



# MATERIALE PLASTICE

BUCUREȘTI, ROMÂNIA

- *materiale plastice*
- *elastomeri*
- *fire și fibre sintetice*
- *materiale compozite*
- *sinteză, caracterizare, inginerie*

## COLEGIUL EDITORIAL

Editor șef

**Emil BUZDUGAN**

INCDCP - ICECHIM BUCUREȘTI

Editori șefi Adjuncți

**Anton HADĂR**

**Viorel Puiu PĂUN**

Universitatea POLITEHNICA București

**Constantin ANDREI**

ITEC BRAZI

**Ilare BORDEAȘU**

Universitatea POLITEHNICA TIMIȘOARA

**Ioan CHIFOR**

NAPOCHIM CLUJ - NAPOCA

**Dan DONESCU**

ICECHIM BUCUREȘTI

**Mihai DIMONIE**

ICECHIM BUCUREȘTI

**Horia IOVU**

Universitatea POLITEHNICA BUCUREȘTI

**Valeriu V. JINESCU**

Universitatea POLITEHNICA BUCUREȘTI

**Ion SEREȘU**

S.C. PLASTOR SA ORADEA

**Bogdan Cr. SIMIONESCU**

Institutul de Chimie Macromoleculară "P. PONI" IAȘI

**Mircea Sava TEODORESCU**

Universitatea POLITEHNICA BUCUREȘTI

**Dumitru Mircea VULUGA**

Centrul de Chimie Organica "C.D. NENIȚESCU"

Director General SYSCOM 18

**Ion ANDRONACHE**

Director SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA

**Nelia MIHĂILĂ**

Redactor șef

**Carmen IOAN**

Corector

**Maria PAXAMAN**

Tehnoredactare computerizată

**Monica BĂLUPĂ**

*Revista apare trimestrial*

*Copyright MATERIALE PLASTICE*

Adresa redacției: SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA -

REVISTA MATERIALE PLASTICE

Calea Plevnei, Nr. 139B, Sector 6, OP 12 CP 109 București

060011

Tel./Fax: (+40) 314 24 47

www.bch.ro; e-mail: monica.baluta@syscom18.com

Indicele de impact pe anul 2005: 0,412

Revista este recenzată de:

CHEMICAL ABSTRACTS

CURRENT CONTENTS

și indexată de

Institute for Scientific Information (ISI)

# MATERIALE PLASTICE

BUCHAREST, ROMANIA

- *Plastic Materials*
- *Elastomers*
- *Synthesis, Characterisation, Engineering*
- *Synthetic Yarns and Fibers*
- *Composite Materials*

## EDITORIAL BOARD

**Publisher**

**Emil BUZDUGAN**

INCDCP - ICECHIM BUCHAREST

**Publisher Assistant**

**Anton HADAR**

**Viorel Puiu PAUN**

University POLITEHNICA BUCHAREST

**Constantin ANDREI**

ITEC BRAZI

**Ilare BORDEASU**

University POLITEHNICA TIMISOARA

**Ioan CHIFOR**

NAPOCHIM CLUJ - NAPOCA

**Dan DONESCU**

ICECHIM BUCHAREST

**Mihai DIMONIE**

ICECHIM BUCHAREST

**Horia IOVU**

University POLITEHNICA BUCHAREST

**Valeriu V. JINESCU**

University POLITEHNICA BUCHAREST

**Ion SERE<sup>a</sup>**

S.C. PLASTOR SA ORADEA

**Bogdan Cr. SIMIONESCU**

Macromolecular Chemistry Institute "P. PONI" IASI

**Mircea SAVA TEODORESCU**

University POLITEHNICA BUCHAREST

**Dumitru Mircea VULUGA**

Organic Chemistry Center "C.D. NENIPESCU"

General Manager SYSCOM 18

**Ion ANDRONACHE**

Manager SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA

**Nelia MIHĂILĂ**

Editor in Chief

**Carmen IOAN**

Proof Reader

**Maria PAXAMAN**

Make-up editor

**Monica BĂLUPĂ**

*Quarterly issue:*

*Copyright MATERIALE PLASTICE*

Adress: SC BIBLIOTECA CHIMIEI SA -

REVISTA MATERIALE PLASTICE

Calea Plevnei, Nr. 139B, Sector 6, OP 12 CP 109 București  
060011

Tel./Fax: (+40) 314 24 47

www.bch.ro; e-mail: monica.baluta@syscom18.com

2005 Impact factor: 0,412

Recensed by:

CHEMICAL ABSTRACTS

CURRENT CONTENTS

and Indexed by

Institute for Scientific Information (ISI)

