



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA
TEHNICĂ
DIN CLUJ-NAPOCA

Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013

AXA PRORITARĂ 1 "Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere".

DOMENIUL MAJOR DE INTERVENȚIE 1.3 "Dezvoltarea resurselor umane în educație și formare profesională"

TITLUL PROIECTULUI: "Școală universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul specializărilor tehnice și ingineresti - DidaTec"

COD CONTRACT: POSDRU/87/1.3/S/60891

BENEFICIAR: Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Modulul 13: Materiale din polimeri: compoziție, structură, proprietăți

Autor: S.I. dr. ing. Larisa Meliță
Departamentul de Căi Ferate, Drumuri, Poduri și Materiale
Universitatea Tehnică de Construcții București

Scop



Modulul 13 al cursului de *Materiale de Instalații* vă prezintă noțiuni introductive referitoare la materialele din polimeri. Parcurgând acest modul veți fi familiarizați cu compoziția, structura și proprietățile materialelor din polimeri. De asemenea, veți cunoaște cum se clasifică materialele din polimeri după: proveniență, proprietățile termomecanice, comportarea la încălzire, forma și natura macromoleculelor constitutive.

Obiective

La finalul Modulului 13 veți putea să:



1. Precizați care este compoziția și structura materialelor din polimeri.
2. Faceți clasificări ale materialelor din polimeri după mai multe criterii.
3. Precizați proprietățile fizico-chimice și mecanice ale materialelor din polimeri.
4. Enumerați și explicați încercările mecanice pe polimeri.

Durată



Durata medie de studiu individual: 2 ore.

13.1. Structura și clasificarea polimerilor

Materialele din polimeri sunt materiale în compoziția cărora intră polimeri sau polimeri și diferite adaosuri cu un rol bine determinat. Ele se mai numesc și **mase plastice**, deoarece într-un anumit stadiu al transformării lor în produs finit sunt plastice.

Polimerii sunt substanțe compuse din molecule cu masă moleculară mare (de ordinul $10^4 - 10^6$) numite **macromolecule** cu structură de lanțuri continue care includ, în mod repetat, un număr de unități structurale identice denumite **meri** sau **monomeri**; unitățile structurale sunt legate prin legături covalente. Numărul unităților structurale care se repetă în cadrul unui lanț se numește **grad de polimerizare** (n) și se calculează ca raportul între masa unui lanț de polimer și masa unității structurale.

Adaosurile folosite la obținerea maselor plastice au rolul de a îmbunătăți proprietățile și durabilitatea polimerilor. După efectul pe care îl au în produsul finit, adaosurile se clasifică în:

a) **plastifianți**, care sunt substanțe lichide (mai rar substanțe solide) ce măresc elasticitatea, plasticitatea, flexibilitatea, fluiditatea, rezistența la șoc și conservă proprietățile fizico-mecanice ale polimerului pe un interval de temperatură mai mare; ca plastifianți se utilizează substanțe cu molecule mai mici decât macromoleculele polimerului (parafină, acizi grași superiori, esterii superiori etc.);

b) **stabilizatori** sau **antioxidanți**, cu rol de a întârzia procesul de îmbătrânire, în timp, a polimerilor sub acțiunea factorilor fizici (oxigen, lumină, temperatură, radiații), chimici (reacții de polimerizare) și biologici (bacterii, ciuperci); din această categorie fac parte: amine, silicat de plumb, stearat de calciu etc.;

c) **substanțe de umplutură și armare**, care se utilizează sub formă de:

- pulberi (grafit, talc, mică, nisip, rumeguș, negru de fum etc.) cu rol de a îmbunătăți duritatea, stabilitatea termică și rezistențele la compresiune, uzură și îmbătrânire;
- fibre (de carbon, metalice, sticlă, celuloză etc.) sau țesături din fibre vegetale sau minerale;
- folii (caton, tablă, hârtie, metale ușoare etc.);
- materiale fibroase (vată de sticlă, vată minerală).

