

II 39.830

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI
SPORTULUI
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
FACULTATEA DE METALURGIE, ȘTIINȚA MATERIALELOR ȘI
MEDIU

Chim. Monica (MURĂRESCU) THIEL

**CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA DISPERSIEI
NANOTUBURILOR DE CARBON ÎN MATRICE
POLIMERICĂ PENTRU OBTINEREA DE NANOCOMPOZITE
MULTIFUNCȚIONALE**

- Rezumatul Tezei de Doctorat -

Conducător științific:

Prof. Univ. Dr. Chim. OLGA MITOȘERIU

- GALAȚI 2011 -

II 39. 830.

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008
Galați, România
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.105; 336-130.104
Fax: (+4) 0236 - 461.353
www.ugal.ro

27458/2-09.10V

Către

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de 16.09.2011
ora _____, în _____,
va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată : "CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA
DISPERSIEI NANOTUBURILOR DE CARBON ÎN MATRICE POLIMERICĂ PENTRU
OBTINEREA DE NANOCOMPOZITE MULTIFUNCȚIONALE", elaborată de domnul/doamna
THIEL MONICA(MURĂRESCU), în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de
doctorat - Știința și ingineria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Nicolae CĂNĂNĂU
Decan – Facultatea de Metalurgie și Știința Materialelor
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- 2. Conducător
de doctorat:** Prof.univ.dr.chim. Olga MITOSERIU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- 3. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Corneliu MUNTEANU
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- 4. Referent oficial:** Prof.univ.dr.chim. Ioana DEMETRESCU
Universitatea POLITEHNICA București
- 5. Referent oficial:** Prof.univ.dr.chim. Viorela MUȘAT
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la
susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului
lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați,
Fax - 0236 / 461353.

RECTOR,

Prof.dr.ing. Viorel MÎNZU

SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

266.582

CUPRINS

Cuvânt înainte	
Prefață	
1. Introducere în materiale nanocompozite	1
1.1. Generalități	1
1.2. Locul nanocompozitelor în categoria materialelor de tip compozit	2
2. Materiale nanocompozite polimer/carbon. Noțiuni fundamentale	6
2.1. Scurt istoric al evoluției nanoparticulelor de carbon	6
2.2. Clasificarea dimensională a nanoparticulelor de carbon	7
2.3. Structura nanoparticulelor de carbon	8
2.4. Nanotuburi de carbon. Tipuri. Proprietăți generale	10
2.5. Matrici polimerice. Tipuri	13
2.6. Noțiunea de interfață matrice polimerică - CNT	17
3. Metode de obținere a nanocompozitelor polimer/CNT	19
3.1. Concepte de obținere a nanocompozitelor polimer/CNT	19
3.2. Fabricarea nanocompozitelor și alinierea nanotuburilor. Nanotehnologii	21
4. Stadiul actual în dispersia și nanotehnologia nanocompozitelor polimer/CNT	28
4.1. Dispersia CNT-urilor în matrici polimerice	28
4.1.1. Metode fizice de dispersie a CNT-urilor în matrici polimerice	29
4.1.2. Metode chimice de dispersie a CNT-urilor în matrici polimerice	30
4.2. Chimia CNT-urilor. Metode de modificare a suprafeței CNT-urilor	34
4.2.1. Deschiderea legăturilor C-C din CNT-uri	34
4.2.2. Funcționalizarea CNT-urilor	35
4.3. Legătura interfacială CNT – matrice	38
4.4. Nanotehnologii și modele matematice în obținerea nanocompozitelor polimer/CNT	43
4.4.1. Tehnici noi de obținere a nanocompozitelor polimer/CNT	43
4.4.2. Modele matematice de predicție a proprietăților nanocompozitelor polimer/CNT	46
4.5. Perspective și multifuncționalitatea materialelor nanocompozite polimer/CNT	55
4.5.1. Proprietăți de transport a compozitelor CNF-polimer/CNT	55
4.5.2. Perspective	57
4.6. Concluzii	62
5. Materii prime, aparatura utilizată și tehnici de lucru	64
5.1. Materii prime și materiale utilizate	64
5.1.1. Matrice polimerică. Rășina poliesterică nesaturată	64
5.1.2. Nanotuburi de carbon	65
5.1.3. Matrice folosite pentru turnarea epruvetelor din materialul nanocompozit	67
5.1.4. Agent de dispersare a nanotuburilor de carbon în faza lichidă	67
5.2. Aparatura utilizată în cazul experimentului	68
5.2.1. Generator de ultrasunete BANDELIN HD3200	68
5.2.2. Aparat care generează un câmp magnetic oscilant	68
5.2.3. Reactor de degazare a masei polimerice	69
5.2.4. Centrifuga de separare a suspensiilor	70
5.3. Obținerea materialelor nanocompozite polimer/MWCNT	70
5.3.1. Considerații generale în alegerea metodei de lucru	70

