplutură, fie să se mărească procentul de material de umplutură încorporat în polimer o dată cu îmbunătățirea proprietăților de interes, aditivul utilizat trebuie să fie *un agent de dispersare* sau *un agent de cuplare*. Agenții de dispersare au rolul de a micșora bariera energetică pentru a se obține o apropiere între aditiv și polimer. Invariabil, un astfel de aditiv va conține o porțiune capabilă să stabilească legături dipolare sau van der Waals cu polimerul și o altă porțiune capabilă să stabilească interacțiuni puternice,

specifice, cu materialul de umplură. Agenții de cuplare, deși adesea similari ca structură în ceea ce privește capacitatea de a stabili atracții cu polimerul și legături puternice cu materialul de umplură, pot manifesta tendințe diferite de a se lega chimic de unul sau altul din componenții sistemului compozit, sau, uneori chiar de amândoi.

Calea cea mai eficientă și mai obișnuită de îmbunătățire a interacțiunilor polimer-material de umplură este folosirea agenților de cuplare. O analiză detaliată a mecanismului prin care acești agenți interacționează cu matricea polimerică și cu materialul de umplură este, adeseori, dificil de realizat. Acizii grași și sărurile lor îmbunătățesc prelucrabilitatea multor termoplastice și a compozitelor lor, descrescând vâscozitatea topiturii. Se recomandă [44] ca temperatura de topire a aditivilor să fie puțin mai scăzută decât cea a matricii pentru a favoriza dispersarea materialului de umplură. Însă, o cantitate prea mare din acești aditivi produce efecte negative deoarece, având o vâscozitate scăzută, scad eficiența eforturilor de frecare și amestecare necesare pentru o bună dispersare.

Derivații silanici și titații organici sunt agenții de cuplare moderni cu destinația cea mai generală. Efectul produs de aceștia se concretizează în îmbunătățirea adeziunii între matrice și materialul de umplură, protejarea suprafețelor umplurii față de microvalurile ce pot cauza fisurări, ramforsarea stratului de interfață, îmbunătățirea udării umplurii și a condițiilor de dispersare, creșterea hidrofobității.

Există diferite modalități de adăugare a silanilor în matricea polimerică incluzând amestecarea uscată la temperatura camerei sau la temperaturi ridicate, dispersarea în apă sau solvirea în alcooli sau alți solvenți organici. În cazul fiecărui compozit particular se poate alege agentul silanic cel mai potrivit din specificațiile existente pe piață și se poate utiliza la concentrația specificată. În cazul materialelor de umplură disperse situația agenților de cuplare silanici este, încă, contradictorie.

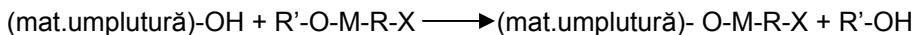
Titații organici sunt competitivi cu agenții de cuplare silanici, ajungând în prezent la același volum de producție. Eficacitatea acestor tipuri

de agenți de cuplare este demonstrată de faptul că cei mai mulți producători de materiale de umplură disperse din SUA își livrează produsele deja tratate cu unul sau mai mulți din acești agenți de cuplare.

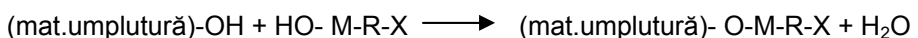
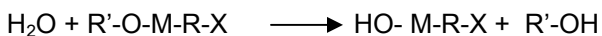
Efectul ce poate fi obținut prin modificarea chimică a suprafeței materialului de umplură este puternic dependent de natura acesteia. O caracteristică comună a multor tipuri de astfel de materiale este prezența grupelor hidroxil pe suprafață. Proprietățile hidrofile ale suprafețelor sunt, de asemenea, determinate de prezența sau absența grupărilor acide care permit și tratarea particulelor umplurii cu amine organice.

II.6.2. Mecanismul de cuplare la materialul de umplură [45]

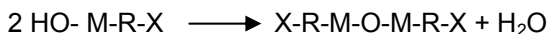
Agenții de cuplare au formula generală R'-O-M-R-X. În mod uzual M (metalul) este siliciu, titan sau zirconiu. Deci M nu este bivalent, așa cum se prezintă, de obicei, pentru simplitate, ci tetravalent: (R'-O-)_a-M-(R-X)_{4-a}. X denotă o grupare funcțională care interacționează puternic sau chiar se leagă chimic de un polimer specific. R reprezintă o grupare organică care asigură legătura între gruparea funcțională X și metal. Gruparea R prezintă, în situații bine determinate, stabilitate termică, oxidativă și la solvenți comparabilă cu a polimerului de bază. Gruparea R'-O- este deosebit de labilă; ca atare ea poate fi desprinsă ușor de metal de către grupările hidroxilice (-OH) prezente pe suprafața materialului de umplură. Agentul de cuplare poate reacționa direct cu grupările -OH:



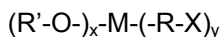
sau poate reacționa cu urmele de umiditate de pe suprafața materialului de umplură ca apoi să condenseze cu acesta:



Agentul de cuplare hidrolizat (sau parțial hidrolizat) poate reacționa și cu el însuși:



Acest tip de reacție nu numai că poate consuma inutil agent de cuplare, dar, ținând cont că acesta este, de fapt, multivalent:



condensarea poate conduce la formarea de produse polimerice care apar sub forma unor structuri de gel sau aglomerate. Din aceste motive expunerea la umiditate trebuie controlată. Este de asemenea important ca urmele de apă prezente în sistem să se găsească mai degrabă pe suprafața materialului de umplură decât în compusul polimeric astfel încât reacția de cuplare să poată concura cu autocondensarea. Acest factor, adesea guvernează stabilirea compatibilității materialului de umplură cu un anumit tip de agent de cuplare, iar, în final reacția de cuplare trebuie să fie mai rapidă decât cea de autocondensare. În multe sisteme compozite domină secvența hidrolizei în două trepte. În aceste situații, adăugarea unui siccativ, cum este oxidul de calciu poate îndepărta suficientă apă astfel încât reacția de cuplare să fie inhibată. În astfel de cazuri este necesar să se realizeze reacția dintre materialul de umplură și agentul de cuplare înaintea interacțiunii cu polimerul.

Se poate spune, deci, că există două modalități principale de abordare a acestei probleme:

1. Adăugarea agentului de cuplare la materialul de umplură înaintea amestecării
2. Adăugarea agentului de cuplare în timpul amestecării

Prima alternativă este calea cea mai utilizată de către furnizorii de materiale de umplură. Este o cale atractivă mai ales atunci când agentul

de cuplare poate prezenta o serie de riscuri legate de inflamabilitatea sau reactivitatea sa pronunțată. În mod obișnuit se utilizează un amestecător închis cu brațele agitatorului în sigma, luându-se măsurile corespunzătoare pentru menținerea constantă a temperaturii, injectarea automată a lichidelor și, în unele cazuri, pentru asigurarea unei atmosfere inerte. Asemenea măsuri trebuie luate în considerare și de către producătorul de materiale compozite dacă nu este disponibil comercial un anumit tip de material de umplutură tratat cu agentul de cuplare dorit, dacă tratarea materialului de umplutură trebuie realizată înainte ca agentul de cuplare să intre în contact cu polimerul sau dacă agentul de cuplare implică riscuri în stare pură.

Cea de-a doua alternativă este calea cea mai economică, dar poate să nu conducă la rezultate la fel de eficiente ca pretratamentul, dovedindu-se, însă, adecvată în multiple situații. În cazul în care în sistem se introduc cantități foarte mici de agent de cuplare se preferă adăugarea acestuia sub formă de dispersie, utilizându-se încapsularea cu ceruri inerte. Fie sub formă de dispersie, fie în stare pură, agentul de cuplare se introduce împreună cu materialul de umplutură. Datorită temperaturii sale de aprindere reduse trebuie evitată adăugarea agentului de cuplare în fazele finale ale amestecării. În cele mai multe situații cuplarea la materialul de umplutură se concretizează într-o creștere a gradului de ramforsare pentru la un conținut dat al umpluturii, cu îmbunătățirea modulului de elasticitate și a rezistenței la rupere și la îndoire (flexiune). Modificările sunt semnificative, obținându-se valori cu 50% mai mari decât în cazul absenței agentului de cuplare. Cele mai bune rezultate se obțin în cazul materialelor de umplutură care, datorită considerentelor dimensionale și de formă, prezintă un bun potențial de ramforsare, dar care, netratate, prezintă atracție limitată sau foarte redusă față de matricea polimerică. Legăturile material de umplutură – agent de cuplare sunt mai labile, în general, decât legăturile tipice dintre catenele polimerice, ele putându-se adesea desface și reface pe suprafața materialului de umplutură în timpul solicitărilor. Ca rezultat se constată, uneori, o îmbunătățire atât a alungirii finale, cât și a rezistenței la șoc. Abilitatea de rearanjare a legăturilor material de umplutură – agent de

cuplare depinde de natura metalului M din structura R'-M-R-X, de capacitatea sa de a forma nu numai legături puternice –M-O-, ci și de prezenta orbitali liberi (de a fi un acid Lewis tare, capabil să se coordoneze cu un oxigen după ce s-a desfăcut legătura de un alt oxigen). Ca atare metalele utilizate se aleg din porțiunea centrală a tabelului periodic, unde activitatea de acid Lewis este predominantă. Dacă metalul M este titan sau zirconiu, orbitalii d neocupați sunt ușor disponibili, favorizând reformarea legăturilor. Unii tehnologi consideră titanații și zirconații ca principalii aditivi de dispersie datorită ușurinței cu care se reformează și hidrolizează legăturile cu materialul de umplură; alții îi consideră agenți de cuplare datorită naturii chimice, mai mult decât fizice, a legăturilor formate. Când M este siliciu, energia orbitalilor liberi este mai înaltă; legăturile formate în timpul cuplării sunt mai stabile și mai puțin sensibile la hidroliză.

II.6.3. Interacțiunea cu polimerul [45]

Inițial, agenții de cuplare au fost proiectați pentru utilizarea în cazul polimerilor termoreactivi. Gruparea –R-X era astfel aleasă încât să poată ușor reacționa cu agenții de reticulare. Astfel, –X trebuia să fie o grupare vinilică sau acrilică pentru a fi utilă în reticularea prin radicali liberi, inițiată cu peroxizi a poliolefinelor sau poliesterilor nesaturați, sau grupare aminică sau epoxidică în cazul rășinilor termoreactive uretanice sau epoxidice. Mai recent, acești agenți de cuplare au fost proiectați și pentru a funcționa cu succes în cazul polimerilor termoplastici. Câteva moduri de interacțiune cu polimerul sunt:

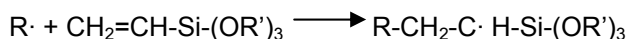
1. Coordinarea la polimer prin interacțiuni de tip dipol, modalitate de interes doar pentru policlorura de vinil (PVC) și alte materiale termoplastice polare. În cazul poliolefinelor sau altor polimeri nepolari interacțiunea prin forțe de dispersie are valori apropiate de cazul materialelor de umplură netratate. Pentru acești polimeri agentul de cuplare funcționează doar ca lubrifianț intern.

2. Grefarea agentului de cuplare pe polimer. În acest scop au fost proiectate sisteme agent de cuplare-activator care pot fi grefate pe polimerii nepolari fără a determina formarea reticulărilor.
3. Autocondensarea cu formarea de polimeri cu catenă mică care încapsulează lanțurile polimerului original, conducând la formarea unei rețele polimerice termoplastice interpătrunse (IPN).

Ultimele mecanisme necesită un control riguros al concentrației și modului de adăugare a agentului de cuplare. În mod obișnuit, toate cele trei modalități amintite implică adăugarea agentului de cuplare în polimer înaintea legării de materialul de umplură. Ca regulă generală, agenții de cuplare nu trebuie introduși simultan cu stabilizatorii lichizi, organofosfiți sau uleiuri epoxidate pentru a evita apariția reacțiilor nedorite cu acești componenți.

II.6.4. Aplicații în cazul poliolefinelor

Silanii vinilici și acrilici au fost utilizați timp de mulți ani în formulările pe bază de polietilenă reticulabilă, copolimeri etilenă-vinil acetat (EVA), polietilenă clorurată (CPE) sau amestecuri ale acestora cu alți polimeri. În toate cazurile metoda de legare la polimer reunește reticularea inițiată cu peroxizi cu, de exemplu, reacția dintre radicalii polimerului cu grupările vinilice ale agentului de cuplare, în locul terminării cu cel de-al doilea radical al polimerului.



Radicalul format este relativ stabil și nu prezintă tendința de a forma un homopolimer vinil silanic în condiții tipice normale. Acest tip de agent de cuplare este util și în cazul poliolefinelor termoplastice, particular în cazul ramforsării cu fibre de sticlă. Pretratarea fibrei de sticlă cu silani vinilici sau acrilici conduce la îmbunătățirea adeziunii la poliolefine, mai ales în medii cu conținut ridicat de umiditate, chiar și în cazul elastomerilor poliolefinici

termoplastici (TPO). Agenții de cuplare se utilizează în proporție de 0,2-1,0 phr. Principalii furnizori sunt:

Compania	Tipul de agent de cuplare	Sortimente
Mannchem	Acrilil zirconat	MOD M, M-1
Dow Corning	Acrilil silan	Z-6030
	Vinil silan	Z-6082
Huls America	Acrilil silan	CM-8550
	Vinil silan	CV-5000, 5010
PCR Corp.	Acrilil silan	Prosil 248
Witco	Acrilil silan	A-174, 175
	Vinil silan	A-172

Aplicabilitate și-au găsit și silanii reactivi sau materialele analoge care conțin grupări alchilice cu lanțuri lungi ca segment –R-X. Acești compuși interacționează cu poliiolefinele sau alți polimeri nepolari prin forțe de dispersie sau van der Waals. Deși, în general, se consideră că acești compuși funcționează ca lubrifianți interni, ei pot fi incluși și în categoria agenților de cuplare. Acest tip de aditivi se utilizează în proporție de 0,5 – 2,0 părți la 100 părți material de umplutură. În ultimul timp s-au testat o serie de agenți de cuplare multifuncționali și polimerici care s-au dovedit a fi utili în cazul poliiolefinelor și altor polimeri nepolari. Astfel de aditivi sunt proiectați să autocondenseze la interfața polimer-material de umplutură stabilinând legături între acești doi componenți ai sistemului compozit, acțiune concretizată prin îmbunătățirea proprietăților și a compatibilității. Produse din acest domeniu sunt:

Compania	Tipul	Sortimente
Huls America	Silan polimeric	CPS-078.5
Kenrich Petrochemical	Nealcoxi titanat	LICA 12

II.6.5. Grefarea agenților de cuplare pe poliolefine

Vinil și acril silanii pot fi grefați pe poliolefine fie utilizând iradierea cu flux de electroni fie prin intermediul reacțiilor inițiate prin descompunerea termică a peroxidilor organici. În acest mod compania Midland Silicones, Ltd. au grefat viniltrimetoxisilanul:



pe polietilena de joasă densitate (LDPE) utilizând cantități foarte mici de peroxid de dicumil și apoi au reticulat polymerul grefat cu apă, utilizând dilaureatul de dibutil staniu ca și catalizator de tip acid Lewis solubil.