Fibrele, foliile și materiale fibroase sunt substanțe de armare și au rolul de a reduce deformațiile și de a îmbunătăți rezistențele mecanice și reziliența.

d) **pigmenți** sau **coloranți** (anorganici sau organici) sub formă de pulberi colorate folosite pentru a colora sau opaciza polimerii;

e) **porofori** (NH_4CO_3 , Na_2CO_3 , pentan, butan etc.) cu rol de a obține pori în masa polimerului;

f) **antistatice** sub formă de foi sau folii (acizi sulfonici) care în contact cu suprafața polimerului se încarcă electrostatic, deci reduc încărcarea electrostatică de la suprafața polimerului;

g) **agenți de ignifugare** (compuși ai clorului, fosforului și stibiului) ce cresc rezistența la foc a polimerului;

h) **agenți fungistatici** care opresc dezvoltarea ciupercilor în perioadele calde și umede.

Clasificarea compușii macromoleculari se poate realiza în funcție de:

a) **Proveniență**

- polimeri naturali (cauciuc natural, rășini naturale, bumbac, lână);
- polimeri artificiali obținuți prin modificarea celor naturali (vâscoză, celofan);
- polimeri sintetici obținuți prin reacții chimice de polimerizare (figura 13.1a), policondensare (figura 13.1b) și copolimerizare (figura 13.1c);

Polimerizarea este o reacție chimică, fără eliminare de produse secundare, prin care se trece de la substanțe cu masă moleculară mică (monomer) la substanțe cu masă moleculară mare (polimer) pătrându-se aranjarea atomilor în moleculă și compoziția procentuală.

Policondensarea este reacția chimică de unire a două sau mai multe molecule mici de monomeri cu naturi diferite cu obținerea unei macromolecule și cu eliminarea concomitentă de produse secundare (de exemplu H_2O); are loc în prezența catalizatorilor, presiunii, căldurii.

Copolimerizarea o reacție chimică de unire a doi sau mai mulți monomeri de naturi diferite cu formarea unui polimer mixt cu proprietăți diferite de proprietăți diferite de proprietățile polimerilor obținuți din fiecare monomer.

b) Proprietățile termomecanice

- elastomeri (cauciuc natural și sintetic etc.) care sunt polimeri cu macromolecule monodimensionale ce au catene liniare, ramificate sau încolăcite (ghem) și sunt caracterizați prin elasticitate foarte mare (aplicarea unei solicitări mecanice relativ mică conduce la desfacerea polimerului, iar încetarea solicitării la refacerea acestuia);
- plastomeri (polietilena, policlorura de vinil etc.) caracterizați prin plasticitate mare;
- polimeri rigizi (polistiren rigid etc.) caracterizați prin rezistențe mecanice mari.

c) Comportarea la încălzire și la răcire

- polimeri termoplastici sau plastomeri (polietena, policlorura de vinil, polistirenul, polimetacrilat etc.) care sunt formați din macromolecule cu structură liniară fără să se interconecteze prin legături chimice; se deformează sub greutate proprie și prin încălzire se înmoaie (devin fluizi), iar la răcire se rigidizează (figura 13.2a) prin ruperea și refacerea legăturilor intermoleculare slabe (de tip van der Waals);
- polimeri termoreactivi sau termorigizi (rășini poliesterice, rășini epoxidice, rășini fenolice, rășini poliuretanice, silicoane) cunoscuți ca rășini epoxidice (simplu rășini) având inițial formă lichidă (mai rar solidă) ale căror molecule se leagă împreună formând o structură tridimensională, astfel că prin întărire rășina nu mai poate fi topită (figura 13.2b); se sintetizează prin procese de policondensare și, mai rar, prin polimerizare.

d) Forma geometrică a macromoleculelor

- polimeri liniari (figura 13.3a) formați din lanțuri lungi cu grad de asimetrie al macromoleculelor ridicat ce permite o împachetare compactă care conduce la apariția unor legături intermoleculare multiple; sunt caracterizați prin rezistențe la rupere și deformații mari, iar prin dizolvare în solvenți formează soluții vâscoase;
- polimeri ramificați (figura 13.3b) alcătuiți din structuri bidimensionale și caracterizați printr-un grad de asimetrie al macromoleculei mai redus, deoarece ramificațiile împiedică dezvoltarea orientării macromoleculelor și împachetarea compactă a acestora; rezistența la rupere și deformațiile sunt mai mici decât cele ale polimerilor liniari;
- polimeri spațiali (figura 13.3c) rezultați în urma unirii atomilor prin legături chimice după toate direcțiile; sunt insolubili în solvenți organici, au deformații mici și prin încălzire nu se topesc ci se descompun.