5.3.2. Funcționalizarea oxidativă a MWCNT-urilor	73
5.3.3. Acoperirea nanotuburilor de carbon cu un strat molecular de oxid de fier (III)	75
5.4. Obținerea unui material nanocompozit polimer/MWCNT printr-o metodă nouă de dispersie	80
6. Studii și cercetări asupra materialului nanocompozit polimer/MWCNT	87
6.1. Analizarea MWCNT-urilor funcționalizate în raport cu MWCNT-pur	87
6.1.1. Analiza XRF a nanotuburilor de carbon pure și funcționalizate	87
6.1.2. Analiza XRD a nanotuburilor de carbon pure și funcționalizate	89
6.1.3. Analiza FTIR a nanotuburilor de carbon pure și funcționalizate	91
6.2. Analiza reologică a materialului nanocompozit precursor polimer/MWCNT	99
6.3. Analiza SEM a materialului nanocompozit polimer/MWCNT	109
6.4. Analiza tribologică a materialului nanocompozit polimer/MWCNT	119
6.5. Analiza calorimetrică a materialului nanocompozit polimer/MWCNT	142
6.6. Analiza proprietăților electrice a materialului nanocompozit polimer/MWCNT	151
6.6.1. Analiza conductivităților electrice ale nanocompozitului polimer/MWCNT	151
6.6.2. Analiza permitivităților electrice ale nanocompozitului polimer/MWCNT	162
6.6.3. Determinarea valorilor mărimilor caracteristice ale nanocompozitului polimer/MWCNT la testul de încovoiere în trei puncte	172
7. Concluzii finale și perspective	181
Bibliografie	183

PREFAȚĂ

Lucrarea de doctorat se încadrează în "Școala de Materiale Compozite" creată sub conducerea **Doamnei Prof.Univ.Dr.Chim. Olga Mitoseșiu** în cadrul Facultății de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu a Universității "Dunărea de Jos" din Galați, căreia îi mulțumesc încă o dată pe această cale pentru modul în care m-a îndrumat pe parcursul anilor în timpul programului de pregătire a tezei de doctorat cât mai ales pentru a finaliza rezultatele muncii mele.

Fabricarea unui material nanocompozit presupune o preproiectare care are în vedere în primul rând finalitatea unei nanotehnologii. Acest lucru nu poate fi demonstrat decât numai prin corelarea datelor rezultate din modelul matematic corespunzător nanotehnologiei elaborate cu datele rezultate din testele de punere în evidență a proprietăților fizico-chimice, pentru ca în acest fel să se valideze modelul. În acest spirit, am colaborat ca membru în echipă la proiectul IDEI 519/2008 cu **Domnul Prof.Dr. Ing. Gabriel Andrei**, în calitate de director de proiect, căruia îi aduc pe această cale multe mulțumiri pentru modul în care a știut să conducă și să valorifice eforturile întregii echipe pentru obținerea rezultatelor prevăzute în planul managerial al proiectului. Adresez pe această cale mulțumiri călduroase **Doamnei Prof. Dr.Ing. Lorena Deleanu** pentru colaborare în perfecționarea analizelor SEM și tribologice. Mulțumesc pe această cale **Domnului Conf.Dr.Fiz. Adrian Cîrciumaru** cu care am colaborat în cadrul proiectului pentru caracterizarea multifuncționalității sistemelor nanocompozite elaborate în cadrul tezei.

S-au realizat în cadrul proiectului numeroase colaborări cu specialiști din diverse domenii (Știința Materialelor, Inginerie Mecanică, Fizică Aplicată, Știința Mediului, Chimie) având ca rezultat analizarea materialelor nanocompozite din diverse puncte de vedere a comportamentului fizico-chimic.

Analizarea nanotuburilor de carbon modificate prin placare cu oxid de fier (III) s-a realizat cu sprijinul **Domnului Prof.Dr. Ing. Lucian Georgescu** în cadrul Laboratorului de Mediu acreditat RENAR "CREDENȚIAL" căruia-i mulțumesc pe această cale.