## CUPRINS

<b>P Ghioca, E. Buzdugan, C. Cincu, Lorena Iancu, C. Zaharia, Teodora Zecheru</b> Compozite polietilenice anti <sup>o</sup> oc.....	175
<b>C. Fetecău, Felicia Stan</b> Predicția computațională a defectelor in timpul formării prin injecție a unei componente complexe.....	180
<b>M. Dimonie, Olga Shafer, Gh. Hubca, Camelia Hodo<sup>o</sup>an</b> Studiul topochemiei procesului de alcooliză în suspensie a poliacetatului de vinil.....	185
<b>Gabriela Lisa, N. Hurduc, Cristina Damian, Natalia Hurduc, Adina Creangă</b> Influența grupărilor azo asupra comportării termice a unor copolieteri cu diferiți spațiatori.....	189
<b>Denis Mihaela Panaitescu, Petronela Nechita, H. Iovu, Michaela Doina Iorga, M. Ghiurea, Daniela Serban</b> Compozite din polipropilenă <sup>o</sup> i microfibrile celulozice obținute prin tratamente mecano-chimice.....	195
<b>T. V. Bubulac, C. Hamciuc, Oana Petre<sup>o</sup></b> Noi copoliesteri aromatic-alifatici care conțin fosfor.....	199
<b>Cătălina Ciobanu, Dana Dorohoi, L. Ignat, C. Ciobanu</b> Studii <i>in vitro</i> privind eliberarea nistatinei dintr-o membrană microporoasă de poliuretan-uree.....	204
<b>N. Tudorachi</b> Comportarea reologică a unor materiale compozite biodegradabile pe bază de poli(alcool vinilic) <sup>o</sup> i amidon.....	208
<b>C. M. Davidescu, Adriana Popa</b> Funcționalizarea copolimerilor S-DVB clorometilați cu 2-aminopiridină.....	213
<b>Monica- Iliuța Cretan, <sup>at</sup> Grigora<sup>o</sup>, L. Hanganu, V. C. Stamate, G. Ianu<sup>o</sup></b> Uzarea componentelor proteice articulare umane din polietilenă cu greutate moleculară mare (UHMWPE) ca rezultat al solicitării mecanice.....	217
<b>S. Vlad</b> Poliesteri nesaturați pe bază de anhidridă maleică. Mecanism de reacție <sup>o</sup> i studiu cinetic.....	221
<b>S. Oprea , S. Vlad, G. Stoicescu, Maria Casariu</b> Materiale pentru lagăre din elastomeri poliuretani pentru izolarea pasivă a <sup>o</sup> inelor de cale ferată.....	226
<b>Violeta Melinte, E. C. Buruiană, Tinca Buruiană</b> Metode de obținere a secvențelor peptidice. Cuplarea pe lanțuri polimerice.....	233
<b>I. Sava</b> Sinteza <sup>o</sup> i studiul unor azopoliimide aromatice.....	239
<b>Lucreția Cismaru, T. Hamaide, M. Popa</b> Surfactanți polimerici pentru stabilizarea nanoparticulelor.....	243
<b>C. Bolcu, Corina Duda-Seiman</b> Aspecte specifice ale reacției de ciclomerizare a 4,4'-fenilmetandiizocianatului , reacție utilizată pentru obținerea oligomerilor de tip izocianurat.....	246
<b>G. Papanicolaou, G. Jiga, S. P. Giannis</b> Rezistența reziduală la tracțiune după impact a compozitelor poliesterice armate cu țesături din fibre de sticlă.....	250
<b>M. Vodă, I. Bordea<sup>o</sup>u, G. Mesmacque, V. Chițac, I. Tabără</b> Aspecte ale comportamentului asamblărilor din polimeri la solicitările mecanice.....	254
<i>Scurte comunicări</i>	
<b>M. Bejan, Gh. Samoilescu</b> Tensiuni interlaminare <sup>o</sup> i efectul delaminărilor asupra capacității portante a materialelor compozite stratificate.....	259
<i>In Memoriam</i>	
Academician Cristofor I. Simionescu.....	261
<i>Noutăți</i>	
Benzine cu bioetanol.....	262

**CONTENTS**

<b>P Ghioca, E. Buzdugan, C. Cincu, Lorena Iancu, C. Zaharia, Teodora Zecheru</b> Polyethylene Shockproof Composites.....	175
<b>C. Fetecau, Felicia Stan</b> Computational Prediction of Defects during Injection Molding in a Complex Part.....	180
<b>M. Dimonie, Olga Shafer, Gh. Hubca, Camelia Hodosan</b> Study of the Topochemistry of the Process of Suspension Alkcoholysis of Vinyl Polyacetate .....	185
<b>Gabriela Lisa, N. Hurduc, Cristina Damian, Natalia Hurduc, Adina Creanga</b> The Influence of Azo Groups on the Thermal Behaviour of Some Copolyethers with Different Spacers.....	189
<b>Denis Mihaela Panaitescu, Petronela Nechita, H. Iovu, Michaela Doina Iorga, M. Ghiurea, Daniela Serban</b> Cellulose Microfibrils and Polymer Composites Obtained by Mechano-Chemical Treatments .....	195
<b>T.V. Bubulac, C. Hamciuc, Oana Petreus</b> Aromatic-Aliphatic Phosphorous-containing Copolyesters.....	199
<b>Catalina Ciobanu, Dana Dorohoi, L. Ignat, C. Ciobanu</b> In-vitro Studies Concerning the Release of Nystatin from a Polyurethane Urea Microporous Membrane.....	204
<b>N. Tudorachi</b> Rheological Behaviour of Some Biodegradable Composites with Poly(vinil Alcohol) and Starch.....	208
<b>C. M. Davidescu, Adriana Popa</b> Functionalsed S-DVB Cloromethylate Copolymers with 2-Amino-pyridine.....	213
<b>Monica Iliuta Cretan, St. Grigoras, L. Hanganu, V. C. Stamate, V. Ciprian, G. Ianus</b> Wear of Human Prosthetic Devices of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE) a Result of Mechanical Compression.....	217
<b>S. Vlad</b> Some Unsaturated Polyesters based on Maleic Anhydride Reaction Mechanism and Kinetic Study.....	221
<b>S. Oprea, S. Vlad, G. Stoicescu, Maria Casariu</b> Polyurethane Elastomeric Bearing Materials for Passive Isolation of Railway.....	226
<b>Violeta Melinte, E. Buruiana, Tinca Buruiana</b> Modalities Employed in the Achievement of Peptide Sequences. Coupling on Polymeric Chains.....	233
<b>I. Sava</b> Synthesis and Study of Aromatic Azopolyimides.....	239
<b>Lucretia Cismaru, T. Hamaide, M. Popa</b> Polymeric Surfactants used to Stabilize the Nanoparticles.....	243
<b>C. Bolcu, Corina Duda-Seiman</b> Specific Aspects of the Cyclotrimerisation of 4,4'-Biphenylmetan Diisocyanats , used to obtain Isocyanic Oligomers.....	246
<b>G. Papanicolaou, G. Jiga, S. P. Giannis</b> Residual Tensile Strength after Impact of Woven Glass / Polyester Reinforced Composites.....	250
<b>M. Vodă, I. Bordea<sup>o</sup>u, G. Mesmacque, V. Chitac, I. Tabara</b> Aspects of polymer assemblies behaviour to mechanical stresses.....	254
<i>Short Communications</i>	
<b>M. Bejan, Gh. Samoilescu</b> Interlaminar Stress and Delamination Effect on Load Capacity of Stratified Composite Materials.....	259
<i>In Memoriam</i>	
Academician Cristofor I. Simionescu.....	261
<i>News</i>	
Gasoline with Bioethanol.....	262