Combinarea apei cu catalizatorul acid hidrolizează și condensează legătura $-\text{Si}-\text{OCH}_3$ spre a forma punți de tipul $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, care așa cum se poate prevedea ținând cont de proprietățile polimerilor siliconici prezintă o rezistență termică foarte bună. În practică se utilizează aproximativ 2 phr viniltrimetoxisilan (VTMOS) și 0,05 – 0,3 phr peroxid de dicumil sau un alt peroxid similar pentru a prepara polymerul grefat, în atmosferă de gaz inert, utilizând un extruder de compoundare sau un mixer. Polymerul grefat reticulabil este ambalat în atmosferă de gaz inert pentru a preveni o reticulare prematură și este, astfel, stabil timp de câteva luni. De asemenea se pot prepara concentrate care conțin 1 phr dilaureat de dibutil staniu plus antioxidanții, pigmenții și ceilalți aditivi necesari pentru realizarea compoundului final. Cele două produse sunt compactate și granulate înainte de utilizare, folosindu-se, cel mai frecvent, un raport 95/5 polimer grefat/concentrat. Și firma Union Carbide a dezvoltat o tehnologie asemănătoare care s-a dovedit utilă pentru copolimeri EVA, CPE, polietilenă de înaltă densitate (HDPE) și elastomeri etilenă-propilenă (EP).

Copolimerizarea cu monomeri nesaturați de tipul EPDM împiedică reacția de grefare, probabil datorită competiției pentru radicalii generați. Prin analogie s-a anticipat că încorporarea materialului de umplutură va stopa reacția de reticulare, deoarece materialul de umplutură va tinde să reacționeze cu legăturile $-\text{Si}-\text{O}$. La început această presupunere s-a adevărit, mai ales în cazul materialelor de umplutură pe a căror suprafață

grupările –OH sunt predominante. În mod surprinzător, s-a constatat că odată cu creșterea concentrației de VTMOȘ acest efect este înlăturat, mai ales în cazul LDPE și a copolimerilor EVA.

Chiar dacă vinil silanul este utilizat în exces față de peroxidul organic totuși, invariabil, apare un oarecare grad de reticulare a polimerului, cu excepția cazului în care peroxidul este special selectat dintre cei cu eficiență de reticulare redusă. Ca urmare se utilizează poliolefine cu indice al topiturii mai mare decât în mod normal, știind că acesta va fi redus prin procesul de grefare. O variantă interesantă a acestui proces, aplicabilă la copolimerii etilen-acriilați (EEA) a fost introdusă de compania Union Carbide. Ei au descoperit că anumiți silani pot fi grefați pe EEA și alți polimeri similari folosind reacții ionice și nu radicalice. În prezența tetra-izopropil titanatului o serie de silani ce conțin în segmentul –Si–R–X grupări –SH, –NH₂, vinilice activate sau esterice pot fi grefați prin reacții de schimb sau condensare. Acest procedeu, deși necesită copolimeri activi de tipul EEA, permite reticularea polimerului de bază cu orice tip de peroxid. Materialele utilizate în acest tip de procese sunt livrate după cum urmează:

Compania	Tipul	Sortimente
Dow Corning	Viniltrimetoxisilan	Q9-6300
Huls America	Viniltrimetoxisilan	CV4917
Witco	Viniltrimetoxisilan	A-171
	Set complet de grefare	Silicat-R

Principiul acestei metode este semnificativ nu numai pentru tehnologii ce doresc să obțină un produs reticulat și care, de fapt, pot folosi și alte alternative, cât mai ales pentru cei ce doresc să folosească principiul grefării în locul cuplării materialului de umplutură. În ultima vreme au fost dezvoltate sisteme care pot fi utilizate pentru grefarea agenților de cuplare la o mare varietate de poliolefine utilizând activatori astfel proiectați încât să favorizeze cuplarea materialului de umplutură în detrimentul reticulării polimerului. La ora actuală se folosesc, în principal, două tipuri de astfel de sisteme:

1. Agent de cuplare de tip *azidosilanic*, un sortiment cu auto-activare, inițial produs de firma Hercules pentru realizarea de compozite cu matrice polipropilenică (PP) și diverse materiale de umplură, dar care apoi s-a dovedit a fi util în cazul tuturor poliolefinelor. Se utilizează în cantități ce corespund la 1 parte agent de cuplare la 100 părți material de umplură
2. Agenți de cuplare *bicompenți* brevetați de firma Union Carbide. În general se utilizează 1-2 părți agent de cuplare la 100 părți material de umplură, dar raportul silan:activator depinde de tipul poliolefinei pentru care se utilizează și de natura materialului de umplură; cele mai mici cantități de activator fiind folosite în cazul polipropilenei. Polipropilena prezintă o comportare diferită de a polietilenei; activarea cu radicali liberi pentru grefare induce, cu ușurință, scindarea lanțurilor macromoleculare, concretizată în scăderi ale vâscozității și ale masei moleculare. Atunci când sunt corect utilizați agenții de cuplare de tip azidosilanici nu provoacă acest efect, pe când cei bicompenți se dovedesc deosebit de reactivi.

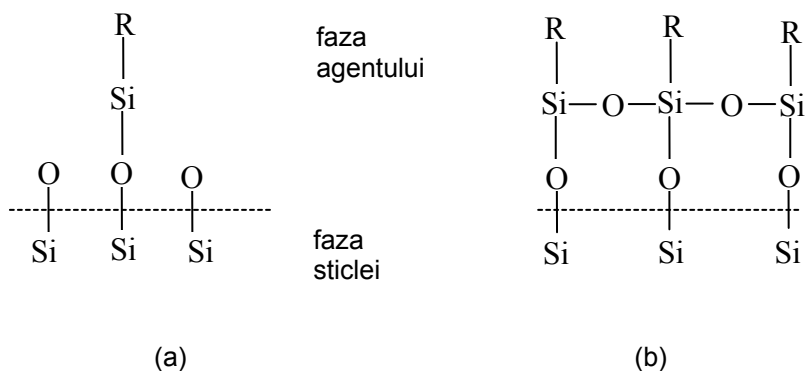
Tratamentele prezentate conduc la îmbunătățirea rezistenței la alungire, la flexiune și rezistenței la șoc Izod în cazul compozitelor cu matrice poliolefinică și cu materiale de umplură de tipul fibrelor de sticlă (lungi și scurte) și mica. Tehnologiile trebuie să aibă în vedere că există companii care furnizează poliolefine grefate la care gruparea grefată funcționează ca agent de cuplare cu materialul de umplură sau ca promotor al creșterii adeziunii între cele două faze.

II.6.6. Agenți de cuplare silanici [25]

Ca agenți de cuplare a fost folosită o gamă largă de compuși silanici, cu formula generală $R_{(4-y)}SiX_y$, în care R reprezintă grupări organofuncționale care pot fi alese în funcție de scopul urmărit, X pot fi grupări cu halogeni, alcoxidice și/sau alcoxi, toate fiind hidrolizate în condițiile de utilizare pentru a forma grupări $Si(OH)_y$. Aceste grupări

silanice pot, la rândul lor, să reacționeze cu grupările polare de pe suprafața substratului, prin dehidratare, pentru a forma legături primare. În acest mod, o astfel de moleculă este ambifuncțională, ea conține grupări silanice polare capabile să adere la suprafața particulelor materialului de umplură (sticlă, metale etc.) și o grupare R special proiectată pentru a interacționa cu matricea polimerică.

S-a postulat că aderența grupărilor polare hidroxilice la suprafața sticlei se realizează printr-o legătură eterică între grupările SiOH ale sticlei și grupările Si(OH)_y ale silanului. Fiecare moleculă are posibilitatea de a forma legături de tipul Si-O-Si. Este încă în discuție dacă toate legăturile siloxanice se formează cu suprafața sticlei (cazul a) sau și cu moleculele învecinate ale agentului de cuplare (ca în b).



Oricum este un fapt recunoscut că, cu cât este mai mare numărul legăturilor siloxanice posibile între agentul de cuplare și suprafață, cu atât este mai mare stabilitatea legăturii dintre cele două faze. Studiile cinetice au demonstrat o creștere a tăriei legăturilor față de sticlă în ordinea: mono- di- și triclorsilan. În urma testării unui număr mare de agenți silanici s-a găsit că agenții de cuplare cei mai eficienți din această clasă corespund formulei generale RSiX₃.

Alte metode de tratare a materialelor de umplură implică acoperirea acestora cu polimer. Există două abordări posibile ale acestei probleme [2]:

1. *Preîncapsularea umpluturii* pentru a asigura o acoperire polimerică imobilă: în principiu aceasta se obține pe diferite căi: precipitarea polimerului din soluție sau suspensie, polimerizarea in situ sau amestecarea umpluturii cu un polimer vâscos în diferite utilaje de amestecare [46].
2. *Polimerizarea monomerului pe suprafața activată a materialului de umplură*; în acest caz fie se formează legături chimice între umplură și acoperirea polimerică, fie rezultă interacțiuni fizice puternice.

Orice specialist în domeniul compozitelor este de acord cu faptul că modul optim de rezolvare a problemei stratului interfacial dintre o matrice polimerică și materialul de umplură este greșea de macromolecule pe suprafața solidă.

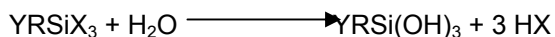
Modurile de abordare practică ale acestei probleme sunt multiple dar, din păcate, costul suplimentar al tratamentului aplicat materialului de umplură micșorează mult aplicabilitatea. Un exemplu elocvent este cel al ceroplastului [47, 48], o argilă modificată cu polimer realizată pentru ramforsarea polietilenelor. Îmbunătățirile calitative obținute au fost evidente dar costul ceroplastului a devenit de mai mult de patru ori mai mare decât cel al argilei nemodificate. Totuși, în ultimii ani, perfecționările tehnologice au redeschis problema.

Datele existente confirmă faptul că la granița de separare polimer-material de umplură modificat superficial se pot forma atât legături chimice cât și legături fizice, însă rolul lor în procesul de îmbunătățire a caracteristicilor mecanice ale materialului compozit nu este stabilit definitiv. Pe baza ipotezelor cu privire la importanța fenomenelor de adeziune în mecanismul de întărire, se poate considera că este necesară formarea unui număr determinat de legături suficient de puternice, indiferent de natura lor. Ca urmare, problema constă nu atât în natura, cât în numărul legăturilor rezistente necesare pentru asigurarea proprietăților optime. Un număr prea mare de legături micșorează mobilitatea macromoleculelor în stratul limită,

mărește tensiunile interne, modificând structura stratului superficial și poate să conducă la apariția domeniilor cu defecte.

Silanii sunt, de departe, cei mai folosiți agenți de tratare a suprafețelor materialelor de umplură minerale. Aceștia sunt substanțe siliconice de natură monomeră, ce posedă capacitatea unică de a lega chimic polimerii la suprafața materialelor anorganice. Prin adăugarea silanilor în materialele compozite sunt îmbunătățite mult proprietățile mecanice și electrice. Silanii pot fi aplicați substratului, ca pre-tratament, sau, în multe sisteme se adaugă direct polimerului, din care migrează în timpul prelucrării.

În cazul aplicării agenților de cuplare silanici în soluții apoase, grupele X din formula generală $YRSiX_3$ hidrolizează, cu formarea silanolilor și a acidului HX:

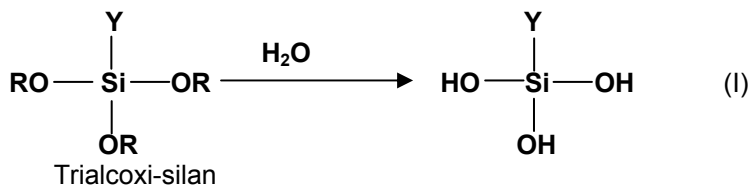


Grupa SiX_3 sau produșii reacției de hidroliză cresc puternic adeziunea fazei anorganice la matricea polimerică [49].

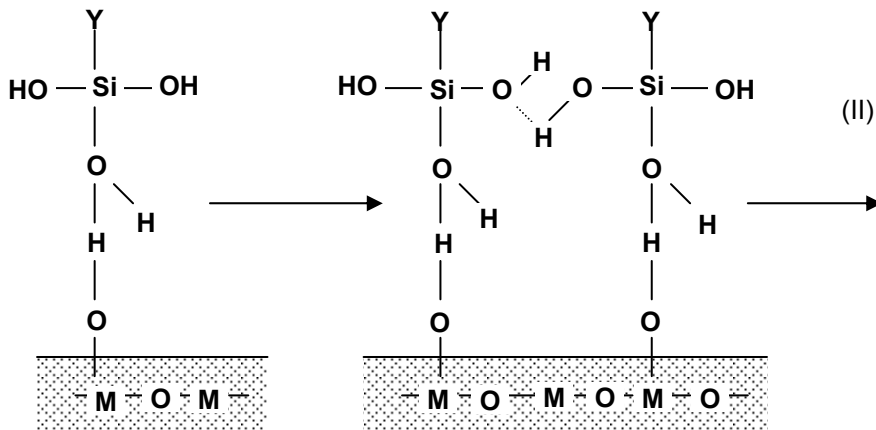
Agenții de cuplare silanici sunt hibridi între materialele organice și cele anorganice, realizând o punte de legătură la interfața dintre polimer și materialul de umplură. Grupele $-OH$ asigură legarea chimică, în prezența apei, la materialul de umplură anorganic hidrofil. În schemele (I) și (II) este prezentat modul de acțiune al silanilor drept agenți de compatibilizare [50]. Y este o grupare funcțională (metacrilat, aminică, epoxidică sau stirenică).