În cadrul Departamentului de Chimie, Fizică și Mediu al Facultății de Științe și Mediu a Universității "Dunărea de Jos" din Galați am colaborat la realizarea punerii la punct a tehnologiilor de dispersie și a analizei sistemelor precursor nanocompozitelor cu: **Domnul Prof.Dr.Chim. Ștefan Dima** pentru etapa de dispersie prin ultrasonare și respectiv **Domnul Conf.Dr.Chim. Gheorghe Zgherea** pentru punerea în evidență a stadiului de percolare prin analize reologice, **Doamnei Conf.Dr.Chim. Cătălina Iticescu** pentru recomandările și sprijinul competent ca urmare a experienței în domeniul materialelor compozite. Mulțumesc tuturor colegilor chimiști pentru sprijinul acordat și încrederea pe care mi-au insuflat-o pe perioada stagiului doctoral.

Am colaborat de asemenea cu **Domnul Prof.Dr.Chim. Aurel Pui** din cadrul Facultății de Chimie a Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" Iași în vederea caracterizării nanotuburilor de carbon funcționalizate după o tehnologie proprie, împreună punând în evidență transformările structurale și legăturile chimice nou create prin tehnici de analiză FTIR; pe această cale îi mulțumesc pentru modul în care împreună am evidențiat transformările fizico-chimice la nivelul suprafeței nanotuburilor de carbon.

Mulțumesc mamei mele pentru tot ceea ce a făcut în această perioadă, astfel încât familia mea să simtă mai ușor clipele în care nu am putut fi alături de cei dragi și care cu mult tact și blândețe m-a încurajat în perioada în care avut atât de mare nevoie de un cuvânt de alinare.

Mulțumesc întregii familii, copiilor mei pentru răbdarea de care au dat dovadă și care în serile de după zilele lungi de muncă m-au așteptat cu căldură, încărcându-mă cu puterea de a trece mai departe în realizarea acestei lucrări.

1. INTRODUCERE ÎN MATERIALE NANOCOMPOZITE

1.1. Generalități

Compozitele sunt materiale realizate din una sau mai multe componente construite astfel încât să prezinte un avantaj prin combinarea proprietăților oferite doar de componentele luate separat. Structura compozitelor convenționale prezintă o adevărată istorie în ceea ce privește dezvoltarea materialelor cu proprietăți utile și de cele mai multe ori unice. Un astfel de exemplu istoric este amestecul de argilă și paie folosit pentru construcția structurilor din chirpici. Argila are rolul de a asigura o matrice solidă cu volum mare, în timp ce paiele reprezintă ranfortul ce conferă rezistență sporită la fisurare. Un exemplu mai actual este reprezentat de compozitele cu fibre carbon folosite în structuri începând de la domeniul aerospațial până la rachete de tenis. Comercial fibrele de sticlă de asemenea sunt utilizate în realizarea structurilor ușoare cu rezistență mare, cum ar fi la corpurile de nave, conducte și recipienti industriali și casnici. Mai nou nanoparticulele sunt folosite în diverse sisteme compozite (nanocompozite) cu aplicații extrem de importante datorită versatilității lor.

1.2. Locul nanocompozitelor în clasa materialelor compozite

Termenul de material compozit se referă la un material care în principiu diferă de materialele care sunt omogene la scară microscopică. În mod obișnuit unii autori consideră drept materiale compozite aranjamente de fibre continue sau discontinue realizate dintr-un material existent, ranfortul, care este cufundat într-o matrice a cărei rezistență mecanică este mult mai scăzută. [5]

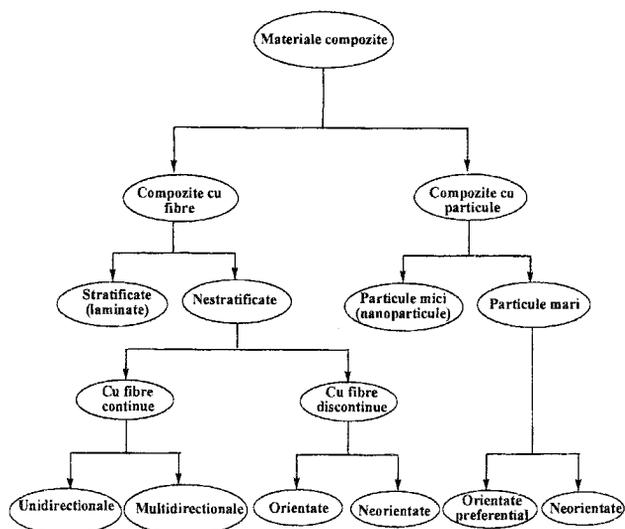


Fig.1.1. Clasificarea compozitelor în funcție de configurația materialului complementar și de modul de repartizare a acestuia în matrice. [9]