# Compozite polietilenice anti<sup>o</sup>oc

PAUL GHIOCA<sup>1\*</sup>, EML BUZDUGAN<sup>1</sup>, CORNELIU CINCU<sup>2</sup>, LORENA IANCU<sup>1</sup>, CĂTĂLIN ZAHARIA<sup>1</sup>, TEODORA ZECHERU<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ICECHIM, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

<sup>2</sup> Universitatea Politehnică București, Splaiul Independenței, Nr. 313, 060021, București, România

*The radial, branched, styrene-butadiene block-copolymers with different polybutadiene block microstructures have been synthesized via anionic two stages sequential polymerization of monomers in solution, followed by the coupling reaction with SiCl<sub>4</sub>. This synthesis route involves the polymerization of styrene first, and after that polystyrene-lithium was modified with variable amounts of tetrahydrofuran before introducing the butadiene, in order to obtain the middle polybutadiene block with different microstructure. The paper shows the effect of the polybutadiene block microstructure on the HDPE blending modification. The HDPE modification is meant to improve the mechanical properties, especially impact resistance.*

*Keywords: styrene-butadiene block-copolymers, microstructure, polyethylene*

Compoundarea polietilenei de înaltă densitate (HDPE) cu alți polimeri, în special cu elastomeri, constituie cea mai folosită metodă de modificare în topitura a poliolefinelor, utilizată în scopul obținerii de noi materiale cu proprietăți performante, ca urmare a realizării unui mai bun echilibru între indicatorii fizico-mecanici ai materialelor compozite rezultate [1-5]. Modificarea HDPE este cerută de necesitatea îmbunătățirii comportării mecanice în special la temperaturi scăzute, vizând în mod deosebit mărirea rezistenței la <sup>o</sup>C [6-13].

Modificarea poliolefinelor cu grad ridicat de cristalinitate cu elastomeri naturali și sintetici a condus la rezultate remarcabile, procedeul fiind industrializat și aplicat de câteva decenii cu bune rezultate. Procedeul are marele dezavantaj că elastomerii utilizați necesită o fază de vulcanizare, și nerespectarea parametrilor de vulcanizare nu asigură o bună reproductibilitate a alierii. Această vulcanizare a elastomerilor se poate realiza fie în timpul compoundării, fie, de regulă, ulterior la utilizator și în plus, dacă luăm în considerare varietatea utilajelor și a reperelor fabricate, putem constata greutatea care apar în respectarea principalilor parametri de vulcanizare: temperatura și timpul.

Utilizarea blocopolimerilor stiren-butadienici (SBS) în locul elastomerilor de uz general îmbunătățește reproductibilitatea alierii, prin eliminarea fazei de vulcanizare, deoarece această clasă de elastomeri termoplastici nu necesită vulcanizare, ei prezentând proprietăți de cauciuc vulcanizat, datorită unei reticulări fizice, asigurate de structura secvențială a blocurilor componente. Această reticulare fizică deosebită este consecința segregării blocurilor polistirenice terminale sub formă de domenii dispersate în faza continuă polibutadienică, ca urmare a incompatibilității termodinamice dintre polistiren și polidienă. Deoarece în domenii sunt incluse un mare număr de blocuri polistirenice provenite din catene diferite, acestea formează nodurile rețelei de vulcanizare, asigurând astfel reticularea fazei polidienice. În plus, blocopolimerii stiren-butadienici se caracterizează prin proprietăți termoplastice, astfel că, la temperaturi superioare temperaturii de tranziție vitrosă a blocurilor polistirenice (cca 100 °C), ei se

înmoaie, prezentând o comportare plastică putându-se alia cu u<sup>o</sup>urință cu poliolefinele aduse și ele în stare de topitură, utilizând în acest scop utilajele existente, specifice prelucrării materialelor plastice: valțuri, malaxoare, mașini de injecție și de extrudare [14-20].

Menționăm faptul că alierea cu blocopolimerii stiren-butadienici se poate realiza în timpul condiționării sau prelucrării normale a poliolefinelor și în acest caz procedeul prezintă o eficacitate deosebită, realizându-se importante economii de energie și manoperă, asigurându-se, în același timp, premisele obținerii unui înalt grad de reproductibilitate a proprietăților aliajelor.

În articol se prezintă studiul obținerii unor compozite polietilenice anti<sup>o</sup>oc prin alierea în topitură a HDPE cu elastomeri SBS, urmărindu-se efectul de modificare în corelație cu microstructura blocului polibutadienic.