Modul în care silanii hidrolizați și condensați la oligomeri silanolicici pot realiza compatibilizarea este variat:

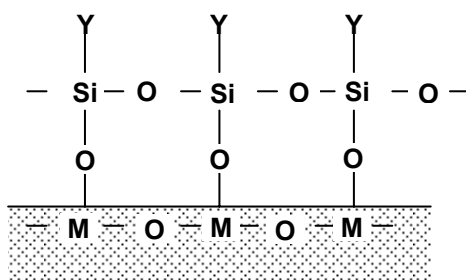
- stratul de oligomeri siloxanici poate fi compatibil cu polimerul, caz în care formează un copolimer adevărat în timpul tratamentului;
- oligomerii siloxanici pot prezenta compatibilitate parțială cu polimerul matrice și pot forma o rețea interpenetrată;
- segmente polimerice siloxanice pot interdifuza cu polimerul, fără a reticula.



Adsorbție fizică Evaporarea solventului și formarea legăturilor de hidrogen



Polimerizare superficială



Grefarea de polimeri la suprafața particulelor anorganice ultrafine este deja bine cunoscută ca fiind o metodă de creștere a gradului de dispersie a acestora în solvenți sau matrici polimerice. Spre exemplu, este foarte bine cunoscută polimerizarea acrilamidei la suprafața particulelor de silice, utilizând ca inițiator fotochimic o sare de ceriu, de regulă sulfatul de ceriu,

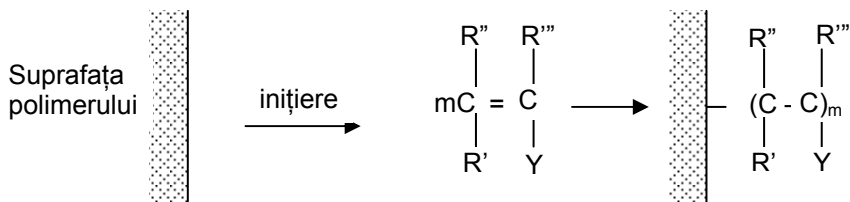
sau polimerizarea monomerilor vinilici la suprafețe minerale la care în prealabil s-a legat o grupă azo [51].

Particulele minerale pot fi grefate cu polimeri funcționalizați, prin reacția acestora la grupele hidroxilice fixate anterior la suprafața solidă [52]. În cazul unui material de umplură foarte des folosit în industria de prelucrare a polimerilor, carbonatul de calciu, putem aminti procedeul de tratare a suprafeței acestuia cu copolimer polietilenoxid / polipropilenoxid (PEO / PPO) sau doar cu polietilenoxid funcționalizat cu grupe –COOH.

Conceptul de reducere a concentrațiilor de tensiune la interfața dintre o matrice rigidă și fibre de sticlă, prin aplicarea unui film intermediar cu rol de “tampon elastic” pe suprafața fibrei de sticlă a fost descris de Tryson și Kardos [53]. Filmul intermediar pe care l-au folosit a fost o rășină epoxidică flexibilizată, și a fost aplicat din soluție, într-o gamă de grosimi variind între 1 și 4% din diametrul fibrei. Fibrele tratate au fost apoi încorporate într-o matrice epoxidică rigidă.

II.7. MODIFICAREA MATRICII POLIMERICE

Diferitele tratamente de suprafață ale materialelor de umplură reduc energia liberă superficială a acestora, facilitând udarea și dispersarea particulelor de material de umplură în matricea polimerică. În același timp, lucrul termodinamic de adeziune scade, astfel încât interacțiunile polimer-solid devin mai slabe. O metodă eficientă de îmbunătățire a adeziunii la interfață este introducerea grupelor funcționale polare, de preferință –COOH, în catena polimerilor nepolari, prin grefare [54-59]. O schemă generală pentru obținerea poliolefinelor funcționalizate este următoarea: poliolefinele sunt activate mecanic, chimic sau prin iradiere în prezența monomerilor funcționali [60]:



Unde: $R' = -H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_6;$
 $R'' = R''' = -H, -CH_3, -C_6H_5;$
 $Y = -OH, -NHR, -SR, -COCH_3, -CH_2OH, -CH_2NHR, -CH_2SR', -$
 $COOH,$
 $-OCOCH_3, -COOCH_3, -CN, -C_6H_4N;$
 $m = 4000 \div 5000.$

Grefarea grupelor funcționale la suprafața polimerului, se realizează prin poliadiție. Metoda de inițiere ar trebui astfel aleasă încât grefarea să aibă loc direct la suprafață, iar densitatea și gradul de grefare să fie controlate. Trebuie păstrată accesibilitatea sterică a grupelor funcționale, pentru a face posibile reacțiile ulterioare.

A fost dezvoltat un procedeu original de grefare a acetatului de vinil pe catena de LDPE, care constă în injectarea monomerului ce conține dizolvat un inițiator peroxidic, în topitura de polimer din interiorul cilindrului unui extruder. Se obțin astfel sisteme grefate, în care o parte din acetatul de vinil se regăsește sub forma catenelor laterale grefate pe catena principală a polietilenei, iar o altă parte formează catene homopolimerice de poliacetat de vinil [61].

În cazul materialelor compozite cu matrice poliolefinică utilizarea diferitelor tipuri de materiale de umplură (inclusiv fibre de sticlă de diverse lungimi) conduce la proprietăți nu tocmai corespunzătoare datorită interacțiunii reduse dintre cele două faze. În cazul acestui tip de materiale compozite rolul interacțiunii este critic datorită naturii nepolare a matricii polimerice. Există, însă, o serie de metode care permit creșterea polarității fazei polimerice. Procedeu cel mai des utilizat se referă la utilizarea unui oligomer sau polimer funcțional cu grupare finale polare reactive. Cei mai utilizați sunt acizii nesaturați și derivații lor. Poliolefinele grefate cu anhidridă maleică (MAH) constituie exemplul cel mai comun de polimer cu grupare funcțională reactivă. Nesaturarea, inerentă în MAH, este utilizată pentru realizarea reacției cu alt monomer sau polimer cu formarea unui copolimer grefat, iar partea de anhidridă maleică liberă servește ca loc de reacție pentru materialul de umplură prezent în sistem [62]. Un exemplu clasic de

polimer modificat cu anhidridă maleică este MAH-PP. Polipropilena funcționalizată cu anhidridă maleică a fost, mult timp, utilizată pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice ale materialelor compozite bazate pe materiale de umplutură anorganice [63-67]. Marea majoritate a lucrărilor de specialitate ce tratează acest aspect indică faptul că MAH-PP utilizată în materialele compozite a fost preparată prin grefarea în fază de topitură, prin reacții inițiate prin mecanism radicalic, ionic sau mecanochimic.

Unul din principalele dezavantaje ale grefării polipropilenei cu anhidridă maleică în faza de topitură este conversia incompletă a reacției, din acest motiv reziduurile libere de MAH în polipropilena modificată determină degajări de gaze toxice în timpul proceselor de prelucrare ale materialelor compozite. Mai mult, catalizatorul neconsumat în reacție influențează negativ rezistența mecanică a materialului compozit și conduce și la deteriorarea proprietăților sale termo-oxidative. Pe de altă parte, grefarea în soluție a MAH pe polipropilenă constituie un procedeu laborios ce implică o specializare deosebită. Din această cauză acest procedeu nu s-a impus, dovedindu-se și neeconomic.

Factori atât ecologici, cât și economici au impus necesitatea dezvoltării de noi metode pentru prepararea polipropilenei modificate cu anhidridă maleică. Una din cele mai promițătoare căi de rezolvare a acestei probleme implică prepararea polipropilenei grefate cu anhidridă maleică în fază solidă. Principiile de bază ale acestui procedeu sunt:

- nu este necesar să se modifice tot polimerul care constituie matricea materialului compozit;
- chiar și o cantitate redusă de polimer modificat prin grefare în fază solidă este suficientă pentru a se obține interacțiuni puternice la interfață între polimer și materialul de umplutură; stabilitatea termodinamică a sistemului compozit impune orientarea grupării anhidridice funcționale spre suprafața materialului de umplutură, dezvoltându-se, astfel, un strat de interfață subțire, refulat și deosebit de eficient.

Studiile [62] au fost realizate utilizând pulbere de polipropilenă, anhidridă maleică, *t*-butil perbenzoat (BPB), 2,5-dimetil-2,5-bis(*t*-butil-peroxi)hexan și diferite tipuri de materiale de umplutură. Polipropilena a fost grefată cu anhidridă maleică utilizând cele două procedee amintite anterior (grefare în fază de topitură și în fază solidă).

MAH-PP în faza de topitură a fost preparată într-un amestecător Brabender (PVL 350) astfel: 100 g PP pulbere a fost adusă în faza de topitură în amestecător, la temperatura de 180° – 190°C, împreună cu 5 g anhidridă maleică. Viteza inițială a rotorului a fost de 80 rpm. După amestecarea topitului timp de 3 minute, s-au adăugat 8,8 g 2,5-dimetil-2,5-bis(*t*-butil-peroxi) hexan pentru a iniția reacția de grefare, iar viteza rotorului a fost crescută la 150 rpm. Amestecarea s-a continuat până când efortul de forfecare a început să scadă rapid. Produsul obținut a fost apoi răcit, granulat și depozitat în vederea utilizării ulterioare la fabricarea materialelor compozite.

Modificarea în fază solidă a polipropilenei cu anhidridă maleică s-a realizat prin realizarea reacției între anhidrida maleică și pulberea de polipropilenă în prezența unui catalizator de tip peroxidic (BPB), sub temperatura de topire a polipropilenei. S-a utilizat un reactor discontinuu, prevăzut cu agitator mecanic, iar reacția s-a desfășurat în atmosferă de gaz inert. S-a urmărit efectul concentrațiilor de anhidridă maleică și catalizator asupra gradului de grefare, pe un domeniu de temperaturi cuprins între 100 – 140°C. Avansarea reacției de grefare s-a urmărit prin numărul de grupe –COOH legate chimic. Acestea au fost determinate prin titrarea cu KOH a unei soluții de MAH-PP în butanol.

Dependența gradului de avansare a reacției de grefare de cantitatea de anhidridă maleică prezentă în sistem este ilustrată în fig. II.7. Se observă cu ușurință din această reprezentare că pentru obținerea de conversii mari sunt necesare cantități mari de anhidridă maleică și de catalizator.

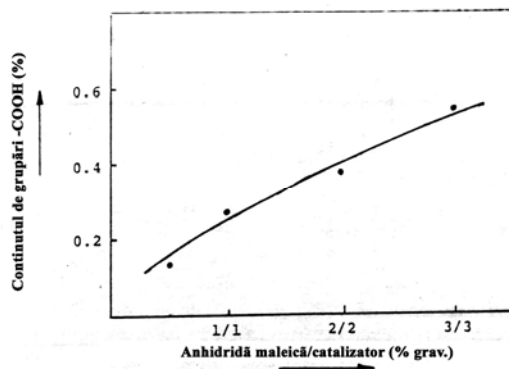


Fig.II.7. *Influența concentrației de anhidridă maleică asupra gradului de avansare al reacției de grefare*

Polipropilena modificată este apoi separată de MAH nereacționată prin extracție cu izopropanol, iar produsul uscat este păstrat în vederea preparării de materiale compozite.

Pentru obținerea de materiale compozite cu diverse tipuri de materiale de umplutură și matrice polipropilenică s-a procedat astfel: polipropilena sub formă de pulbere a fost amestecată și omogenizată cu diverse materiale de umplutură (fibre de sticlă – mai ales scurte – carbonat de calciu sau zeoliți), timp de 3 minute într-un amestecător de viteză mare. Amestecurile omogenizate au fost apoi amestecate în stare topită pe un valț de laborator fază în care, în anumite probe s-a adăugat MAH-PP. Temperatura de amestecare a fost de 180-185°C, iar durata totală a amestecării 4 minute. Amestecurile au fost în continuare prelucrate într-un Brabender la 180°C. Epruvetele pentru determinarea proprietăților mecanice s-au preparat prin transformarea materialului compozit în plăcuțe subțiri, la o temperatură de 200°C și o durată de 10 minute.

S-a constatat că în cazul tuturor tipurilor de materiale de umplutură adăugarea a 5% MAH-PP în sistem nu numai că previne reducerea rezistenței la tracțiune și la șoc, dar, în unele cazuri, determină valori mai mari decât în cazul polipropilenei inițiale.

II.8. COMPOZIȚII PENTRU TRATAMENTUL DE SUPRAFAȚĂ AL FIBRELOR DE STICLĂ DESTINATE FABRICĂRII MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE POLIPROPILENICĂ

Compozițiile de tratare a suprafeței fibrelor de sticlă utilizate ca material de ramforsare în compozitele pe bază de polipropilenă s-au bazat, ani de-a rândul, pe utilizarea unui agent de cuplare de tip aminoalchilalcoxisilan hidrolizat și o dispersie coloidală de polipropilenă carboxilată, cu masă moleculară mică, tratată cu un hidroxid al unui metal alcalin (mai ales hidroxid de potasiu). Aceste dispersii polipropilenice se pot obține prin dizolvarea în apă, la aproximativ 160°C și sub presiune, a unei polipropilene grefate cu anhidridă maleică ($M_n = 3500 - 4000$), conținând un exces de KOH și un polioxietilenă-izooctilfenil eter ca emulsificator. Acoperirile rezultate asigură suprafeței fibrelor o capacitate de udare de către topituri acceptabilă și o compatibilitate rezonabilă cu matricile polipropilenice, cristalizabile, putându-se, astfel, obține materiale compozite cu un spectru global corespunzător al proprietăților mecanice.