2. MATERIALE NANOCOMPOZITE POLIMER/CARBON. NOȚIUNI FUNDAMENTALE

2.1. Scurt istoric al evoluției nanoparticulelor de carbon

Nanotuburile de carbon formează pilonul central al nanotehnologiei care guvernează aplicațiile de tip nanoelectronicelor și nanomaterialelor. Combinația lor unică de modul la întindere și rezistențe foarte ridicate, proprietăți de transport a electronilor și a căldurii, precum și cuplajul puternic dintre proprietățile structurale și electronice combinate cu abilitatea de a le produce și a le procesa la scară mare le-a făcut atractive pentru o gamă diversificată de aplicații. Aplicațiile noi tehnologice ale fullerenelor și CNT-urilor continuă să se diversifice [16]. Aceste aplicații includ structuri ranforsate și țevi de căldură din material nanocompozit, emițători de electroni pentru tehnologiile de afișare [17], emițători de raze X pentru aplicații medicale [18], joncțiuni uni-dimensionale și nanofire pentru aplicații nano și micro-electronice [19], capuri de scanare ale probelor în metrologia nanoscalară [20].

2.2. Clasificarea dimensională a nanoparticulelor de carbon

Nanotuburile de carbon prezintă un diametru tipic cuprins în domeniul 1-50 nm și lungimi de ordinul micronilor (chiar cm în cazuri speciale). Ei pot fi formați din unul sau mai mulți cilindri grafitici concențrici. În contrast, fibrele carbon comerciale (obținute din PAN) sunt de regulă cu diametrul în domeniul 7-20 μm , în timp ce fibrele carbon obținute în camera de vapori (VGCF-uri) prezintă diametre intermediare de la câteva sute de nanometri până la ordinul milimetrilor. Variația diametrului materialelor grafitice fibroase este schematizată în Fig. 2.1.

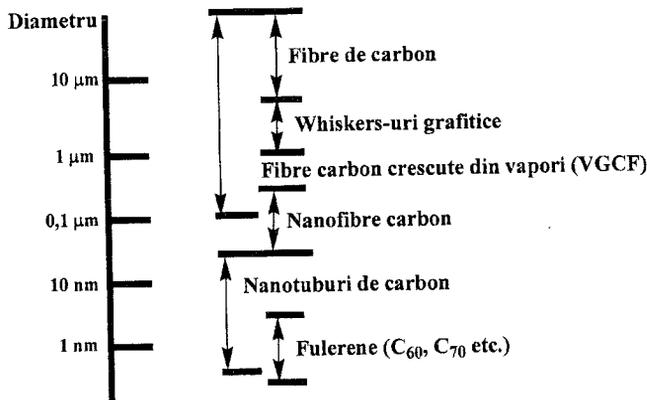


Fig.2.1 Comparație între diametrele diferitelor materiale pe bază de carbon fibros [28]

2.1. Nanotuburi de carbon. Tipuri. Proprietăți generale

Nanocompozitele polimerice au atras atenția datorită proprietăților lor unice introduse de nanofileri, care se referă în special la: negru de fum, silica, argile sau nanotuburi de carbon (CNT). Matricea polimerică se comportă ca mediu suport și îmbunătățirea proprietăților nanocompozitelor rezultă în general din natura acestor nanofileri. În comparație cu alți nanofileri, structurile unice ale CNT-urilor asigură posibile proprietăți, mecanice, electrice și termice, superioare. Există două tipuri de CNT-uri cu o perfecțiune structurală înaltă și anume

nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWCNT) și nanotuburile de carbon cu pereți multipli (MWCNT) (Fig.2.3.)

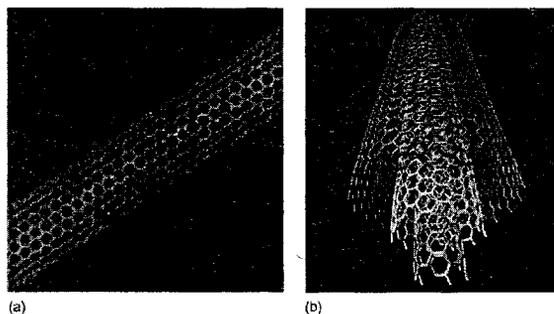


Fig.2.3. (a) Imaginea unui SWCNT [Copyright,Dr. Smalley Group,Rice University,2004]
 (b) Imaginea unui MWCNT [Copyright,Rochefort,Nano-CERCA,University of Montreal,Canada,2004]

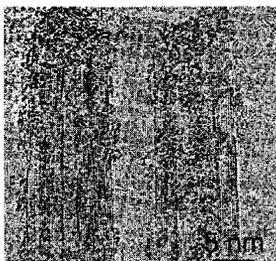


Fig.2.5. Imaginea structurală a MWCNT-urilor. [Courtesy of Physicsweb.org.]