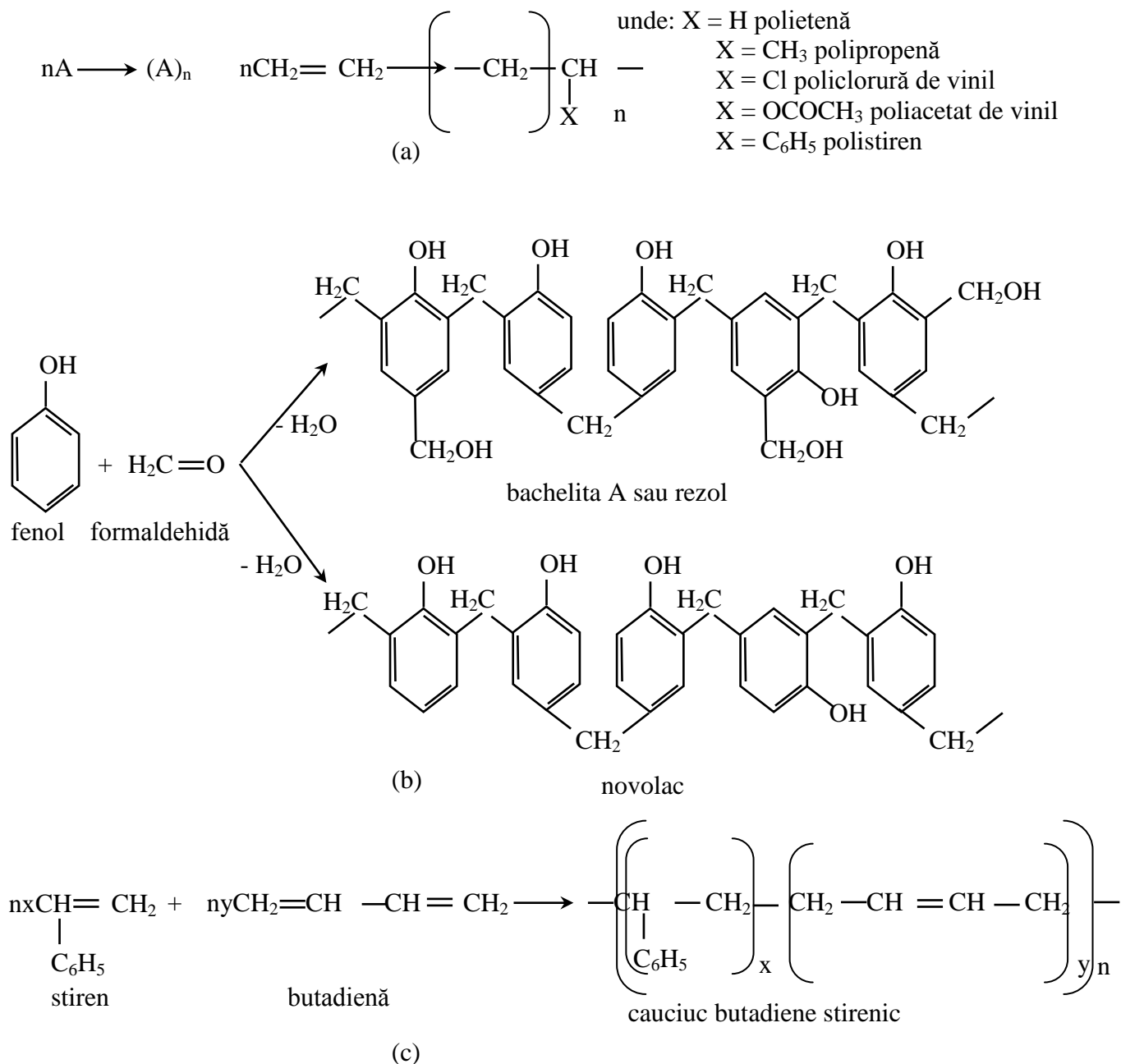


Figura 13.1 - Reacții chimice de obținere a polimerilor

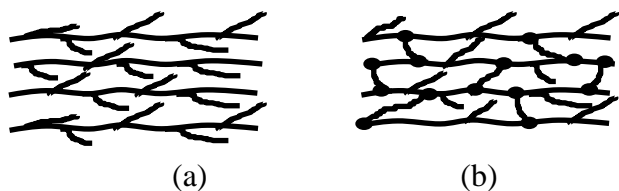


Figura 13.2 - Reprezentarea schematică a polimerilor



Figura 13.3 - Structura polimerilor

e) gradul de ordonare al macromoleculelor

- polimeri cu structură cristalină (cauciuc, polietilenă etc.) la care macromoleculele au structură liniară regulată și sunt caracterizați prin temperatură de topire, proprietăți chimice și mecanice ridicate;
- polimeri cu structură sticloasă obținuți prin fixarea întâmplătoare a macromoleculelor în timpul răcirii (starea sticloasă a polimerilor organici este caracterizată prin mobilitatea mai mare a componentelor structurale, deci nu sunt la fel de casați ca starea sticloasă a substanțelor anorganice).