Un nou tip de compoziții de tratare a fost dezvoltat în anul 1984, conducând la îmbunătățiri ale proprietăților mecanice ale materialelor compozite polipropilenice ramforsate cu fibre de sticlă: +15% în cazul rezistenței la tracțiune și flexiune, + 40% în cazul rezistenței la șoc și -30% pentru complianța la flexiune la 120°C, pentru materiale compozite cu un conținut de 30 % grav. fibre scurte. Mai mult, analiza mecanicii fracturării IZOD pentru asemenea materiale compozite a demonstrat o creștere de 7% și 30 % a tensiunii (picului) maxim și, respectiv, a energiei totale de fracturare. Principal, acest lucru a fost posibil printr-o minimizare a polarității superficiale a fibrei (energia liberă de suprafață a noilor filmeor de acoperire uscate fiind redusă cu 2-4 erg cm⁻² în comparație cu valorile convenționale, așa cum rezultă din măsurătorile unghiului de contact), implicând, la rândul său o compatibilitate termodinamică mai bună la interfața dintre fibrele tratate și polipropilenă. Aceste rezultate au fost demonstrate și prin scăderea pronunțată a lungimii critice a fibrei, și, corespunzător, prin valori cu 35-45%

mai mari ale rezistenței la forfecare la interfața fibră/matrice polimerică în acest tip de materiale compozite [68]. Observațiile de microscopie electronică de baleaj (SEM) asupra micro-morfologiei fracturării au dat și o confirmare vizuală asupra îmbunătățirii tăriei legăturii dintre fibrele de sticlă și matricea polimerică. În fig. II.8a și II.8.b prezintă suprafețele de fracturare (la tracțiune) pentru materiale compozite cu matrice polipropilenică și fibre scurte de sticlă tratate cu compoziții convenționale și noi (în ambele cazuri conținutul de fibre de sticlă a fost de 30% grav., iar diametrul mediu al acestora de 13 microni).

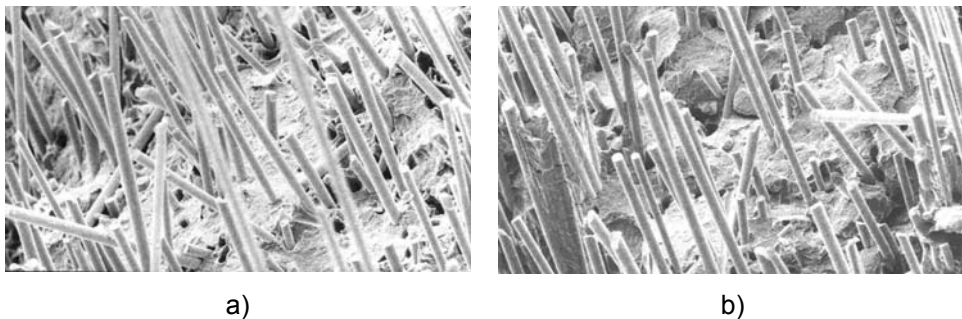


Fig.II.8. Imagini SEM ale suprafeței de fracturare pentru materiale compozite polipropilenă /30 % grav.fibre de sticlă scurte
a) cu tratament convențional al fibrelor
b)cu tratament îmbunătățit al fibrelor

Îmbunătățiri și mai mari ale proprietăților mecanice ale materialelor compozite se obțin dacă se utilizează adaosuri mici de polipropilenă modificată, cum ar fi cantități reduse de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică sau cu acid acrilic. Compatibilitatea dintre caracteristicile termodinamice ale unor astfel de matrici polipropilenice (ușor carboxilate) și cele ale fibrelor tratate cu noile compoziții s-a dovedit atât de bună încât a permis obținerea unei adeziuni între fibre și matricea polimerică cu adevărat remarcabile. Acest aspect este evidențiat și prin imaginile SEM (fig. II.9a și II.9b) ale suprafețelor de fracturare (la tracțiune) ale materialelor compozite cu matrice alcătuită dintr-un amestec polipropilenă/polipropilenă grefată cu

acid acrilic (cu un conținut de 0,3% grav. acid acrilic) și 30% grav. fibre de sticlă (diametru mediu 13 microni) tratate cu compozițiile tradiționale și cele îmbunătățite.

Creșterea pronunțată a tăriei legăturilor dintre fibrele de sticlă și matricea polimerică prin folosirea noilor compoziții de tratare a suprafeței fibrelor s-a concretizat și în îmbunătățirea performanțelor mecanice ale acestor materiale compozite (comparativ cu cele ce conțin fibre tratate cu compozițiile convenționale): +24 % în cazul rezistenței la tracțiune și flexiune, +55 % pentru rezistența la șoc și -40% pentru complianța la flexiune, la 120°C.

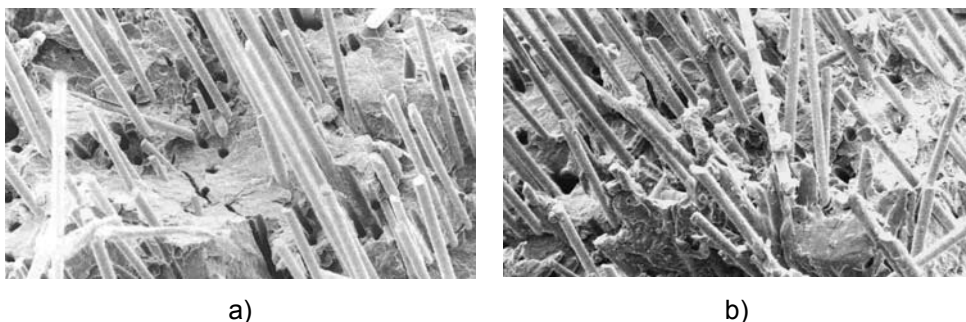


Fig.II.9. Imagini SEM ale suprafeței de fracturare pentru materiale compozite polipropilenă / polipropilenă grefată cu acid acrilic - 30 % grav.fibre de sticlă scurte

a) cu tratament convențional al fibrelor

b)cu tratament îmbunătățit al fibrelor

Secretul acestor performanțe remarcabile constă în înlocuirea în compozițiile de tratare a fibrelor de sticlă a hidroxidului metalului alcalin din dispersiile apoase convenționale de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică cu o hidroxialchiamină terțiară (hidrofilă) convenabil aleasă: 1-dietilamino-2-propanol sau 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol. Acest tip de substanțe cu conținut de azot și cu volatilitate calibrată sunt de fapt eliminate controlat de pe fibre în timpul procesului de uscare la 130 – 160°C. În acest

mod din noile compoziții se obține pe suprafața fibrelor un film de polipropilenă slab carboxilată în locul ionomerului pe bază de sare de potasiu, ca în cazul compozițiilor convenționale. Un astfel de film de polipropilenă cristalină, acidă, posedă o miscibilitate mult mai bună în topitură și o capacitate mult mai mare de a co-cristaliza cu polipropilena pură, de masă moleculară mare. Mai mult, filmul de acoperire poate el însuși să se lege puternic de fibre prin legături amidice ionice și/sau covalente formate între grupările sale —COOH libere și cele NH_2 și —NH— ale amino-silanului, cuplat chimic la fibrele de sticlă. În aceste compoziții se utilizează ca agent de cuplare N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilan, în locul 3-aminopropiltri-etoxisilanului utilizat în compozițiile convenționale [69].

În anul 1987 s-au obținut noi îmbunătățiri ale proprietăților mecanice ale materialelor compozite cu matrice polipropilenică pe baza perfecționării noii tehnologii de tratare a fibrelor de sticlă utilizate ca material de umplutură (o creștere de 12-18% a rezistențelor la tracțiune, flexiune și șoc). Aceste rezultate s-au datorat creșterii masei moleculare medii (dublare sau triplare) a polipropilenei carboxilate dispersată în apă sub formă de coloid și utilizată ca material de acoperire a fibrelor de sticlă. S-a evidențiat astfel rolul important jucat de rezistența unei interfeței formată prin co-cristalinizarea celor două tipuri de polipropilenă (modificată și homopolimer) formată între fibre și matricea polimerică, interfață ce este astfel proiectată încât să adere puternic și la fibre. Polimeri carboxilați potriviți scopului urmărit s-au obținut prin degradarea termică controlată a homopolimerului polipropilenic standard la 300°C , sub atmosferă de gaz inert (azot) urmată de grefarea inițiată de peroxizi a unui monoester alchilic al acidului maleic cu punct de fierbere înalt (de preferat 2-mono esterul 2-etilhexil), la aproximativ 200°C [70].

Cele trei etape din dezvoltarea compozițiilor de tratare a fibrelor de sticlă utilizate ca material de ramforsare (30 % grav.) în materialele compozite cu matrice polipropilenică sunt prezentate în tabelul următor, evidențiindu-se modificările obținute în proprietățile mecanice.

Materialele compozite respective (corespunzătoare celor trei tipuri de tratamente de suprafață aplicate fibrelor de sticlă) s-au obținut prin

compoundarea într-un extruder cu un melc a fibrelor de sticlă cu o lungime de 4,5 mm și fulgilor de polipropilenă (diametrul mediu al fibrelor: 13 micrometri).

Proprietatea	Unitatea de măsură	Tipul de tratament aplicat fibrelor de sticlă		
		Convențional	1984	1987
Rezistența la tracțiune	MPa	70	80	90
Modulul de alungire	GPa	5,6	5,8	6,1
Alungirea la rupere	%	2,0	2,2	2,2
Rezistența la flexiune	MPa	105	120	135
Modulul la flexiune	GPa	5,8	6,0	6,2
Rezistența la șoc IZOD				
fără creștătură	kJ m^{-2}	23	31	36
cu creștătură	$\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	70	80	94

III. MATERIALE DE UMLUTURĂ

III.1. TRĂSĂTURI GENERALE

Prin definiție funcția principală a unui material de umplutură și mai ales a celor de ramforsare este de a îmbunătăți proprietățile mecanice și prelucrabilitatea polimerului de bază. Dintre acestea cele mai importante sunt rigiditatea și rezistența, ca proprietăți imediate și rezistența la fluaj și la oboseală ca proprietăți pe termen lung. De asemenea, de o mare importanță sunt efectul temperaturii asupra celor două categorii de proprietăți, reflectat de temperatura de deflecție sub sarcină și temperatura maximă de exploatare continuă, precum și stabilitatea dimensională. Toate aceste proprietăți pot fi îmbunătățite de materialele de ramforsare. În cele mai multe aplicații specifice este mai importantă îmbunătățirea unor proprietăți

individuale decât un bilanț optim al tuturor proprietăților. Și celelalte proprietăți ale polimerului de bază cum sunt: cele electrice, rezistența la abraziune, inflamabilitatea, pot fi puternic influențate de prezența materialului de ramforsare.

La un nivel de umplere rezonabil și în cazul unei bune adeziuni și a unor proprietăți interfaciale corespunzătoare între matrice și materialul de umplură, îmbunătățirea rigidității și rezistenței materialului vor fi funcții de proprietățile corespunzătoare ale materialului de ramforsare. În cazul umpluturilor fibroase îmbunătățirea acestor proprietăți este influențată și de raportul dimensional al fibrei, precum și de efectul anizotrop al orientării fibrei. Din această cauză materialele de ramforsare cele mai eficiente sunt fibrele cu modul și rezistență înalte. Astfel, fibrele de sticlă, necristaline, și cele de azbest - cristaline - sunt cele mai utilizate materiale de ramforsare pentru termoplastice. Fibrele de carbon și whiskersurile (fibre monocristaline) sunt alte materiale de ramforsare mult utilizate pentru această categorie de materiale plastice.

În general, rezistența unui material este determinată de structura sa chimică și de morfologie, care includ ordinea moleculară (la limită fiind perfect cristalin) și orientare (a moleculelor individuale sau a cristalelor). Datele structurale indică faptul că rezistența și rigiditatea teoretică maxime pot fi exprimate cu ajutorul unor mărimi, ca, de exemplu, densitatea energiei de coeziune. Rezistențele și modulele reale ale celor mai multe materiale sunt, în general, mai scăzute, chiar cu câteva ordine de mărime, decât valorile maxime calculate teoretic, datorită neregularităților ce apar în structura internă și imperfecțiunilor de suprafață.

În materialele necristaline aranjarea macromoleculelor este caracterizată de multe neregularități, fiind favoriată formarea golurilor structurale, mai ales sub sarcină. În materialele policristaline granițele dintre cristale pot constitui linii sau plane cu rezistență scăzută, iar neuniformitatea în orientarea cristallor individuale tinde să reducă atât rezistența cât și rigiditatea.

În tabelul III.1. sunt prezentate unele proprietăți mecanice ale fibrelor de ramforsare.

Tabelul III.1. Proprietăți mecanice ale unor fibre de ramfosare

Fibra	Densitatea g/cm³	Rez.la tracțiune 10⁵psi	Modulul lui Young 10⁶psi	Modulul specific
Carbon, tip 1 (modul înalt)	2	3	60	30
Carbon, tip 2 (rezistență înaltă)	1,74	4	40	23
Whiskers				
nitrură de siliciu	3,2	20	57	19
titanat de potasiu	3,2	>10	40	12,5
carbură de siliciu	3,2	14-19	68-74	22,2
alumină (safir)	4,0	41	103,5	25,9
Sticlă E	2,55	4-5,4	10,5-11	4,2
Sticlă S	2,48	6,5-7	12,5	5,1
Azbest				
crisotil	2,55	4,4	23	9,0
crocidolit	3,37	5	27	7,4
antofilit	2,85-3,1	2-4	21	7,3

Materialele de umplură încorporate în matricile termoplastice și care prezintă efecte reale de ramforsare sunt prezentate în tabelul III.2.