## Partea experimentală

Blocopolimerii stiren-butadienici stelați utilizați pentru modificarea în topitură a HDPE au fost sintetizați prin polimerizarea anionică secvențială a monomerilor în soluție de ciclohexan, inițiată cu *n*-butil-litiu, urmată în final de cuplarea diblocului activ polistiren-polibutadienil-litiu cu tetraclorura de siliciu [21]. Modificarea microstructurii blocului central polibutadienic al SBS s-a realizat acționându-se asupra centrilor activi de polimerizare cu proporții diferite de tetrahidrofuran în faza polimerizării butadienei [22-25]. În acest mod s-au obținut trei elastomeri SBS stelați, încatenarea butadienei în poziția 1,2 (vinilică) variind între 10 % și 50%, după cum se poate observa din tabelul nr. 1 în care sunt prezentate proprietățile acestora.

Masele moleculare totale și ale blocurilor componente au fost determinate cu ajutorul cromatografiei de permeație prin gel (GPC), pe măsura sintezei secvențiale a elastomerilor.

Conținutul în polistiren a fost determinat prin metoda indicelui de refracție și a densității blocopolimerilor stiren-butadienici, iar microstructura blocului polibutadienic prin spectrometrie IR [26].

Măsurătorile mecanice dinamice s-au efectuat pe un aparat DuPont 983 la frecvența de rezonanță, permițând

\* email: pghioca@icf.ro

**Tabelul 1**  
**PROPRIETĂȚILE BLOCCOPOLIMERILOR STIRENBUTADIENICI STELAȚI**

Nr.	Proprietate	SBS - 1	SBS - 2	SBS - 3
1	Continut in stiren , %	40,3	39,9	40,2
2	Masa moleculara totala, g/mol	148.500	150.600	151.200
3	Masa moleculara bloc polistirenice, g/mol	15.000	15.000	15.200
4	Masa moleculara bloc polibutadienic, g/mol	88.500	90.600	90.400
5	Continut in grupe vinilice al blocului polibutadienic, %	9,8	30,8	50,6
6	Pragul de elasticitate, Mpa	3,50	3,10	2,75
7	Modulul la alungire 300 %, MPa	3,55	3,05	2,80
8	Rezistenta la rupere , MPa	20,4	16,8	14,4
9	Alungire la rupere , %	660	620	560
10	Alungire remanenta, %	50	60	70
11	Duritate , °ShA	81	83	84,5
12	Indice de curgere la 190 °C , g/10 minute	1,9	2,5	2,9
13	Tg faza polistirenica , °C	83	86	88
14	Tg faza polibutadienica , °C	-75	-56	-35

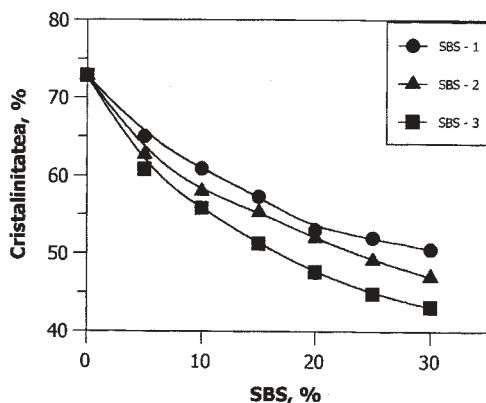


Fig. 1. Variația cristalinității compozitelor în funcție de dozajul blocopolimerilor SBS

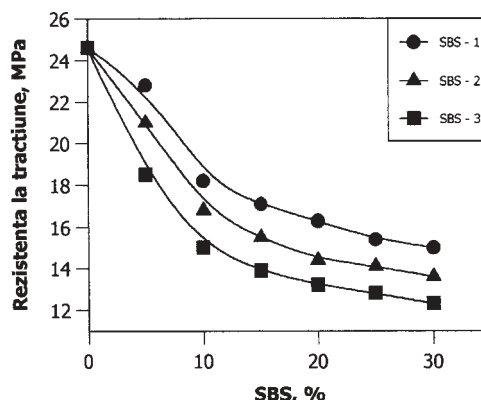


Fig. 2. Variația rezistenței la tracțiune a compozitelor în funcție de dozajul blocopolimerilor SBS

determinarea temperaturilor de tranziție vitrosă a fazei polistirenice și polibutadienice a SBS, pe baza criteriului valorii maxime a tg δ.

Indicatorii fizico-mecanici s-au determinat conform metodelor din standardele SR ISO 2322 / 1999 și SR ISO 37 / 1997.

Bloccopolimerii SBS au fost utilizați la modificarea prin aliere în topitură a HDPE tip 2200j, ARGETENA J, A-5-3-M-B/084 având următoarele proprietăți :

- masa moleculară : 51.700 g/mol
- indice de fluiditate ( MFI ), 5Kg la 190 °C : 3,2 g/10 min
- rezistența la tracțiune: 24,6 MPa
- rezistența la curgere superioară: 31,9 MPa
- rezistența la curgere inferioară: 18,3 MPa
- alungire la rupere: 9 %
- duritate: 63 ° Sh D
- rezistența la °oc Izod la + 20 °C: 5,2 KJ/m<sup>2</sup>
- rezistența la °oc Izod la - 20 °C: 3,8 KJ/m<sup>2</sup>

Modificarea HDPE s-a realizat prin aliere în topitură cu elastomerii SBS stelați, pe valș la 150 - 155°C, la un coeficient de fricțiune de 1,18. Mai întâi s-a introdus pe valșul încălzit la temperatura de lucru polietilena și după topirea și prinderea acesteia în folie continuă s-au introdus cantitățile calculate de blocopolimeri SBS. După omogenizare, compoundul a fost scos de pe valș sub forma

unor folii de circa 1 mm grosime. Din aceste folii s-au obținut plăci prin presarea materialului la temperatura de 170 °C, timp de 15 min sub o presiune de 200 Kg/ cm<sup>2</sup>. În vederea eliminării bulelor de aer incluse în compound, în timpul presării s-au efectuat 2 - 3 scurte depresurizări. În aceste condiții au fost obținute plăci cu grosimea de 1 mm și respectiv de 4 mm.