2.2. Matrici polimerice. Tipuri.

Tab. 2. 2. Proprietăți ale rășinilor TD

Rășini	Densitate (Kg/dm ³)	Rezistență la tracțiune (MPa)	Modulul de elasticitate (GPa)	Rezistența la temperatură (°C)
Poliester	1,20	50 - 65	3	120
Vinilester	1,15	70 - 80	3,4-3,5	140
Fenolice	1,20	40 - 50	3	120 - 150
Epoxidice	1,1 - 1,4	50 - 90	3	150 - 200
Poliimidice	1,3 - 1,4	30 - 40	4	250 - 300
Poliuretanic	1,1 - 1,5	20 - 70	1	100 - 120

2.3. Noțiunea de interfață CNT – matrice polimerică.

Fabricarea nanocompozitelor reprezintă în mod clar o problemă ce ține de interfață (Fig.2.6.), deoarece formarea unui strat interfacial corespunzător, reprezentând elementul de legătură dintre CNT și restul materialului gazdă determină gradul de transfer al proprietăților CNT-urilor și implicit caracteristicile întregului material compozit.

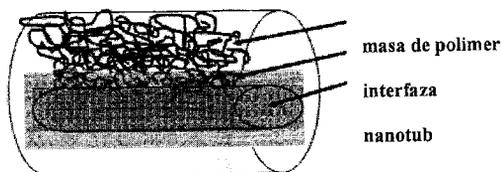


Fig.2.6. Secțiune transversală a materialului compozit nanotub / polimer indicând nanotuburile și lanțurile polimerice la interfață în masa polimerică [39]

3. METODE DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR POLIMER/CNT

3.1. Concepte de obținere a nanocompozitelor polimer/CNT

Considerând toate aspectele și problemele importante în ceea ce privește interacțiunile între CNT-uri, polimer și mai ales interfața, conceperea unei noi tehnologii de fabricare (nanotehnologie) trebuie să țină seama de următoarele etape determinante:

- Amestecarea mecanică a polimerului și a CNT-urilor ca și componente solide (bile și pulberi), urmată de topire cu efort de forfecare și procesul de extruziune.
- Adăugarea CNT-urilor în starea topită a polimerului urmată de procese de topire cu efort de forfecare, tipic pentru termoplaste sau adăugarea agenților de reticulare, tipic pentru termodure.
- Dizolvarea polimerului și adăugarea CNT-urilor
- Dizolvarea polimerului și adăugarea dispersiei de CNT-uri preparată cu un solvent al polimerului și / sau un solvent compatibil cu polimerul.
- Dizolvarea monomerului adăugând CNT-urile și inițiind procesul de polimerizare (polimerizare "in-situ").
- Dizolvarea monomerului, adăugând dispersia de CNT-uri preparată cu un solvent al monomerului și / sau solvent compatibil cu monomerul și inițierea polimerizării (polimerizare "in-situ").

3.2. Fabricarea nanocompozitelor și alinierea nanotuburilor. Nanotehnologii

Turnarea solventului și amestecarea topiturii sunt două metode de fabricație des întâlnite a nanocompozitelor pe bază de nanotuburi. Turnarea solventului implică prepararea unei suspensii de nanotuburi într-o soluție de polimer și apoi evaporarea solventului pentru obținerea nanocompozitului nanotub/polimer. S-a realizat turnarea unei suspensii de MWNT/polistiren (PS)/toluen după ce inițial a fost supusă ultrasonării într-un vas pentru a obține nanocompozite cu modul de elasticitate și tensiune la rupere ridicate. [62]

Nanotuburile pot fi aliniate de o forță magnetică (Fig.3.3.a) și de curgerea polimerului introdus prin întindere mecanică, turnare prin filare sau extruderea fibrei topite (Fig.3.3.b).

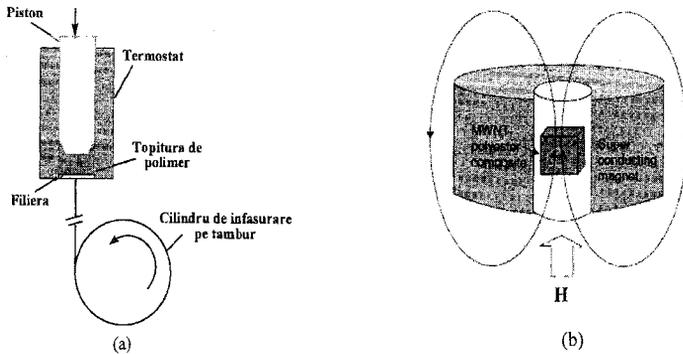


Fig.3.3. Schema alinierei nanotuburilor în polimer (a) prin extrudarea fibrei topite folosind curgerea extensională a polimerului; (b) în câmp magnetic.[73]

4. STADIUL ACTUAL ÎN DISPERSIA ȘI NANOTEHNOLOGIA NANOCOMPOZITELOR POLIMER/CNT

4.1. Dispersia CNT-urilor în matrici polimerice

Nanotehnologiile, prin definiție impun o fază care să prezinte dimensiuni nanometrice, de regulă această fază fiind ranfortul, deoarece el preia eforturile externe prin intermediul matricii.