Tabelul III.2. Materiale de ramforsare utilizate pentru polimerii termoplastici

Material de ramforsare	Natura și/sau tipul utilizat	Tratament de suprafață	Matricea polimerică în care este introdus	Principalele proprietăți ingineresti îmbunătățite	Utilizări ale compozitului obținut
Fibre de sticlă	În special tip E	Acoperiri cu ag. de cuplare pt. îmbunătățirea adeziunii interfaciale	Aprox. toți	Creștere puternică a rezistenței și durității și a rezistenței la fluaj	Foarte diverse
Bile de sticlă (Ballotini)	Sticlă A	Idem	HDPE, PP, Nylon, SAN, ABS	Cresc rigiditatea, rezistența, duritatea, rez. la abraziune. Reduc contracția	Componente pt. computere și aparatură AV, role pt. conveiere, dozatoare
Fibre de azbest	Antofilit, Amosit, Crocidolit, Crisotil	Nu totd. nec. pt. îmb. adeziunii. Acoperiri pentru a îmbunătăți, uneori, stabilitatea termică	PP, Pst, Nylon, PVC	Crește rez. și rigiditatea. Temp. de deflecție ridicate. Îmb. rez. la fluaj.	Comp. pt. autovehicole, electronice, fittinguri pt. conducte, podele
Fibre de carbon	Tip 1 (modul înalt) Tip 2 (rez. mare)	Trat. de supraf. speciale pt. compatibilizare cu matricea	Nylon, Poliacetal, PP, PC	Crește rez., rigiditatea, îmb. lubrifierea	Roți dințate, echipament sportiv
Whiskers (Fybex)	Titanat de K	Nu în mod obișnuit	PP, ABS, Nylon, PVC	Crește rez., rigiditatea. Îmb. cal. suprafeței, reduce contracția	Profile, țevi, roți dințate, carcase, produse termoformate
Talc (part., ace, lamele)	Silicat de Mg	Ag. de cuplare pt. îmb. proprietăților	PP	Crește rigiditatea, duritatea (efect	Componente ale mașinilor textile, electronice,

				izotrop), temp. de deflecție	echipament de birou și casnic
Wollastonit (particule, ace)	În special metasilicat de Ca	Ag. de cuplare	PP	Crește rigiditatea, duritatea, temp. de deflecție	Idem
Creta (part. aprox. sferice)	Carbonat de Ca	Acop. cu stearat pt a asig. dispersia în polim. Efectul ag. de cuplare silanici neglijabil	PP, PVC	Crește rigiditatea și duritatea	Comp. electronice AV, echipament de birou și casnic.

Materialele de umplură se pot clasifica în funcție de caracteristicile lor chimice și fizice. În mare, se împart în grupele anorganice și organice și fiecare din aceste grupe se pot subdivida în alte grupe și tipuri în funcție de natura chimică, caracteristicile fizice etc.

În tabelul III.3. este prezentată o clasificare generală a materialelor de umplură folosite în cazul polimerilor termoplastici [10].

Tabelul III.3. Clasificarea materialelor de umplură

A. Produse de siliciu

1. *Minerale*

- a) nisip
- b) cuarț
- c) diatomee

2. *Sintetice amorse*

- a) silice praf
- b) silice coloidală
- c) silice aerogel

B. Silicați

1. *Minerali*

- a) caolin
- b) mica
- c) silicat de Na, K, Al
- d) talc
- e) metasilicat de Ca
- f) azbest

E. Oxizi metalici

1. Oxid de zinc
2. Oxid de aluminiu
3. Oxid de magneziu
4. Oxid de titan
5. Oxid de beriliu

F. Alți compuși anorganici

1. Sulfat de bariu
2. Carbură de siliciu
3. Bisulfură de molibden
4. Ferită de bariu

G. Pulberi metalice

1. Aluminiu
2. Bronz
3. Cupru
4. Oțel inoxidabil

2. Sintetici

- a) silicat de Ca
- b) silicat de Al

5. Plumb

6. Zinc

C. Sticla

1. Sticlă fulgi
2. Microsfere goale
3. Microsfere pline
4. Nodule celulare
5. Sticlă granule

D. Carbonat de calciu

1. Calcar
2. Cretă măcinată
3. Carbonat de calciu precipitat

H. Carbon

1. Negru de fum
 - ◆ de canal
 - ◆ de furnal
2. Cocs de petrol
3. Produse pirolizate

I. Umpluturi celulozice

1. Făină de lemn
2. Scoartă măcinată
3. Lignină prelucrată

J. Polimeri pulberi

III.2. MATERIALE DE UMPLUTURĂ PE BAZĂ DE STICLĂ [13, 71-73]

III.2.1. Fibre de sticlă

Principala caracteristică morfologică a sticlei este legată de natura sa amorfă. Aceasta se reflectă în anizotropia optică, electrică și structurală a masei de sticlă normală, în spectrul de difracție cu raze X tipic *amorf* și lipsa unui punct îngust de tranziție în cazul răcirii de la topitură spre forma solidă sau invers.

Chimic, sticla normală este alcătuită, în principal, din silice împreună cu diferite cantități de oxizi ai altor elemente. Silicea topită și cuarțul sunt, de fapt, SiO_2 pur. Astfel de sticle monocomponente pot avea regularitate structurală sub forma aranjamentului în rețea al atomilor constituenți, dar ele sunt puțin utilizate ca materiale de ramforsare în cazul matricilor termoplastice. Tabelul III.4. prezintă compoziția chimică pentru trei tipuri importante de fibre de sticlă utilizate ca material de ramforsare.

Tabelul III.4. Compoziția (% masice) pentru sticla E și sticla S

Component	Sticla E	Sticla S	Sticla A
Oxid de siliciu (SiO ₂)	52,4-53,2	64,0-64,3	72,5
Oxid de aluminiu și oxid de fer (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	14,4-14,8	25,0-26,0	0,7-1,5
Oxizi de calciu și magneziu (CaO + MgO)	21,4-21,8	10,0-10,3	12,5-13,1
Oxizi de sodiu și potasiu (Na ₂ O + K ₂ O)	<1	0,0-0,3	13,5-13,8
Oxizi de bor și bariu (B ₂ O ₃ + BaO)	9,3-10,6	<0,01	-

Fibrele de sticlă posedă proprietăți care le fac potrivite pentru multiple aplicații. Acestea sunt ilustrate în tabelul III.5.

Tabelul III.5. Unele proprietăți ale fibrelor de sticlă

Proprietatea	Sticla E	Sticla S	Sticla A
Densitatea, g/cm ³	2,54-2,56	2,48-2,49	2,45-2,49
Temperatura de înmuiere, °C	750-800	850-880	720-730
Rezistența la tracțiune, psi	400-540·10 ³	650-700·10 ³	440-470·10 ³
Alungirea, %	4,8	5,4	-
Modulul lui Young, psi	10,5-11,0·10 ⁶	12,4-12,5·10 ⁶	10,0-10,5·10 ⁶
Constanta dielectrică, MHz	6,33	5,34	-
Observații	rez. la acțiunea apei, prop. electr. bune	sticlă cu înaltă rezistență	pentru bile în MC

Fibrele de sticlă reprezintă cel mai ieftin și mai răspândit material de ramforsare pentru polimerii termoplastici, de aceea sunt produse într-o mare varietate de forme. Cele mai importante includ:

- *Roving* - îmbinare de filamente sau mănunchiuri de fibre continui.
- *Yarn (cablu-fir)* - îmbinare de filamente sau mănunchiuri utilizate în procesele textile. Mănunchiurile, de obicei, sunt răsucite.
- *Woven roving* - rovinguri țesut într-un material.
- *Mats* - include împâslituri confecționate din fibre continui, fibre tăiate sau fibre continui foarte subțiri.
- *Fabrics (țesături)* - cabluri țasute. Este disponibilă o mare varietate de astfel de țesături cu diferite texturi, mărimi ale fibrelor, număr de fire în urzeală etc.

Fibrele de sticlă manifestă un efect real de ramforsare a polimerilor termoplastici, îmbunătățindu-le proprietățile mecanice și optimizând raportul cost/performanță. Utilizarea acestui tip de materiale de armare conduce la obținerea de compozite termoplastice la un preț mai scăzut și cu caracteristici superioare unor rășini mult mai scumpe și mai dificil de obținut. Ramforsarea cu fibre de sticlă este deosebit de atractivă deoarece asigură realizarea următoarelor proprietăți [79]:

- *Rezistență înaltă și rigiditate.* Utilizând fibrele de sticlă ca materiale de armare se pot proiecta materiale compozite termoplastice care acoperă un domeniu larg de proprietăți mecanice: rezistență la tracțiune, flexiune și șoc. În fig. III.1 se prezintă efectul fibrelor de sticlă asupra rezistenței la tracțiune pentru patru polimeri termoplastici. Fig. III.2 și III.3. evidențiază efectul produs de același material de armare asupra modulului de flexiune (rigidității) și rezistenței la șoc Izod pentru aceiași polimeri termoplastici.

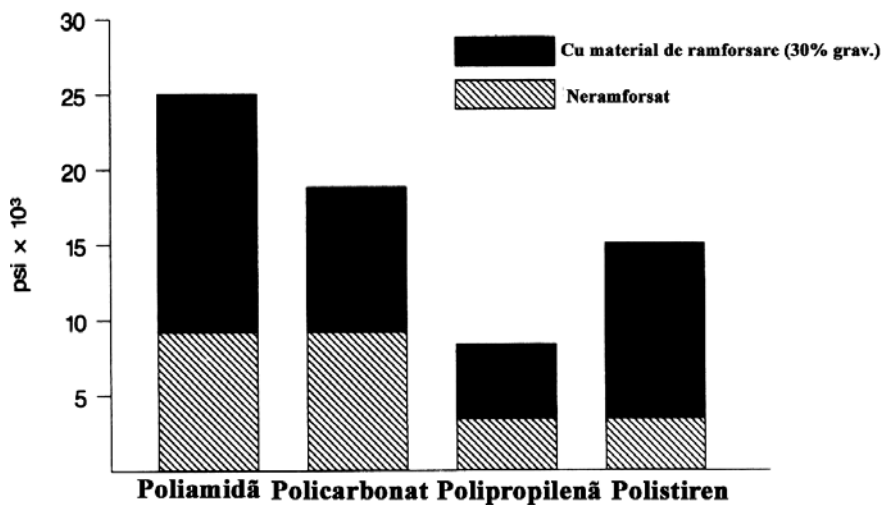


Fig.III.1. Efectul fibrelor de sticlă asupra rezistenței la tracțiune a unor materiale compozite cu matrice termoplastică

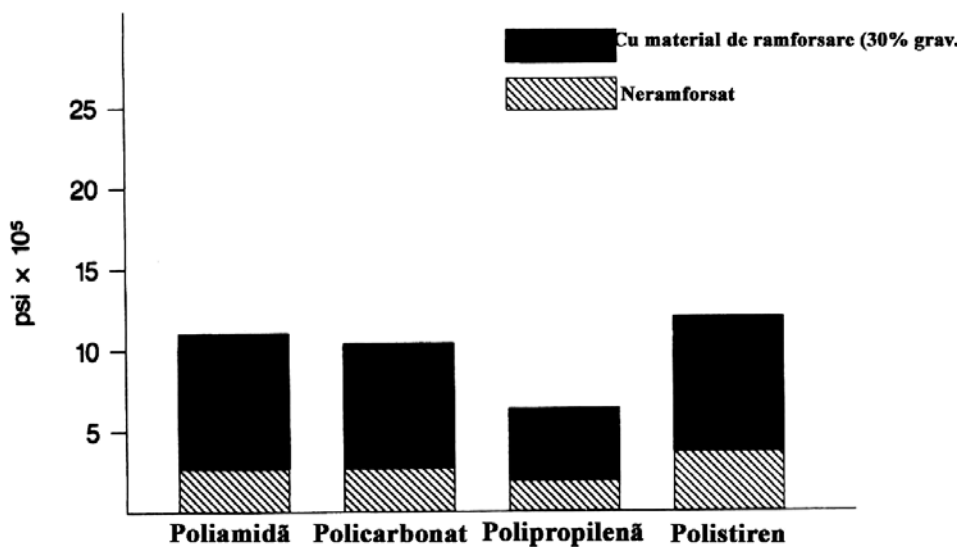


Fig.III.2. Efectul fibrelor de sticlă asupra modulului de flexiune a unor materiale compozite cu matrice termoplastică

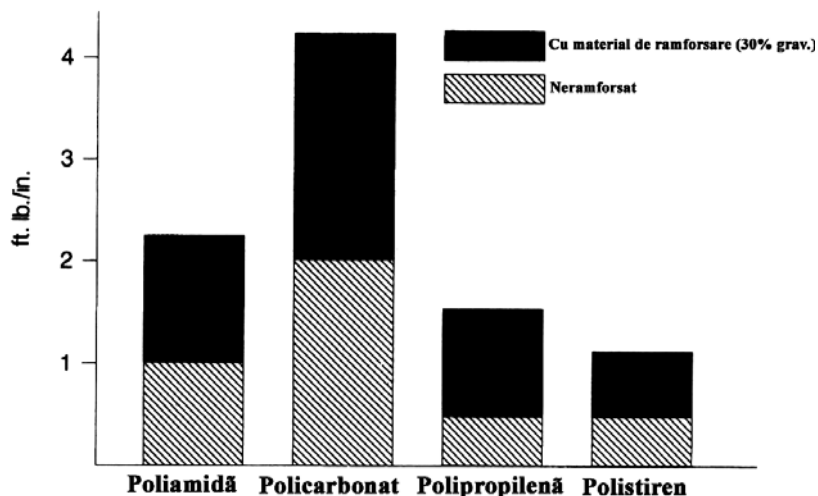


Fig.III.3. Efectul fibrelor de sticlă asupra rezistenței la șoc Izod (fără crestătură) a unor materiale compozite cu matrice termoplastică

- *Greutate redusă.* Materialele compozite ce conțin fibre de sticlă au rapoarte rezistență/greutate mult mai bune decât majoritatea polimerilor fără material de umplură și decât cele mai multe metale.
- *Flexibilitate în proiectare.* Materialele compozite obținute pot fi prelucrate în repere de orice formă dorită de proiectant – simplă sau complexă, de dimensiuni reduse sau mari – acoperind un spectru larg de destinații practice.
- *Stabilitate dimensională.* Reperle realizate din materiale compozite ramforsate cu fibra de sticlă își mențin forma chiar în cazul unor solicitări mecanice sau de mediu considerabile.
- *Temperatură de încovoiere termică mai înaltă.* Polimerii cristalini, în particular, prezintă creșteri accentuate în temperatura de încovoiere la căldură (HDT) cu creșterea procentului de material de ramforsare. În cazul poliamidei 6,6,

de exemplu, s-a observat o creștere de la 76 la 260°C la un adaos de 33% masice material de ramforsare. Tabelele III.6 și III.7 evidențiază efectele materialului de ramforsare asupra temperaturii de deformare sub sarcină (DTUL) atât pentru polimeri cristalinici, cât și amorfii.