Indicatorii fizico-mecanici s-au determinat la viteza de etirare de 50 mm/min, pe epruvete stanțate din plăcile de 1 mm grosime. Din plăcile cu grosime de 4 mm s-au uzinat epruvetele necesare determinării rezistenței la °oc Izod și durității.

Determinările de calorimetrie diferențială s-au efectuat pe un aparat Du Pont 2000, la o viteză de încălzire de 10 și 20°C/ min și au servit la calcularea gradului de cristalinitate al compozitelor polietilenice.

### Rezultate și discuții

Mecanismul modificării poliolefinelor cu grad ridicat de cristalinitate a fost intens investigat utilizând o aparatură din ce în ce mai performantă și confirmându-se modul dublu de acțiune al elastomerilor ca urmare a repartizării lor în ambele faze ale poliolefinelor. Astfel este perturbată rețeaua microcristalină și se extinde faza amorfă a poliolefinelor [1-4, 27-30]. S-a constatat că rolul principal

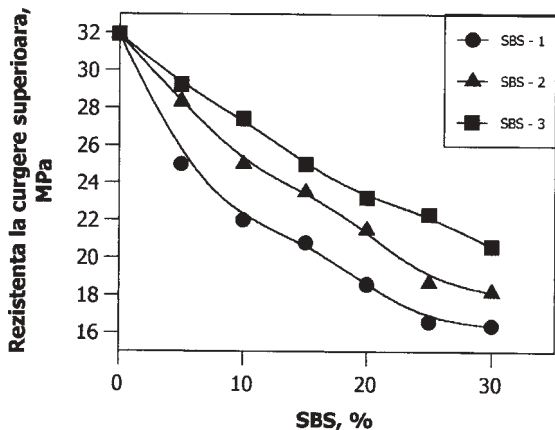


Fig.3. Variația rezistenței la curgere superioară a compozitelor în funcție de dozajul blocopolimerilor SBS

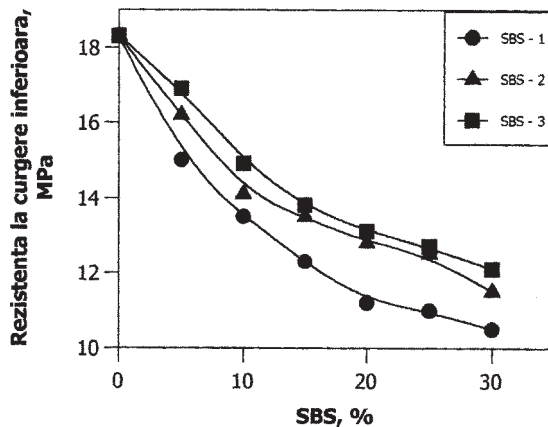


Fig. 4. Variația rezistenței la curgere inferioară a compozitelor în funcție de dozajul blocopolimerilor SBS

în îmbunătățirea rezistenței la  $^{\circ}\text{C}$  îl joacă modificarea fazei amorphe, intensitatea efectului depinzând de forma și mărimea particulelor elastomere dispersate în matricea amorfă poliolefinică. S-a demonstrat, în cazul alierii în topitură a polimerilor incompatibili sau cu compatibilitate limitată, că dispersarea uniformă și dimensional optimă se realizează cel mai probabil când viscozitatea în topitură a componentelor este cât mai apropiată [31-35].

Ținând cont de acest criteriu, toți blocopolimerii SBS au fost sintetizați cu o masă moleculară de 150.000 g/mol, fapt ce le conferă o comportare reologică în topitură apropiată de a HDPE, după cum se poate observa din valorile indicilor de fluiditate prezentate în tabelul 1. A fost menținută constantă și compoziția lor (40% polistiren) în vederea studierii cu mai multă acuratețe a efectului microstructurii blocului polibutadienic al SBS asupra modificării HDPE, evitându-se astfel implicarea influenței factorilor moleculari și compoziționali ai elastomerilor, care ar putea perturba sau masca fenomenul.

Conținutul în grupe vinilice al blocului polibutadienic din elastomerii SBS s-a variat în intervalul 10 - 50 %. Limita inferioară este impusă de mecanismul polymerizării anionice în ciclohexan, când se utilizează drept inițiator n-butillitiul. Mărirea ponderii microstructurii vinilice la valori mai mari de 50% nu este indicată, deoarece conduce la creșterea însemnată a  $T_g$  - ului fazei polibutadienice, influențând negativ proprietățile elastomere ale blocopolimerilor SBS, în special rezistența la tracțiune [36-40]. După cum se poate constata din tabelul 1, blocopolimerul SBS, cu un conținut de 50 % grupe vinilice în catena polibutadienică, prezintă încă valori corespunzătoare unei comportări înalt elastice,

comparabile cu cele ale elastomerilor de uz general (PB, SBS) vulcanizați.

Efectul favorabil al încatenării butadienei în poziția 1,2 constă în faptul că, pe măsura creșterii ponderii grupelor vinilice, se micșorează lungimea catenelor polimerice la aceeași masă moleculară a blocopolimerilor SBS. Această modificare structurală determină schimbări importante în comportarea reologică în topitură a elastomerilor SBS, puse în evidență de creșterea indicilor de fluiditate (tabelul 1), cu repercusiuni importante în procesul de modificare a HDPE. Astfel, după cum se poate observa din figura 1, prezența blocopolimerilor SBS în poliolefină conduce la reducerea gradului de cristalinitate al compozitelor în corelație directă cu scăderea lungimii catenelor elastomerilor. Scăderea dimensiunilor catenelor elastomere facilitează întrepătrunderea structurilor lamelare ale celor doi componenți, perturbând mai accentuat structura microcristalină a HDPE, fenomenul fiind pus în evidență prin măsuratori de difracție cu raze X sub unghi mic (SAXS) [41-43].