Matricea este o fază omogenă la scară nanometrică, astfel încât combinarea celor două faze matrice-ranfort prin intermediul interfeței presupune aranjarea cât mai uniformă a ranfortului în matrice. Aranjamentul se poate realiza numai prin evitarea aglomeratelor fazei ranfort, care are această tendință în mod firesc datorită interacțiilor nanoparticulelor de ranfort.



Fig.4.1. Imagini TEM: a. dispersie separată și omogenă de CNT-uri; b. agregate de CNT-uri [125]

Ranfortul având aceeași compoziție și structură, determină apariția atât a unor forțe de atracție, de obicei de tip Van der Waals și nu numai, cât și a efectului nanometric produs de particulele de această dimensiune.[144], [150], [157]

CNT-urile pot fi considerate ca având aspectul unor fibre de dimensiuni nano, flexibile, lungi, care se pot incurca foarte ușor. Procesul de formare a CNT-urilor are efect asupra modului lor de prezentare sub formă de aglomerate, impunându-se astfel un proces de separare. [145-149] Procesarea acestor "țesături" în compozitele cu CNT-uri ridică următoarea problemă: cum se poate realiza o desfacere a aglomeratelor CNT-urilor și o dispersare a lor cât mai omogenă în polimer (Fig.4.1.a). O amestecare directă a CNT-urilor în polimer va determina obținerea agregatelor din aceste CNT-uri, de diferite mărimi și distribuție neuniformă, după cum se vede din Fig.4.1.b.

Mulți cercetători [126] și-au focalizat atenția asupra îmbunătățirii calității dispersiei. Dispersia poate fi îmbunătățită pe două căi principale: fizice și chimice. Fiecare cale se poate realiza prin mai multe metode, după cum se și vede din Fig.4.2.

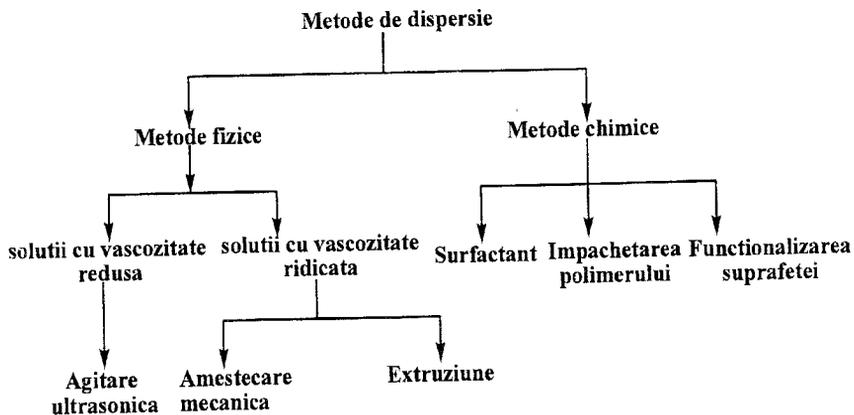


Fig.4.2. Clasificarea metodelor de dispersare a nanotuburilor de carbon în polimeri

4.1.1. Metode fizice de dispersie a CNT-urilor în matrici polimerice

Abordările fizice sunt simple și la obiect, referindu-se la o amestecare directă a nanotuburilor cu ajutorul unei energii mecanice. Pentru a amesteca CNT-urile cu fluidele vâscoase, în special topituri termoplaste ca: polietilena (PE) și polistirenul (PS), sunt necesare forțe de forfecare foarte mari pentru a desface agregatele de CNT-uri și a îmbunătăți implicit calitatea dispersiei. [151-156]

Amestecarea mecanică sau magnetică poate fi folosită, de asemenea, pentru a genera un curent de forfecare în vederea dispersării CNT-urilor pentru soluții de vâscozitate joasă, de obicei matricele termodeure și termoplaste ce conțin solvenți. În cazul fluidelor cu vâscozitate redusă, o metodă eficientă de dispersare este agitarea ultrasonică. A fost demonstrat faptul că agitarea ultrasonică a îmbunătățit dispersia CNT-urilor prin micșorarea agregatelor formate de acestea, contribuind în unele cazuri la separarea lor unele de altele.[132]