Tabelul III.6. Răspunsul DTUL pentru polimeri cristalini

Matricea polimerică	DTUL la 264 psi 20% fibre de sticlă (°F)	Creștere față de polimerul de bază (°F)
Copolimer acetalic	325	95
Polipropilenă	250	110
Polietilenă liniară (HD)	260	140
PCO-72 (polipropilenă modificată)	300 405	160 250
Poliester termoplastic	425 ^a	305
Poliamidă 6	490 ^a	330
Poliamidă 6,6		

^a La un conținut de 30% masice fibre de sticlă

Tabelul III.7. Răspunsul DTUL pentru polimeri amorfii

Matricea polimerică	DTUL la 264 psi 20% fibre de sticlă (°F)	Creștere față de polimerul de bază (°F)
Acrilonitril-butadien-stiren	215	25
Stiren-acrilonitril	215	20
Polistiren	220	20
Noryl	290	25
Policarbonat	290	20
Polisulfonă	365 ^a	20

^a La un conținut de 30% masice fibre de sticlă

- *Rezistență dielectrică înaltă.* Materialele compozite termoplastice ramforsate cu fibre de sticlă prezintă proprietăți electrice remarcabile care sunt deosebit de utile în realizarea izolațiilor pentru instalațiile de transport a curentului electric.
- *Rezistență la coroziune.* Acest tip de materiale compozite sunt deosebit de rezistente la rugină și coroziune și prin alegerea adecvată a matricii polimerice se poate obține o rezistență deosebită la aproape toate tipurile de medii chimice.
- *Mai puține finisări.* În cazul în care materialele compozite armate înlocuiesc părți metalice mai complexe, culoarea este obținută în timpul prelucrării, în multe cazuri eliminându-se astfel etapele de vopsire și asigurându-se o durabilitate mai mare a aspectului estetic exterior.
- *Cost moderat al operațiilor de prelucrare.*

Materialele termoplastice ramforsate cu fibre de sticlă prezintă însă și unele dezavantaje și limitări [79]:

- *Temperaturi de prelucrare înalte și presiuni mari de injecție.* În mod normal temperaturile de prelucrare sunt cu 11° până la 27°C mai ridicate decât în cazul materialelor neramforsate, iar presiunile de injecție cu 10 – 40% mai mari.
- *Uzura utilajelor de prelucrare.* Abrazivitatea fibrelor și corozivitatea materialelor de legătură utilizate determină uzura mai rapidă și mai avansată a mașinilor de injecție și extruderelor utilizate în prelucrarea materialelor compozite cu fibre de sticlă.
- *Rezistență la șoc mai redusă.* Rezistența la șoc (cu creșterea) a materialelor termoplastice la temperatura mediului ambiant se reduce prin introducerea fibrelor de armare. Utilizarea judicioasă a modificatorilor de șoc potrivit aleși poate, adesea, corecta acest dezavantaj.
- *Proprietăți anizotrope.* Materialele compozite cu fibră de sticlă prezintă proprietăți anizotrope (de exemplu rezistența la tracțiune și la șoc este mult mai mare pe o direcție paralelă

direcției de curgere decât în plan transversal) datorită orientării fibrelor de sticlă în timpul proceselor de prelucrare. Astfel s-a observat că rezistența poliamidei 6,6 și a polipropilenei armate cu 40% fibre de sticlă tăiate prezintă valori cu 29 %, respectiv 26% mai mari în plan longitudinal (pe direcția de curgere).

- *Reduceri ale transparenței.* Polimerii armați cu fibre de sticlă nu mai sunt transparenți ci translucizi.
- *Finisare.* În unele situații nu se pot obține suprafețe înalt finisate din materiale compozite armate cu fibre de sticlă.
- *Costul.* Prin adăugarea de fibre de sticlă apare tendința de creștere a prețului față de materialele similare neramforsate.
- *Greutate specifică mai mare.* Fibrele de sticlă măresc greutatea specifică a materialelor termoplastice.

III.2.1.1. Principii de fabricare a fibrelor de sticlă

Fibrele de sticlă se fabrică din silice și alte adausuri, în special oxizi, care sunt topite într-un cuptor la temperaturi ce depășesc 1260°C. Sticla topită curge prin filiere și este trasă, pentru cele mai multe aplicații, la diametre cuprinse între 10 și 13 μm (fig.III.4.)

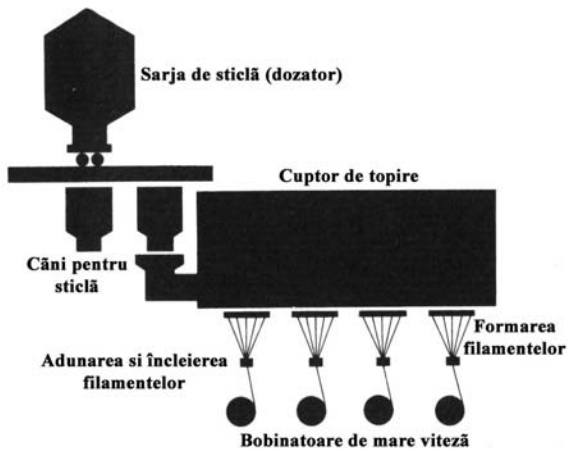


Fig.III.4. Procesul continuu direct de formare a fibrelor de sticlă din topitură

Imediat sub bucșele de ghidare, pe filamente se aplică un strat organic de tratare cu rol și de creștere a adeziunii. Acest strat organic de acoperire conține agenți care asigură protejarea filamentelor de sticlă în timpul operațiilor ulterioare de prelucrare precum și agenți cu rol asigurarea condițiilor de legare a sticlei în sistemul polimeric. După adăugarea acestei compoziții filamentele sunt reunite în fire (cabluri) care, în general conțin între 200 și 2000 de filamente. În cursul etapelor următoare de prelucrare un număr mare de fire pot fi bobinate împreună într-un „roving” continuu. Firele (cablurile) de sticlă pot fi tăiate la dimensiuni mici obținându-se astfel fibrele scurte sau trecute printr-o moară cu ciocane pentru a forma fibrele de sticlă foarte scurte (măcinate), fiecare din aceste produse având destinație precisă pentru obținerea anumitor tipuri de materiale compozite.

Proprietățile finale ale materialelor compozite sunt, în special, afectate de o serie de caracteristici ale fibrelor de sticlă. Acestea includ tipul de sticlă utilizat, forma, lungimea și diametrul fibrelor, cantitatea de material de ramforsare folosită, modul de aranjare a fibrelor în matricea polimerică, și tipul de tratament de suprafață aplicat fibrelor. Evident și polimerul utilizat reprezintă un factor cheie în determinarea proprietăților chimice, mecanice, electrice precum și a aspectului final al materialului compozit.

De observat că în funcție de natura procesului de înglobare a lor în materialul compozit și de natura procesului de prelucrare a acestuia, fibrele de sticlă vor prezenta lungimi diferite de cele inițiale, prezentându-se, în general, ca un amestec de fibre de diferite dimensiuni.

Producătorii de compounduri pe bază de polimeri termoplastici și fibre de sticlă utilizează, mai ales fibrele scurte sau cele măcinate. Totuși și rovingurile continui pot fi folosite la alimentarea extruderelor. Deși nu s-au raportat deosebiri semnificative în proprietățile mecanice ale materialelor compozite rezultate utilizând aceste două categorii de fibre de sticlă, fibrele scurte s-au dovedit mai potrivite pentru echipamentele de extrudare convenționale.

Fibrele scurte sunt disponibile la lungimi diferite variind între 1/8 și 2 in. Fibrele cu dimensiunile cele mai reduse (între 1/8 și 1/4 in.) sunt cele mai

indicate pentru formarea prin injecție. Fibrele mai lungi sunt utilizate mai ales în cazul rășinilor termoreactive pentru formarea prin presare și transfer. Deși, așa cum am mai amintit, în cursul operațiilor de prelucrare lungimea inițială a fibrelor este afectată, se depun eforturi susținute pentru ca această reducere să fie diminuată pentru a se obține o îmbunătățire cât mai eficientă a proprietăților materialului compozit. S-a remarcat că lungimea optimă a fibrelor de sticlă este cuprinsă între 1 – 2 mm (0,04 – 0,08 in.). Cu alte cuvinte fibrele trebuie să aibă un raport dimensional (lungime la diametru) cuprins între 50 și 100 pentru a fi utile ca material de ramforsare. Eficiența ramforsării cu fibre de sticlă este de 50% la un raport dimensional de 50 și aproximativ 80% pentru un raport de 100.

Cantitatea de fibre de sticlă utilizate determină gradul în care proprietățile materialului compozit sunt modificate între limitele reprezentate de cele ale polimerului de bază și cele ale fibrelor. Cantitatea medie de fibre de sticlă utilizată în materialele termoplastice este de aproximativ 25 % masice. Deși rezistența materialului compozit crește cu creșterea conținutului de fibre de sticlă, la valori de aproape 30% se observă o aplatizare a acestei curbe de variație. Mai mult, la conținuturi mari de fibră de sticlă scade viteza de curgere a materialului și prelucrarea devine mai dificilă.

Modul în care fibrele de sticlă sunt poziționate sau orientate în matricea termoplastică va determina direcția și valoarea rezistenței materialului compozit. Au fost semnalate trei tipuri principale de orientări:

- *Unidirecțional*. Toate fibrele sunt dispuse după aceeași direcție. Acest tip de aranjament asigură cea mai mare rezistență pe direcția fibrelor și permite un conținut de până la 80% material de armare.
- *Bidirecțional*. Unele fibre sunt poziționate la un anumit unghi față de celelalte așa cum se întâlnesc în țesături. Se asigură rezistențe diferite pe fiecare direcție de orientare a fibrelor. Conținutul de material de armare poate fi până la 75%.

- *Multidirecțional*. Fibrele pot fi dispuse în toate direcțiile, materialul compozit prezentând valori aproximativ egale ale rezistenței pe toate aceste direcții. Acest tip de aranjament permite un conținut de fibre scurte sau măcinate cuprins între 10% și 50%.

Relația dintre cantitatea de material de armare și modul de aranjare a fibrelor este evidentă. Cu cât fibrele sunt orientate după mai puține direcții, cu atât conținutul posibil de material de ramforsare este mai mare și rezistența materialului compozit pe direcția de orientare a fibrelor va fi mai mare. Cu cât aranjamentul este mai arbitrar, cu atât va fi mai redusă cantitatea de material de ramforsare ce poate fi folosită și, corespunzător, va fi mai mică și rezistența materialului compozit.

Figura III.5 ilustrează modul în care rezistența materialului compozit este afectată de conținutul de fibre de sticlă, precum și de modul de orientare a acestora.

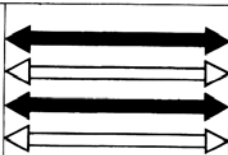
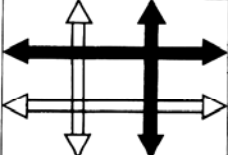
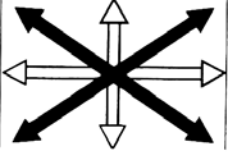
Orientare unidirecțională		TIPURI DE MATERIALE DE RAMFORSARE: Fire sub formă de roving continuu PRELUCRARE: Pultrudere continuă
Orientare bidirecțională		TIPURI DE MATERIALE DE RAMFORSARE: Fire sub formă de roving continuu; tesături și rovinguri tesute PRELUCRARE: Înfășurarea filamentelor; Tesere manuală
Orientare multidirecțională		TIPURI DE MATERIALE DE RAMFORSARE: Fire scurte tăiate; Mat-uri din fibre scurte tăiate PRELUCRARE: Formare prin compresie și injecție; Preformare; Pulverizare

Fig.III.5. Moduri de aranjare a fibrelor de sticlă în materialul compozit

În cursul procesului de fabricare a materialelor compozite ramforsate cu fibre de sticlă s-a constatat că adeziunea dintre matricea polimerică și materialul de umplutură poate fi îmbunătățită prin tratarea suprafeței fibrei de sticlă cu un agent de cuplare. În afară de îmbunătățirea adeziunii și creșterea rezistenței compozitului, utilizarea agenților de cuplare conduce și la reducerea absorbției de apă în material. S-a demonstrat că cei mai eficienți agenți de cuplare sunt compușii silanici.

Există trei categorii principale de compoziții de tratare a fibrelor de sticlă utilizate ca material de ramforsare:

- *Agenți de cuplare.* Organosilanii asigură adeziunea maximă între suprafața sticlei și matricea polimerică. O adeziune cât mai bună este necesară pentru a permite transferul efectiv al solicitărilor către fibre, mecanism ce conferă, de fapt, întreaga rezistență a materialului compozit.
- *Acoperiri sub formă de filme.* Aceste materiale polimerice protejează fibrele de deteriorările ce le pot afecta în timpul manipulării și prelucrării.
- *Aditivi pentru ușurarea prelucrării.* Aceste adaosuri permit manipularea, transportul, dozarea și amestecarea ușoară a fibrelor de sticlă.

O astfel de compoziție poate conține, de asemenea și agenți de antistatizare. Compoziția de tratare se adaugă în cantități ce variază între 0,3% și 1%.

În literatură [74-78] s-a subliniat că legarea covalentă a agentului de cuplare atât de fibră cât și de matricea polimerică reprezintă un factor important al mecanismului de ramforsare și au fost sugerate o serie de mecanisme de reacție posibile.

Mai multe detalii cu privire la fabricarea și proprietățile fibrelor de sticlă pot fi găsite în literatură [13, 71, 72-74].