Reducerea gradului de cristalinitate are ca rezultat scăderea rezistenței la tracțiune a compozitelor polietilenice, diminuarea ponderii fazei cristaline conducând la micșorarea efortului necesar distrugerii finale a materialului (fig. 2).

Diminuarea rezistenței la curgere superioară (fig. 3) și a rezistenței la curgere inferioară (fig. 4), determinată de creșterea conținutului de elastomer din sistem, este amplificată de mărirea gradului de cristalinitate, influența microstructurii manifestându-se în cazul acestor indicatori în sens contrar în comparație cu rezistența la tracțiune. Explicația acestei comportări este dată de faptul că în

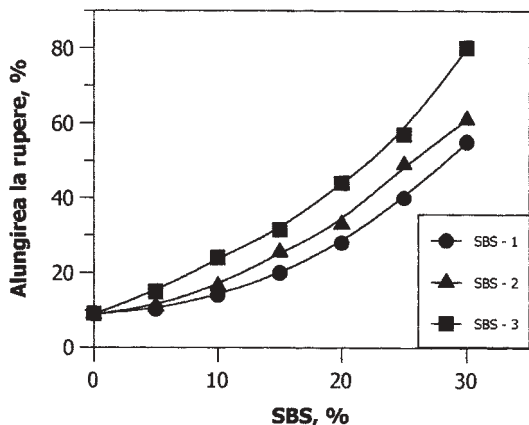


Fig. 5. Variația alungirii la rupere a compozitelor în funcție de dozajul blocopolimerilor SBS

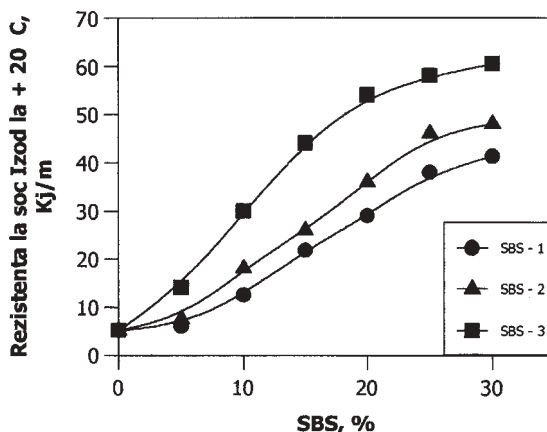


Fig. 6. Variația rezistenței la soc Izod la +20°C a compozitelor în funcție de dozajul blocopolimerilor SBS



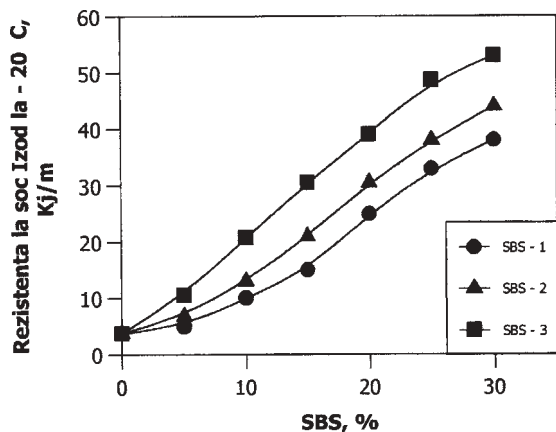


Fig. 7. Variația rezistenței la șoc Izod la -20°C a compozitelor funcție de dozajul blocopolimerilor SBS

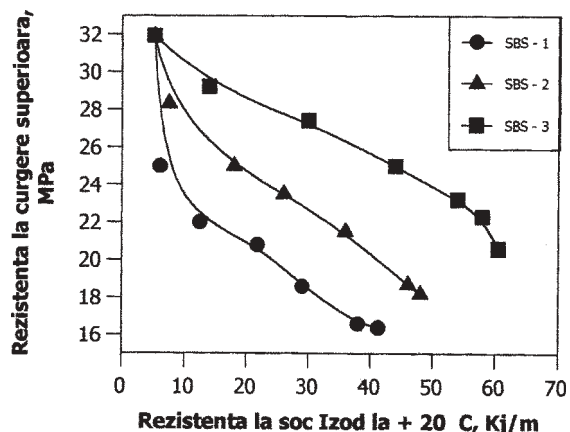


Fig. 10. VDiagrama Patrick la +20°C corelația rezistenței la șoc Izod a compozitelor cu rezistența la tracțiune

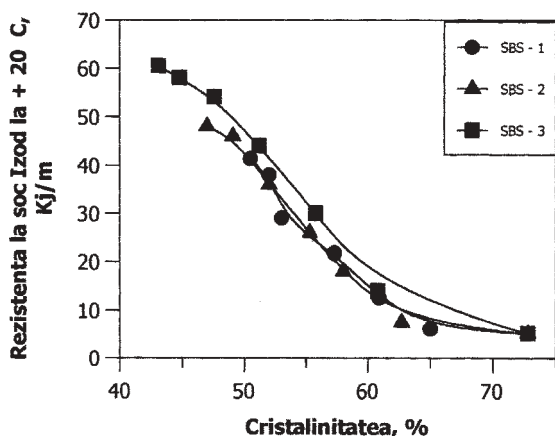


Fig. 8. Variația rezistenței la șoc Izod la +20°C a compozitelor cu gradul de cristalinitate