f) lungimea lanțului macromolecular

- polimeri monodispersi la care lanțurile macromoleculare au aceeași lungime (aceiași grad de polimerizare);
- polimeri polidispersi alcătuiți din lanțuri macromoleculare de diferite lungimi.

13.2. Proprietățile polimerilor

13.2.1. Proprietăți fizico-chimice

Polimerii sunt caracterizați prin proprietăți fizico-chimice ce sunt influențate de: compoziție, structură, grad de polimerizare și orientare a macromoleculelor; aceasta face ca unele proprietăți să varieze în limite foarte largi.

Densitatea aparentă are valori cuprinse între 15 și 2.000 kg/m³ (limită foarte largă) și este influențată de structura amorfă sau cristalină a polimerilor.

Polimerii se caracterizează prin *duritate* mică (sub 3 - 4 pe scara Mohs), *plasticitate* într-un anumit domeniu de temperatură și un *coeficient de conductivitate termică* scăzut (0,58 - 0,4 W/m · K) care îi recomandă ca având *proprietăți de izolare termică* bune.

Prin introducerea unui polimer solid într-un solvent cu o structură chimică asemănătoare macromoleculele (au dimensiuni mari) polimerului nu se desprind de pe suprafața acestuia, ci se îndepărtează unele de celelalte datorită pătrunderii în număr mare a moleculelor de solvent printre macromoleculele polimerului conducând la *umflarea* polimerului (nu se modifică forma polimerului).

Dizolvarea unui polimer într-un solvent se produce doar dacă există o asemănare între structura chimică a polimerului și cea a solventului. De exemplu, polimerii cu molecule nepolare (polietilena, polistirenul) se dizolvă doar în hidrocarburi cu molecule nepolare (C₃H₆, C₆H₅CH₃).

Unii polimeri sunt caracterizați prin proprietăți *hidrofuge* și de *izolare fonică* și *electrică* bune.

Rezistențele mecanice și la *coroziune* ale polimerilor sunt bune; cea din urmă le conferă posibilitatea utilizării în medii cu diferiți agenți chimici.

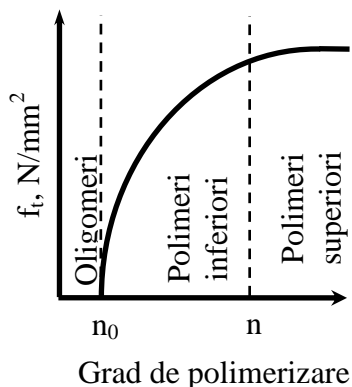
13.2.2. Proprietăți mecanice

Caracteristicile mecanice ale polimerilor sunt dependente de tăria legăturilor din interiorul catenelor moleculare și dintre dar mai ales de gradul de polimerizare sau de policondensare (figura 13.4).

Comparativ cu polimerii care sunt formați dintr-un număr nelimitat de monomeri, *oligomerii* sunt substanțe compuse dintr-un număr redus de molecule monomer; exemple de oligomeri dimeri, trimeri și tetrameri - sunt formați din doi, trei și patru monomeri. Oligomerii au un grad de polimerizare foarte mic și sunt considerați polimeri fluid-vâscoși fiind utilizați mai mult ca plastifianți.

Polimerii fluid-vâscoși au o curgere vâscoasă care se produce prin alunecarea macromoleculelor, chiar la acțiunea unor sarcini exterioare mici, și prin desrăsucirea acestora. De aceea, la acești polimeri deformările de curgere sunt însoțite de deformări elastice și înalt elastice.

Creșterea gradului de polymerizare peste n_0 conduce la creșterea lungimii macromoleculelor și a forțelor de atracție dintre ele, deci la creșterea rezistenței la tracțiune; în acest caz vorbim despre *polimeri inferiori*.