III.2.2. Bile de sticlă

Ca materiale de umplutură pentru compozite sunt disponibile două tipuri principale de bile de sticlă: bile compacte (solide) cunoscute sub numele de Ballotini și microsferे goale (microbaloane de sticlă).

Microsferेle goale se prezintă sub forma unei pulberi nisipoase, ce curge liber, individual fiind incolore, dar în masă apar colorate în galben deschis. Acest material de umplutură ușor este disponibil în două tipuri ce diferă prin densitate și grosimea peretelui (Armoform, cu pereții groși, produs de Microshells Ltd., UK și Eccospheres, cu pereți subțiri, produs de Emerson and Cuming Inc. USA).

Microsferеle solide (Ballotini) sub microscop apar transparente dar în strat subțire prezintă culoare albă și sunt confecționate din sticlă de tip A. Ele pot avea dimensiuni diferite. De exemplu, Plastichem Ltd. oferă șase variante dimensionale standardizate și multe altele de dimensiuni speciale. Domeniul de 4 - 44 μ (Ballotini 3000) este cel mai mult utilizat în cazul materialelor termoplastice.

Avantajele oferite de bilele de sticlă și care le recomandă ca materiale de umplere pentru polimerii termoplastici pot fi grupate pe trei aspecte principale: îmbunătățirea proprietăților, prelucrabilității și reducerea prețului de cost. Principalele efecte asupra proprietăților se referă la reducerea contracției, îmbunătățirea rezistenței la abraziune și compresiune, duritate, rezistență la tracțiune și fluaj.

În general, îmbunătățirea rezistenței, modulului și fluajului sunt mai mici decât cele obținute cu fibre de sticlă la același nivel de umplere; totuși, datorită formei regulate a materialului de umplutură (microsferе) îmbunătățirea rezistenței la compresiune este mai mare, iar efectul de ramforsare este izotrop, obținându-se, de asemenea, o calitate mai bună a suprafeței.

Principalul avantaj din punctul de vedere al prelucrabilității se referă la faptul că vâscozitatea topiturii crește mai puțin decât în cazul umpluturilor de particule lamelare ceea ce favorizează formarea produselor cu pereți subțiri.

Costul microsferelor de sticlă este mai scăzut decât al fibrelor de sticlă și decât al multor polimeri.

IV. TEHNOLOGII DE OBȚINERE A COMPOZITELOR POLIOLEFINICE CONȚINÂND MATERIALE DE ARMARE

O gamă largă de polimeri termoplastici (poliamide, poliolefine – în special polipropilenă și polietilenă de înaltă densitate – policarbonați, polistiren, poliesteri liniari etc.) sunt folosiți sub formă de compounduri conținând materiale de armare ca: fibre de azbest, fibre de sticlă, fibre de carbon sau grafit, fibre sintetice, bile de sticlă etc. În unele situații procesul de compoundare a unor astfel de amestecuri are loc concomitent cu formarea lor dar, în cele mai multe cazuri, astfel de compoziții sunt mai întâi granulate și apoi supuse prelucrării. Procesul de compoundare-granulare a compozițiilor având la bază polimeri termoplastici și materiale de armare implică unele particularități care vor fi subliniate în cele ce urmează [80].

Există în principal două alternative de înglobare a materialelor de armare fibroase în compoundurile de polimeri termoplastici: extruderea coaxială și compoundarea în stare de curgere vâscoasă.

În cazul **procedului prin extrudere coaxială**, un grup de fire continui de sticlă (roving) sunt trecute printr-un cap de profilare transversal alimentat cu topitură de polimer de la un extruder de construcție obișnuită (fig.IV.1.)

Ca urmare a presiunii create în capul de profilare și deplasării continui a firelor de sticlă, acestea din urmă sunt acoperite cu un strat de polimer și solidarizate într-un filament unic. Acesta este răcit și apoi supus granulării. Procedul prezintă avantajul că este relativ simplu de realizat, iar fibrele incluse au lungimea granulelor ($\approx 9,5$ mm). Dezavantajul procedului constă în aceea că nu toate fibrele sunt uniform acoperite cu polimer.

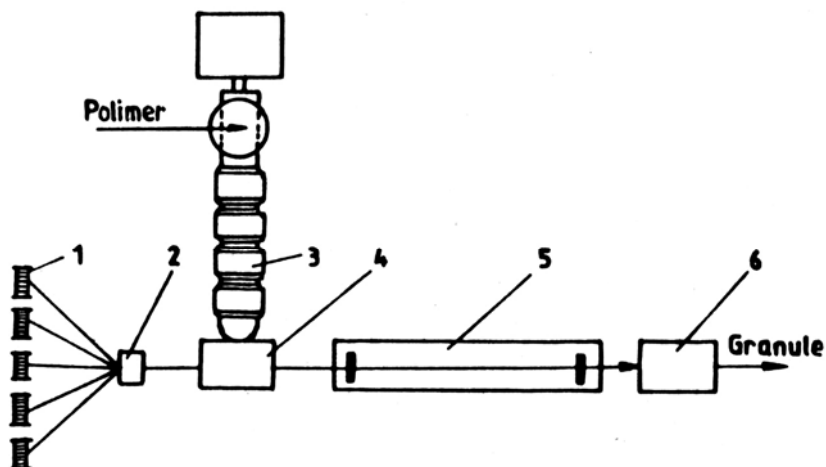


Fig.IV.1. Schema tehnologică a instalației de înglobare a fibrelor din sticlă prin extrudare coaxială
 1 – bobine cu fire roving; 2 – dispozitiv de ghidare; 3 – extruder; 4 – cap de profilare;
 5 – baie de răcire; 6 – dispozitiv de granulare

Procedeele prin compoundare în stare de curgere vâscoasă (topitură) este cu cea mai largă aplicabilitate. Compoundarea poate fi asigurată atât în malaxoare închise cât și în extrudere, ultima variantă fiind cel mai adesea folosită în practică.

Compoundarea în malaxoare închise este recomandată doar pentru cazul fibrelor relativ scurte și în special a celor de azbest, putând folosi în acest scop două variante. Conform primei variante, polimerul și materialul de armare se introduc concomitent în malaxor, în timp ce după a doua variantă, în malaxor se introduce mai întâi polimerul și după plastifierea acestuia se adaugă materialul de armare. În cazul primei variante eforturile de forfecare sunt mari, fapt ce are ca rezultat o distrugere mai pronunțată a fibrelor materialului de armare și o degajare mai intensă de căldură, concomitent cu o uzură mai pronunțată a suprafețelor organelor active ale malaxorului.

La sfârșitul procesului de compoundare, amestecul este, cel mai adesea, descărcat pe un valț, laminat sub formă de bandă, răcit și apoi granulat.

Pentru *compoundarea în extrudere* a compozițiilor conținând materiale de armare (în mod obișnuit fibre de sticlă de tip E) se pot folosi atât extrudere cu un singur melc, cât și extrudere cu doi melci. Indiferent de tipul extruderului, în timpul compoundării are loc un proces de rupere (distrugere) a fibrelor de sticlă. Intensitatea acestui proces depinde de tipul extruderului și modul de alimentare a materialului de armare în acesta, de natura polimerului și parametrii de funcționare ai utilajului (temperatură, viteza de rotație a melcului etc.).

Extruderele cu un singur melc folosite pentru încorporarea de materiale de armare în polimeri termoplastici sunt special adaptate acestui scop, pentru a reduce cu cât mai mult posibil efectele negative determinate de duritatea și capacitatea de abraziune a materialelor de armare introduse. Melcul unor asemenea extrudere poate fi proiectat pentru un singur polimer sau pentru un număr mai mare de polimeri. Detaliile de proiectare ale melcilor speciali sunt, în general, secrete. Unele din aceste detalii sunt totuși cunoscute. Astfel de melci au, în zona de alimentare, o adâncime mai mare a canalului și se caracterizează printr-un raport de compresie mai mare. Zona (zonele) de degazare, cu care în mod obligatoriu trebuie să fie prevăzute astfel de extrudere, este de construcție obișnuită. Puterea specifică de antrenare a extruderelor cu un singur melc folosite pentru compoundarea compozițiilor conținând materiale de armare este considerabil mai mare decât la extruderele cu același diametru al melcului utilizate pentru compoundarea materialelor neșarjate.

Gradul de distrugere al fibrelor este puternic influențat de geometria melcului. Pentru un melc cu o geometrie dată el depinde de gradientul de forfecare, timpul de staționare, viteza melcului și presiunea din capul de profilare.

Rezistența la uzură datorată caracteristicilor de abraziune a fibrelor de sticlă este un factor important la alegerea materialelor de construcție a melcului și cilindrului extruderului. În cazul melcului, alegerea trebuie făcută între oțelul niturat și un aliaj dur care trebuie să acopere nu numai flancurile spirelor ci întregul canal al melcului. Pentru cilindru se recomandă

construcția bimetalică, partea interioară a acestora fiind realizată dintr-un aliaj special (Xaloy – SUA și Belgia, Brux – Anglia, Bernex – Elveția).

În cazul extruderelor cu un singur melc folosite pentru compoundarea compozițiilor conținând fibre de sticlă, alimentarea utilajului se face în mod normal prin pâlnia de alimentare fixată la capătul cilindrului, folosind una din următoarele variante:

- alimentarea cu un preamestec format din pulbere de polimer și fibre tăiate la o lungime determinată;
- alimentarea separată în pâlnia de alimentare a polimerului și a fibrelor de sticlă tăiate;
- alimentarea normală a polimerului și concomitent a unui mănunchi de filamente (roving) care este preluat și transformat în fibre de către melc.

Toate aceste variante sunt specificate în patente dar, în practică doar prima dintre ele și-a găsit aplicare industrială.

Granularea compozițiilor compoundate în extruderea cu un singur melc se poate face prin tăierea materialului în stare amorf sticloasă cât și de curgere vâscoasă.

În afară de utilizarea lor ca agregate de formare a amestecurilor pulverulente pe bază de poli(clorură de vinil), folosirea ca utilaje de compoundare cu funcționare continuă se consideră principala rațiune de a fi a extruderelor cu doi melci.

Pot fi folosite ca utilaje de compoundare a compozițiilor conținând materiale de armare fibroase toate tipurile de extrudere cu doi melci cunoscute dar, dintre acestea cel mai adesea se utilizează cele de tip Mapre (Nouveill Mapre S.A., Luxemburg) și ZSK (Werner und Pfeiderer, Germania).

Ca și în cazul extruderelor cu un singur melc, la realizarea extruderelor cu doi melci destinate compoundării compozițiilor conținând fibre de sticlă este necesar să se ia măsuri speciale privind mărirea rezistenței la abraziune a melcului și a cilindrului (de obicei prin niturare). Puterea de antrenare a extruderelor de compoundare cu doi melci este mai

mică decât cea a extruderelor cu un singur melc având aceeași destinație și capacitate de producție egală.

În ceea ce privește alimentarea cu componenți a extruderelor de compoundare cu doi melci aceasta poate fi realizată ca și în cazul extruderelor cu un singur melc. Dar, la extruderele cu doi melci apare și posibilitatea ca alimentarea materialului de armare să se facă nu la pâlnia de alimentare a extruderului ci undeva pe lungimea acestuia. Această posibilitate oferită de extruderele cu doi melci constituie principalul avantaj al utilizării acestora pentru compoundarea compozițiilor pe bază de polimeri termoplastici și materiale de armare fibroase.

Alimentarea cu material de armare printr-un ștuț prevăzut în cilindru într-un punct la distanță de pâlnia de alimentare cu polimer poate fi făcută cu fibre tăiate în prealabil și dozate corespunzător (fig.IV.2 a), cu fibre tăiate imediat la intrarea în cilindru (fig.IV.2 b) sau direct cu roving.

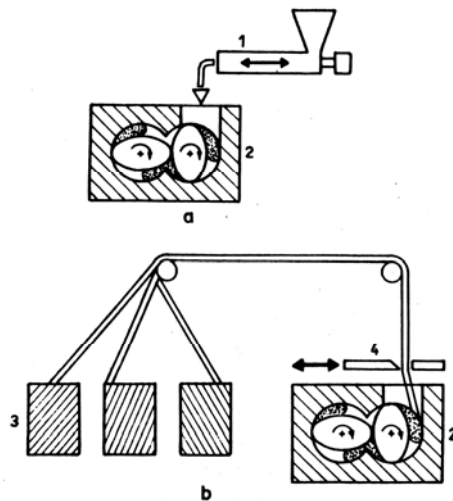


Fig.IV.2. Posibilități de alimentare a fibrelor de sticlă în extruderele de compoundare cu doi melci; a – cu fibre scurte; b – cu roving

1 – dozator de fibre tăiate în prealabil; 2 – extruder; 3 – bobine cu roving; 4 – dispozitiv de tăiere a fibrelor de sticlă la intrarea în cilindru extruderului

Asemenea procedee de alimentare a materialului de armare prezintă avantajul că evită fenomenul de abraziune din prima zonă a extruderului (în această zonă nu există fibre de sticlă) și micșorează

intensitatea acestui fenomen în cea de-a doua zonă a utilajului, fapt datorat acțiunii de lubrifiere pe care o exercită polimerul deja topit. În plus, prin aceste procedee de alimentare se reduce gradul de distrugere a fibrelor în procesul de compoundare iar distribuția fibrelor în topitura de polimer este mai bună.

Unele date comparative privind avantajele și dezavantajele pe care le oferă extruderea cu un singur melc și cu doi melci folosite ca utilaje de compoundare a compozițiilor de polimeri termoplastici conținând fibre de sticlă sunt date în tabelul IV.1.

Tabelul IV.1. Date comparative privind folosirea ca utilaje de compoundare a extruderelor cu un singur melc și cu doi melci

Extruder cu un singur melc	Extruder cu doi melci
Cu utilizare limitată (pentru obținerea polimerilor termoplastici șarjați)	Cu utilizare universală
Uzură ridicată	Uzură redusă
Posibilități limitate de alimentare	Posibilități multiple de introducere a materialelor de armare
Dificultăți în manipularea materialului de alimentare	Alimentarea fără dificultate
Cost mic al investiției	Cost ridicat al investiției
Melc fără autocurățire	Melci cu autocurățire
Configurația melcului fixă	Melci segmentați, sistem care permite modificarea configurației acestora fără schimbarea lor

În numeroase cazuri, în compoundurile pe bază de polimeri termoplastici conținând materiale de armare (20 – 60%) se încorporează și unele materiale de umplură (cretă, talc, barită etc.).