Foarte puțini cercetători au reușit să obțină o suspensie de CNT-uri dispersate doar printr-o agitarea ultrasonică. De obicei, această etapă de ultrasonare este un pas deosebit de important care este combinat cu alte metode de dispersare a CNT-urilor în topiturile și soluțiile de polimeri. [172]

4.1.2 Metode chimice de dispersie a CNT-urilor în matrici polimerice

Precum suprafața CNT-urilor este hidrofobă și inertă față de mulți polimeri, metodele fizice nu sunt de obicei suficiente sau eficiente. Un interes deosebit este captat de modificarea chimică și funcționalizarea suprafeței CNT-urilor, o metodă care s-a dovedit a fi foarte eficientă pentru dispersarea CNT-urilor în polimeri și medii apoase.

Această metodă este deosebit de importantă pentru aplicațiile CNT-urilor din domeniul biologiei, discutat pe larg de o serie de cercetători.[126] Așadar, au fost puse la punct foarte multe metode de modificare chimică în ultimul timp.

Aceste metode pot fi grupate în trei categorii: **acțiunea surfactantului, împachetarea polimerului și funcționalizarea suprafeței**. De remarcat este faptul, că nu există o delimitare clară între aceste trei categorii.

4.5. Perspective și multifuncționalitate ale materialelor nanocompozite polimer/CNT

4.5.1. Proprietățile de transport a compozitelor CNF-polimer/CNT

În afară de utilizarea ca ranfort mecanic, constituenții prezintă un interes deosebit din punctul de vedere al nanocompozitelor funcționale pe care le formează cu scopul exploatarei proprietăților lor fizice unice, cum ar fi conductivitatea termică și electrică deosebit de ridicată.[185]

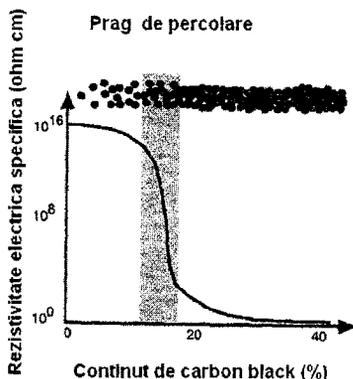


Fig.4.18. Reprezentarea schematică a variației rezistivității electrice într-un compozit polimeric funcțional ce conține carbon black la creșterea concentrației de filer.[256]

De exemplu, compozitele polimerice conductive electric sunt folosite pentru aplicațiile ce cuprind împachetări antistatice, ca de altfel și în componenții specializați din sectorul electronicilor, automobilelor și domeniul aerospațial. Încorporarea particulelor conductive de filer într-un polimer izolat conduce la conductivități mari ce depășesc limita antistatică de 10^{-6} S/m. Filerii obișnuiți conductori sunt particulele metalice și grafitice de orice formă (sferică, în formă de disc sau fibră) și mărime. Oricum, încorporarea CNT-urilor permite apariția unei limite joase de percolare, un aspect al suprafeței de înaltă calitate, o rețea robustă și bune proprietăți mecanice – combinație care nu se poate obține cu orice alt tip de filer.

Folosirea CNT-urilor în matrici termoplaste reprezintă o ultimă inovație aplicată frecvent în domeniul electronic și al automobilelor.

În general, conductivitatea electrică a compozitului cu macroparticule prezintă o creștere neliniară odată cu concentrația de filer, trecând printr-o limită de percolare (Fig.4.17). La concentrații mai mici ale filerului, particulele conductive sunt separate una de cealaltă și proprietățile electrice ale compozitului sunt dominate de proprietățile matricei. Odată cu creșterea concentrației de filer are loc procesul de formare al clusterilor. La limita de percolare, ϕ_c , acești clusteri formează o rețea tridimensională conectată prin întreaga matrice, efectul principal fiind concretizat într-o creștere a conductivității electrice. Aproape de limita de percolare, conductivitatea electrică urmează o lege de putere de forma:

$$\sigma_0 \propto (\phi_v - \phi_c)^t \quad \phi_v > \phi_c$$

unde ϕ_v este fracția de volum a filerului. Exponentul t din această ecuație s-a găsit a fi în mod surprinzător uniform pentru sisteme de aceeași dimensiuni. Pentru sistemele percolate tridimensionale t variază între 1,6 și 2 în urma simulărilor. Limita de percolare este redusă prin creșterea aspectului imaginii, dar maximul conductivității este limitat de rezistența de contact dintre particulele învecinate. Un exemplu de percolare se observă în cadrul proprietăților reologice, în punctul în care particulele de filer încep să interacționeze. În multe cazuri, percolarea electrică a compozitelor voluminoase corespunde limitei reologice. Similar, limita percolării electrice a filmelor termoplaste subțiri MWCNT depinde de asemenea de tipul nanotubului și de tratamentul de suprafață. S-au găsit valorile limite de 5% pentru MWCNT-uri oxidate catalitic în PVA, 0,06% și 0,5% pentru MWCNT (obținute prin descărcarea în arc) în PVA și respectiv PMMA.