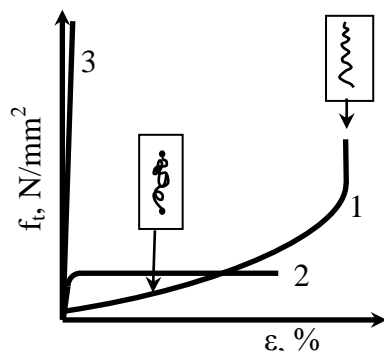
Depășirea unei valori n a gradului de polymerizare face ca valorile forțelor de atracție dintre macromolecule să se apropie de valoarea rezistenței propriie macromoleculelor și, deci rezistența mecanică să nu mai fie influențată de valoarea gradului de polymerizare; este cazul *polimerilor superiori*.

Figura 13.4 - Influența gradului de polymerizare asupra rezistenței la tracțiune

Studierea proprietăților mecanice se realizează prin trasarea curbelor caracteristice efort-deformație ($f_t - \epsilon$, figura 13.5).

Curba caracteristică 1 corespunde *polimerilor elastici* (cauciuc vulcanizat), caracterizați printr-o deformație elastică majoritară, printr-un modul de elasticitate foarte mic și valori mari ale rezistențelor la rupere.

Curba caracteristică 2 este proprie *polimerilor plastici* (polietilenă, poliacetat de vinil, poliamide etc.), care prezintă deformație plastică majoritară (cu o zonă de curgere mare înainte de rupere) și modul de elasticitate scăzut.



Curba caracteristică 3 este specifică *polimerilor rigizi* cu structură tridimensională (polistiren rigid, bachelită, plexiglas etc.) sau *polimerilor sticloși* (sticlă organică) caracterizați prin deformări mici până la rupere, modul de elasticitate și rezistență la întindere mari.

Figura 13.5 - Curbele caracteristice efort-deformație pentru: polimer elastic (1), polimer plastic (2), polimer rigid (3)

Natura deformărilor polimerilor este corelată cu mișcările pe care le suferă atomii și moleculele din structura polimerului (figura 13.6).

În cazul *deformațiilor elastice* (figura 13.6a) se modifică unghiurile dintre atomii constituenți ai lanțului macromolecular fără deplasarea catenelor unele față de altele. La o solicitare mai mare decât limita de elasticitate are loc deplasarea macromoleculelor unele față de altele, deci se produce o *deformație plastică* (figura 13.6b). *Deformațiile înalt-elastice* (figura 13.6c) au valori mari de până la 100% și sunt strâns legate de forma liniară și flexibilitatea macromoleculelor; după încetarea acțiunii solicitării deformările înalt-elastice se anulează într-un interval de timp (deformația se anulează, dar nu brusc ca la deformația elastică).

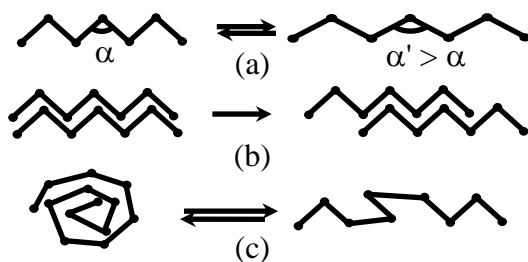


Figura 13.6 - Deformațiile polimerilor

13.2.3. Metode de încercare pe polimeri

Duritatea se determină folosind metoda Shore și constă în măsurarea adâncimii de pătrundere a unui penetrator în materialul supus încercării; se apreciază duritatea Shore pe o scală de la 0 - penetrare maximă (polimer cu suprafață moale) la 100 - penetrare nulă (polimer cu suprafață rigidă).

Rezistența la tracțiune (f_t) se determină pe epruvete tip halteră și constă în alungirea acesteia în lungul axei sale principale cu o viteză constantă până la rupere sau până tensiunea (sarcina) sau deformarea (alungirea) a atins o valoare presatabilită; în timpul încercării se măsoară sarcina suportată de epruvetă și alungirea. Se calculează cu relația:

$$f_t = \frac{F}{A}, [\text{MPa}] \quad (13.1)$$

unde: F este forța la care a produs ruperea, în N , A - aria secțiunii transversale a epruvetei, în mm^2 .