Multitudinea de variante posibile de instalații de compoundare-granulare a amestecurilor pe bază de polimeri termoplastici conținând

materiale de umplutură și/sau materiale de armare este cuprinsă în schema de principiu din fig. IV.3.

Câteva din caracteristicile extruderelor de tip ZSK care pot fi folosite în cadrul unor asemenea instalații sunt date în tabelul IV.2.

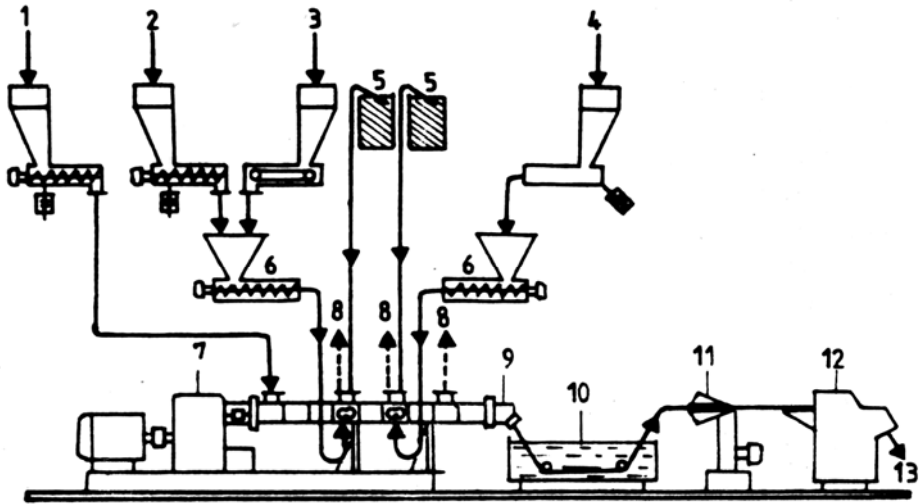


Fig.IV.3. Schema tehnologică de principiu a instalațiilor de granulare a compoșurilor pe bază de polimeri termoplastici conținând materiale de armare și de umplutură

- 1 – amestec polimer + unii aditivi (antioxidanți, lubrifianți, coloranți etc.); 2 – material de umplutură; 3 – fibre scurte; 4 – fibre scurte (alternativă la varianta 3); 5 – bobină cu fire roving (alternativă la variantele 3 și 4); 6 – dozator cu doi melci pentru fibre scurte (pentru cazul în care alimentarea cu fibre scurte nu poate fi făcută prin cădere liberă, varianta 3); 7 – extruder de compoșare; 8 – ștuțuri de degazare; 9 – cap de profilare; 10 – baie de răcire; 11 – dispozitiv de tragere; 12 – dispozitiv de granulare; 13 – granule

Tabelul IV.2. Caracteristicile extruderelor de tip ZSK folosite pentru compoundarea amestecurilor conținând polimeri termoplastici, materiale de armare și eventual materiale de umplutură

Tipul de extruder Caracteristici	ZSK M 8,6	ZSK M 33	ZSK M 96	ZSK M 175	ZSK M 385	ZSK M 1160
Puterea de antrenare maximă, kW	5,4	20	60	108	240	728
Viteza de rotație a melcului, rot/min	30-300	30-300	30-300	30-300	30-300	30-300
Productivitatea kg/h	10-30	60-120	200-250	400-700	800-1400	2200-4000

La alegerea extruderelor utilizate în instalațiile de compoundare a amestecurilor formate din polimeri termoplastici, materiale de umplutură și materiale de armare se ține seama de faptul că ele trebuie să asigure:

- plastifierea polimerului și o bună dispersare a aditivilor în zona de alimentare a utilajului;
- înglobarea materialelor de armare și a celor de umplutură și o bună omogenizare a amestecului;
- degazarea și filtrarea amestecului.

V. Bibliografie

1. Katz, H.S., Milewski, J.V., ***Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics***, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1978.
2. Nielsen, L.E., ***Mechanical Properties of Polymers and Composites***, Marcel Dekker, New York, 1974.
3. Folkes, M.J., ***Short-Fibers Reinforced Thermoplastics***, John Wiley, New York, 1982.
4. Geier, M., Duedal, D., ***Guide pratique des materiaux composites***, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1985.
5. Manson, J.A., Sperling, L.H., ***Polymer Blends and Composites***, Plenum Press, New York, 1976.
6. Rusu, M., ***Contract nr. 693/1989 - Studiu documentar referitor la profile și plăci compozite și tehnologiile lor de fabricație.***
7. Bucevschi, M.D., ***Tehnologia înlocuitorilor de piele***, I.P.Iași, Rotaprint, 1984.
8. Blaga, A., Robu, C, ***Tehnologia acoperirilor organice***, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1983.
9. Feldman, D., Rusu, M., ***Tehnologii de prelucrare a polimerilor. Prelucrarea materialelor plastice***, I.P. Iași, Rotaprint, 1977.
10. Horun, S., ***Aditivi pentru prelucrarea polimerilor***, Ed. Tehnică, București, 1978.
11. Richie, P.D., ***Plasticisers, Stabilizers and Fillers***, Iliffe Book Ltd., London, 1978.
12. Berlin, A.A., Volfson, St.A, Enikilopian, N.S., Negmatov, S.S., ***Principles of Polymer Composites***, Akademik-Verlag, Berlin, 1985.
13. Titow, W.V., Lanham, B.J., ***Reinforced Thermoplastics***, Applied Sci. Publishers Ltd., London, 1975.
14. Lipatov, Yu.S., ***Fiziceskaia himiia napolnennih polimerov***, Izd. Himiia, Moskva, 1977.

15. Kiselova, R.L., Kurijova, L.V., Kulikova, A.E., *Plast.massi.*, 11, 34, 1976.
16. Mallick, P.S., Newman, S. (eds.), **Composite Materials Technology - Processes and Properties**, Hanser Publishers, Munich, 1990.
17. Kraus, G., *Fortschr.Hochpolzm.-Forsch.*, 8, 156, 1971.
18. Vold, M.J., *J.Colloid.Sci.*, 18, 684, 1963.
19. Dewey, J.M., *J.Appl.Phys.*, 18, 578, 1947.
20. Hashin, Z., *J.Appl.Mech.*, 29, 143, 1962.
21. Kerner, E.H., *Proc.Phys.Soc.*, 69, 808, 1956.
22. Van der Pool, C., *Rheol.Acta*, 1, 198, 1958.
23. Christensen, R.M., Lo, K.H., *J.Mech.and Phys.Solids*, 27, 315, 1979.
24. Theocaris, P.S., **The Concept of Mesophase. Mechanisms of Crack Propagation**, in **Metal-Filled Polymers - properties and applications**, S.K. Bhattacharya (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
25. Cassidy, P.E., Yager, B.J., **Coupling Agents As Adhesion Promoters** in **Reviews in Polymer Technology**, I. Skeist (ed.), vol.1, Marcel Dekker Inc., New York, 1972.
26. Kim, V.S., Skacicov, V.V., **Dispersarea și amestecarea în procesele de producție și prelucrare a maselor plastice**, Himiia, Moskva, 1988.
27. Paharenko, V.A., Zverlin, V.G., Kirienko, E.M., **Termoplastice umplute - Îndreptar**, Tehnika, Kiev, 1986
28. M.Ratzsch – *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Ed. H.Ishida, Elsevier, New York, 1988, p.425.
29. J.I.Kardos – *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Ed.H.Ishida and G.Gumar, Plenum Press, New York, 1985, p.1.
30. Yu.S.Lipatov – *Fenomene de interfață în polimeri*, Naukov Dumka, Kiev, 1980
31. F.H.J.Maurer – *PH.Thesis*, Univ. Gesamthochechule Duisburg, 1983.

32. B.Jaczuk, T.Biaopiotrowicz și A.Zdziennicka – *J. of Colloid and Interface Sci.*, 1999, **211**(1), 96.
33. V.V.Arslanov și A.E.Chalykh – *Prot.-Met.*, 1990, **25**(4), 425.
34. A.Hagemeyer, H.Hibst și D.Bauerle – *J.Adhes.Sci.Technol.*, 1994, **8**(1), 29.
35. I.G.Brereton, R.A.Jones, M.E.Ries și I.M.Ward – *Macromolecules*, 2000, ASAP article.
36. Y.Cohen, D.M.Rein, L.E.Vaykhansky și R.S.Porter – *Composites Part A*, 1999, **30**(1), 19.
37. E.Devaux și C.Caze – *Composites Sci.Technol.*, 1999, **59**(6), 879.
38. W.Gutorvski – *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Ed. H.Ishida, Elsevier, New York, 1988, p.735.
39. P.J.Mather și K.M.Thomas – *J.Mater.Sci.*, 1997, **32**(2), 401.
40. A.Paul, K.Joseph și T.Sabu – *Composites Sci.Technol.*, 1997, **57**(1),67.
41. I.Janigova, V.Khunova și J.Kozankova – *Polymer Testing*, 1999, **18**(1), 51.
42. S.Moon și J.Jang - *Composites Sci.Technol.*,1999, **59**(4), 487.
43. P.S.Theocaris – *J. of Reinforced Plastics and Composites*, 1988, **7**, 360-377.
44. Motoyoshi, M., *Japan Plastic Age*, 13(5), 33, 1975.
45. Grossman, R.F., *Coupling Agents*, in ***Polymers Modifiers and Additives***, Lutz, J.T. Jr., Grossman, R.F. (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001.
46. Cameron, G.M., Marsden, J.G., *Chem.Brit.*, 8(9), 381, 1972.
47. Plueddemann, E.P., *U.S. Patent 3 306 800*, 1967.
48. Hartlein, R.C., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Div.*, 10(1), 92, 1971.
49. Raney, M.W., S.E.Berger și J.K.Marsden – *Interfaces in Polymer Matrix Composites*, Academic Press, New York, 1974, p.134.
50. Weiss, J. și C.Bord – *Les Materiaux Composites*, vol.I, CEP Edition, Paris, 1983.

51. Isobokowa, N., Y. Shirai, H. Ishida și S. Handa – *J. Polym. Sci., Part. A*, 1994, **32**, 2327.
52. Nakatsuka, T. – *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Ed. H. Ishida și G. Kumar, Plenum Press, New York, 1985, p.51.
53. L.D. Tryson și J.L. Kardos - *Preprints 36th Ann. Conf. Reinforced Plast. / Comp. Inst., SPI*, Section 2-E, **1** (1981).
54. N. Chanunpanich, A. Ulman, A. Malagon, Y. M. Strzhemechny, S. A. Schwarz, A. Janke, T. Kratzmueller și H. G. Braun – *Langmuir*, 2000, **16**(7), 3557.
55. R. D. Ding – *Macromolecules*, 1997, **30**(5), 1272.
56. R. Park, J. Jang - *Composites Science and Technology*, 1998, **58**(10), 1621.
57. J. Suwanprateeb, K. E. Tanner, S. Turner și W. Bonfield - *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, **39**(1), 16.
58. F.S. Dyachkovskii și A.D. Pomogalic – *J. Polym. Sci., Polym. Sympos.* 1980, **68**, 97
59. D. Munteanu, M. Toader și M. Leiber – *Materiale Plastice*, 1976, **13**(2), 97.
60. T. Stern, A. Teishev și G. Marom – *Composites Sci. Technol.*, 1997, **57**(8), 1009
61. T.J. McCarthy – *Macromolecules*, 1998, **31**(13), 4160.
62. Khunova, V., Zamorsky, Z., *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 35(4), 289-298, 1993.
63. Wendt, V., *Acta Polymerica*, 39(5), 1988.
64. Morris, G.D.L., *Chem. Week*, 147(12), 29, 1990
65. Wood, S., *Modern Plastics*, 67(13), 58, 1990
66. Wilikson, S., *Chem. Week*, 149(9), 10, 1990
67. Rogers, J.K., *Modern Plastics*, 67(6), 50, 1990
68. Parodi, F. and C. Belgiovine - "Coupling Glass Fibers for Polypropylene Reinforcement", *VI Convegno Nazionale sui Materiali Compositi (Milan, Italy, May 8-9, 1985)*, conference proceedings, pp. 105-114 (*in Italian*).

69. Parodi, F. - Sizing Compositions for Glass Fibers Affording Polypropylene Matrix Composites with High Mechanical Properties: A Case Story, Tecnical Web Paper #1, http://www.fpchem.com/fap_5a-en.html
70. Parodi, F. - "Development of High-Performance Glass Fibers for Polypropylene Reinforcement", *Plastic & Kauçuk (Istanbul)*, March-April 1989, pp. 4-5.
71. Reboul, J.P., **Nonmetallic Fillers in Metal-Filled Polymers - properties and applications**, S. Bhattacharya (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
72. Margolis, J.M., (ed.), **Advanced Thermoset Composites - Industrial and Commercial Applications**, Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1986.
73. Grayson, M. (ed.), **Encyclopedia of Composite Materials and Components**, John Wiley & Sons, New York, 1983.
74. Reyne, M., **Tehnologie des composites**, Traite des Nouvelles Tehnologies, serie Materiaux, Paris, 1995.
75. Piorkovska, E., Argon, A.S., Cohen, R.E., *Polymer*, 34, 21, 1994.
76. Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y., *Macromolecules*, 28, 6365, 1995.
77. Dutta,, N.K., Chandhury, N.R., Haidar, B., *Polymer*, 35, 20, 1995.
78. Garcia Ramirey, M., Cavaille, I.J., Dupeyre, D., *J.PolymSci., part.B.*, 32, 1437, 1995.
79. Schweitzer, R.A., Winterman, A.W., Grossman, R.F., *Fiber Reinforcement*, in **Polymers Modifiers and Additives**, Lutz, J.T. Jr., Grossman, R.F. (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001.
80. Rusu, M., Rusu, D.L., **Tehnologii de prelucrare a polimerilor**, Ed. Dosoftei, 1995, p.348-354.