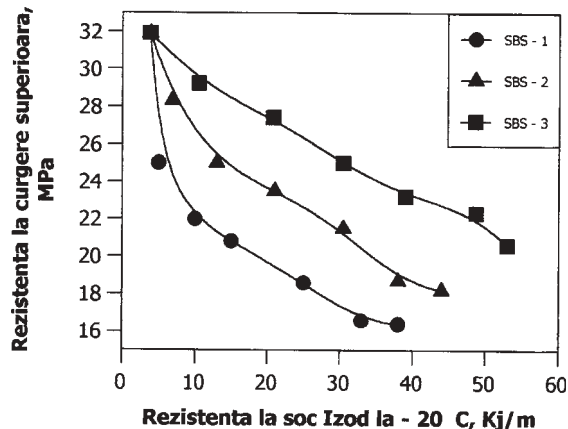


Fig. 11. VDiagrama Patrick la -20°C corelația rezistenței la șoc Izod a compozitelor cu rezistența la tracțiune

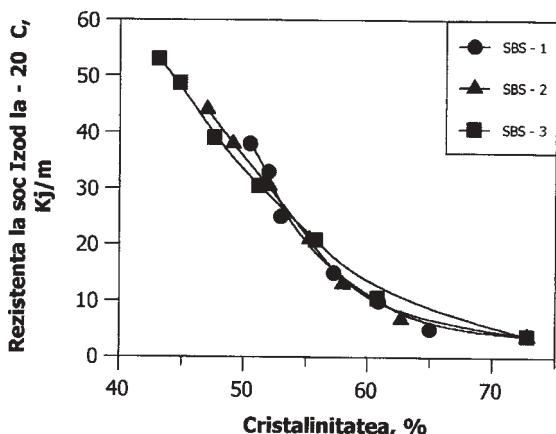


Fig. 9. Variația rezistenței la șoc Izod la -20°C a compozitelor cu gradul de cristalinitate

determinarea acestor doi indicatori este implicată în principal faza amorfă a compozitului polietilenic și mărirea ponderii ei, pe măsura reducerii cristalinității, conduce la creșterea efortului de deformare și, implicit, la valori mai mari ale rezistențelor la curgere superioară, respectiv inferioară [44,45]. În consecință, compozitele blocopolimerilor SBS cu 50% grupe vinil, având gradul de cristalinitate cel mai mic, prezintă cele mai performante valori ale acestor doi indicatori.

Prezența blocopolimerilor SBS în faza amorfă a HDPE conduce la elasticizarea compozitului polietilenic, manifestată prin creșterea alungirii la rupere proporțional cu mărirea dozajului de elastomer (fig. 5). Creșterea alungirii la rupere este amplificată de mărirea ponderii microstructurii vinilice a blocopolimerilor SBS, îmbunătățirea efectului de extindere fiind datorată în acest

caz reducerii lungimii macromoleculare pe măsura încetării butadienei în poziția 1,2.

Consecința cea mai importantă a elasticizării compozitelor HDPE o constituie creșterea apreciabilă a rezistenței lor la șoc la temperaturi pozitive (fig. 6) și în special la temperaturi negative (fig. 7), fenomenul fiind strict corelat cu scăderea gradului de cristalinitate, după cum se poate observa din figurile 8 și 9. Efectul maxim se obține în cazul blocopolimerului SBS cu un conținut de 50% grupe vinil, ca urmare a efectului combinat de modificare constând, pe de o parte în perturbarea cea mai accentuată a cristalinității și pe de altă parte, în elasticizarea maximă conferită fazei amorfă a compozitelor HDPE.

În figurile 10 și 11 sunt prezentate diagramele Patrick, care corelează cei mai importanți indicatori fizico-mecanici ai compozitelor polietilenice: rezistența la șoc și rezistența la tracțiune, dozajul de blocopolimer SBS crescând în trepte de 5% de la stânga la dreapta. Diagramele Patrick permit alegerea cu ușurință a dozajului blocopolimerilor SBS din materialul compozit care să asigure o balanță optimă între cele două proprietăți, în funcție de cerințele domeniului de utilizare.

și din aceste diagrame se constată că blocopolimerul SBS cu un conținut de 50% grupe vinil al blocului polibutadienic are efectul de modificare cel mai favorabil asupra HDPE, compozitele prezentând cele mai ridicate valori, atât ale rezistenței la șoc, cât și ale rezistenței la tracțiune.

### Concluzii

Studiul proprietăților compozitelor polietilenice a scos în evidență faptul că blocopolimerii SBS au un bun

efect de modificare în topitură a HDPE, conducând la obținerea de compozite polietilenice anti<sup>o</sup>oc.

Efectul de modificare a HDPE este îmbunătățit de creșterea ponderii microstructurii vinilice din blocul polibutadienic al blocopolimerilor SBS. Încătenarea butadienei în poziția 1,2 are ca rezultat micșorarea lungimii catenelor elastomere la aceeași masă moleculară a copolimerilor SBS în consecință, mai buna mobilitate în topitură a elastomerilor amplifică, pe de o parte, fenomenul de perturbare a rețelei microcristaline a HDPE <sup>o</sup>i, pe de altă parte, îmbunătățește suplimentar elasticitatea fazei amorfe a poliolefinei deoarece devine un mai bun extender.

Blocopolimerul SBS cu masa moleculară de 150.000 g/mol <sup>o</sup>i un conținut de 50 % în grupe vinilice ale blocului polibutadienic se recomandă în mod special pentru modificarea HDPE, întrucât conduce la obținerea compozitelor polietilenice anti<sup>o</sup>oc cu proprietățile cele mai performante.