Rezistența la încovoiere statică (f_i) se determină pe epruvetă prismatică rezemată ca o grindă, iar la mijloc se acționează cu o forță prin intermediul unui poanson până la rupere; în timpul încercării se citește la mașina de încercare momentul încovoiător (M , în $N \cdot m$) suportat de epruvetă. Se calculează cu relația:

$$f_i = \frac{M}{W} = \frac{M}{\frac{b \cdot h^2}{6}}, [\text{N/mm}^2] \quad (13.2)$$

unde: W este modulul de rezistență, b - lățimea epruvetei, în mm , h - grosimea epruvetei, în mm .

Rezistența la încovoiere prin șoc (K) constă în ruperea unei epruvete dreptunghiulare dintr-o singură lovitură aplicată acesteia prin intermediul unui pendul cu o anumită energie cinetică; se calculează cu relația:

$$K = \frac{W}{A} = \frac{W}{b \cdot h}, [\text{kJ/m}^2] \quad (13.3)$$

unde: W este lucrul mecanic consumat la ruperea epruvetei, citit la aparat în $N \cdot m$ și exprimat în kJ , b - lățimea epruvetei, în m , h - grosimea epruvetei, în m .



Bibliografie



1. Maria Popescu, Mitu Corina, Larisa Meliță, *Materiale de Instalații – Lucrări de laborator*, Editura Conspress, București, 2012, ISBN 978-973-100-199-9.
2. Maria Popescu, *Materiale de Construcții*, Institutul de Construcții București, 1990.
3. Maria Gheorghe, *Materiale de Construcție, Vol. 2*, Editura Conspress, București, 2011, ISBN 978-973-100-107-4.
4. Liliana Crăciunescu, Eugenia Popa, *Materiale de Construcție*, Editura Matrix Rom, București, 2004, ISBN 973-685-787-5.
5. William D. Callister, David G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An integrated approach*, 4th edition, John Wiley and Sons Inc, 2012, ISBN 1118061608, 9781118061602.
6. Ioan Lucian Bolunduț, *Știința și Ingineria Materialelor*, Editura Tehnică-Info, Chișinău, 2010, ISBN 978-9975-63-313-0.
7. Donald R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, PWS-KENT Publishing Company, Boston, Massachusetts, 1984, ISBN 0-534-029157-4.
8. Niculae Popescu, Dan Batalu, *Introducere în Știința Materialelor*, Editura Politehnica Press, București, 2011, ISBN 978-606-515-271-7
9. Bogdan Mărculescu, Dan Sorin Vasilescu, Livia Maria Butac, *Fizica Compușilor Macromoleculari*, Editura Politehnica Press, , București, 2004, ISBN 973-8449-52-9.





Test de autoevaluare – MODULUL 13

Completați spațiile libere:

1. Materialele din polimeri se mai numesc și deoarece într-un anumit stadiu al transformării lor în produs finit sunt plastice.
2. Adaosurile folosite la obținerea maselor plastice au rolul de a îmbunătății polimerilor.
3. După forma geometrică a macromoleculelor polimerii pot fi:
4. Dizolvarea unui polimer într-un solvent se produce doar dacă există o între structura chimică a polimerului și cea a solventului.

Bifați căsuța corespunzătoare:

5. Polimerii se caracterizează prin duritate mare (3 - 4 pe scara Mohs).
Adevărat ☐ Fals ☐
6. Caracteristicile mecanice ale polimerilor sunt dependente de tăria legăturilor din interiorul catenelor moleculare și dintre dar mai ales de gradul de polimerizare sau de policondensare.
Adevărat ☐ Fals ☐
7. În cazul deformațiilor elastice se modifică unghiurile dintre atomii constituenți ai lanțului macromolecular fără deplasarea catenelor unele față de altele.
Adevărat ☐ Fals ☐
8. Rezistența la încovoiere prin șoc (K) constă în ruperea unei epruvete dreptunghiulare, din mai multe încercări, prin intermediul unui pendul cu o anumită energie cinetică.
Adevărat ☐ Fals ☐





Răspunsuri

1. **Mase plastice (pagina 2)**
2. **Proprietățile și durabilitatea (pagina 2)**
3. **Liniari, ramificați și spațiali (pagina 3)**
4. **Asemănare (pagina 5)**
5. **Fals (pagina 5)**
6. **Adevărat (pagina 6)**
7. **Adevărat (pagina 7)**
8. **Fals (pagina 7)**