### Bibliografie

- 1.GRECO, R., Polymer Blends, Plenum Press, New York, 1990
- 2.UTRACKI, L.A., Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers, Munich, 1990
- 3.BHOWMICH, S.K., HARWOOD, A.K., Thermoplastic Elastomers, Rubber-Plastic Blends, London, 1990
- 4.PAUL, D.R., BARLOW, J.W., Polymer Blends or Alloys, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C 18, 1980, p. 109
- 5.MARTUSCELLI, E., MUSTO, P., RAGOSTA, G., Advanced routes for polymer toughening, Elsevier, Amsterdam, 1999
- 6.CIGANA, P. FAVIS, B.D., ALBERT, C., VU-KHANA, T. Macromolecules, 30, 1997, p. 14
- 7.AGARI, Y., UEDA, A., NAGHI, S., J. Appl. Polym. Sci., 47, 1993, p.331
- 8.VAN KREVELEN, D.W., Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1999
- 9.AYASREE, T.K., PRADEEP, P., THOMAS, S., MENON, R.P., Progr. Rubber Plast. Recycl. Technol., 19, 2003, p. 261
- 10.RAGHU, P., NERE, C.K., JAGTAP, R.H., J. Appl. Polym. Sci., 88, 2003, p. 266
- 11.VAN DER WAL, A., MULDER, J.J., ODERKERK, J., GAYMANS, R.J., Polymer, 39, 1998, p. 6781
- 12.RAJALEKSHMI, S., IOSEP, R., J. Elast. Plast., 34, 2002, p. 313
- 13.VAN DER WAL, A., MULDER, J.J., GAYMANS, R.J., Polymer, 39, 1998, p. 5467
- 14.CAVANAUGH, T.J., BUTTLE, K., TURNER, J.N., NAUMAN, E.B., Polymer, 39, 1998, p. 4191
- 15.HASHIN, Z., HERACOVICH, M., Mechanics of Composite Materials, Pergamon Press, New York, 1982
- 16.LINDT, J.T., GHOSH, A.K., Polym. Eng. Sci., 32, 1992, p. 1802
- 17.SADEK, E.M., EL-NASHAR, D.E., MOTAWIE, A.M., Polym. Plast. Technol., 42, 2003, p. 627
- 18.TAKAGI, S., SAITO, H., CHIBA, T., INOUE, T., TAKEMURA, Y., Polymer, 39, 1998, p. 1643
- 19.WANG, Z., J. Appl. Polym. Sci., 60, 1996, p. 2239
- 20.HENDENBERG, P., GATENHOLM, P., J. Appl. Polym. Sci. 56, 1995, p. 641
- 21.\*\*\* Brevet RO 106.261, 1993
- 22.BUZDUGAN, E., GHIOCA, P., CERCHEZ, I., STANCU, R., IOVU, M.C., STINGA, F., Mat. Plast., 35, 1998, p. 197
- 23.GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., SERBAN, S., STINGA, F., IOVU, M.C., Mat. Plast., 37, 2000, p. 34
- 24.GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., SERBAN, S., STRIBECK, N., Mat. Plast., 38, 2001, p. 67
- 25.GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., SERBAN, S., ROSCA, M., SPURCACIU, B., Mat. Plast., 39, 2002, p. 146
- 26.BORDEIANU, R., CERCHEZ, I., GHIOCA, P., STANCU, R., BUZDUGAN, E., Mat. Plast., 20, 1983, p. 133
- 27.GRECO, R., HOPFERBERG, H.B., MARTUSCELLI, E., RAGOSTA, G., DEMA, M., Polym. Eng. Sci., 18, 1987, p. 645
- 28.GHIJSEL, A., RROSBEEK, N., YIP, C., Polymer, 23, 1982, p. 1913
- 29.MARTUSCELLI, E., RIVA, F., SILVESTRE, C., J. Mater. Sci., 25, 1985, p. 895
- 30.PARK, M.J., CHAR, K., LODGE, T.P., KIM, J.K., J. Phys. Chem., B, 110, 2006, p. 15295
- 31.DANESI, S., PORTER, R.S., Polymer, 19, 1978, p. 440
- 32.KARGER-KOCIS, J., KALLO, A., ZAFNER, A., BODOR, G., SENYEL, Z., Polymer, 20, 1979, p. 37
- 33.SCHREIBER, H.P., OLGUIN, I., Polym. Eng. Sci., 23, 1983, p. 129
- 34.JAYASREE, T.K., PRADEEP, P., THOMAS, S., MENON, R.P., Progr. Rubber Plast. Recycl. Technol., 19, 2003, p. 288
- 35.GHIOCA, P., BUZDUGAN, CINCU, C., SPURCACIU, B., IANCU, L., ZAHARIA, C., Mat. Plast., 42, 2005, p. 88
- 36.SALTMAN, W.M., The Stereo Rubers, Ed. J. Wiley and Sons, New York, 1987
- 37.NORDSIEK, K.H., Kaut. Gummi. Kunst., 38, 1985, p. 178
- 38.HATGIS, J.G., LIVIGNI, R.A., AGGARWAL, S.L., Dev. Rubber Technol., 4, p.1
- 39.HAMLEY, J.W., The Physics of Block Copolymers, Oxford University Press, New York, 1998
- 40.MIRCI, L., Elastomeri Termoplastici, Ed. ART-PRES, Timisoara, 2005
- 41.STRIECK, N., GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., J. Cryst., 30, 1997, p. 708
- 42.STRIECK, N., REIMERS, C., GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., J. Ppoym. Sci., 36, 1998, p. 1423
- 43.STRIECK, N., BUZDUGAN, E., GHIOCA, P., GEHRKE, R., Macromolecular Chemistry and Physics, 203, 2002, p. 636
- 44.KIMELIBLAT, V.I., Colloid. J., 64, 2002, p. 493
- 45.GONZALEZ, O., MUNOZ, M.E., SANTAMARIA, A., Rheol. Acta, 10, 2005, p. 397

Intrat în redacție: 26.04.2007