Percolarea electrică se poate obține printr-o reducere semnificativă a fracției de volum a nanotuburilor prin exploatarea conceptului percolării duble prin formarea unei morfologii co-continue în amestecuri de polimeri cu conținut de nanotuburi. Acest concept al dublei percolări a fost introdus, explicând în acest fel percolarea carbonului amorf (carbon black) în faza continuă de amestec de polimeri. Un proces similar a fost demonstrat în cazul nanofibrelor în amestec de PE/PMMA.

Ca și în cazul sistemelor termodore, conductivitatea termică a compozitelor termoplaste cu nanofibre nu prezintă o tranziție a percolării, chiar la fracții de volum mai mari ale filerului. A fost observată o creștere liniară a conductivității termice, deși amplitudinea depinde de alinierea filerului, în perfect acord cu datele referitoare la compozitele cu fibre carbon scurte. Creșterea performanței totale pentru nanofibre a fost similară cu cea observată la fibrele de carbon scurte într-un sistem similar.

4.6. Concluzii

Din studierea critica a bogatului material bibliografic se pot reliefa cu foarte mare ușurință trei provocări, domenii mari de cercetare, ce survin în procesul de fabricare al compozitelor CNT/polimer, și anume: dispersia, legătura interfacială și orientarea nanotuburilor. O bună dispersie a CNT-urilor, o forță de legătură interfacială puternică între CNT-uri și matricea polimerică și obținerea unei orientări dorite a CNT-urilor sunt factori cruciali în obținerea compozitelor polimerice funcționale pe bază de CNT-uri.

Abordările fizice și chimice de dispersare au constituit obiectul de studiu al multor cercetători. Pentru temperaturi ridicate și matrici polimerice termoplaste foarte vâscoase, cum ar fi polistirenul, s-au obținut dispersii de CNT-uri omogene și separate cu ajutorul unor viteze de forfecare mari, experimentate în extrudere. Pentru polimerii termoduri cu vâscozitate moderată, cum ar fi epoxi, nu există metode standard de exfoliere și dispersare a CNT-urilor în matrice. Combinații între ultrasonarea soluției și tratamentele chimice aplicate CNT-urilor au dus la obținerea unor bune dispersii ale CNT-urilor până la un anumit grad. În orice caz, nu există nici o metodă tehnologică care să poată dimensiona acest proces pentru

producția în masă. Modificarea chimică a suprafeței CNT-urilor este deosebit de importantă pentru dispersarea și formarea legăturilor puternice cu matricea de susținere.

Marea majoritate a metodelor folosesc o măsurare calitativă pentru caracterizarea stării de dispersie a CNT-urilor și nu există metode cantitative de măsurare a calității dispersiei lor. Metodele generale de caracterizare a dispersiei CNT-urilor folosesc în principal analizele SEM și TEM.

Legătura interfacială dintre CNT-uri și matricea polimerică este destul de dificil de determinat datorită lipsei metodelor standardizate. Cercetătorii au folosit microscopia de forță atomică (AFM) pentru a măsura forța necesară separării unui nanotub cufundat într-o matrice polimerică. S-a găsit, de asemenea, că proprietățile polimerului în imediata vecinătate a nanotubului sunt superioare în comparație cu proprietățile masei polimerului. Tratatamentul de suprafață este calea ce a fost urmată pentru a se obține o îmbunătățire a legăturii dintre CNT-uri și matricea înconjurătoare. O variantă promițătoare pare a fi grefarea grupărilor organice sau a moleculelor polimerice pe suprafața CNT-urilor și pe capetele acestora, grupări care să fie compatibile cu masa matricei polimerice. Legătura moleculară covalentă creează legătura interfacială cea mai puternică și transferul efectiv de sarcină cel mai bun. Oricum, în timpul tratamentului chimic, posibilele deteriorări ale suprafeței CNT-urilor pot avea un efect advers asupra tăriei legăturii.

Nanotuburile pot fi aliniat, pe de o parte, folosind drept metodă alungirea și forfecarea din timpul curgerii. Pentru matrici polimerice termoplaste de vâscozitate foarte mare, conținând CNT-uri, alinierea poate fi obținută folosind un extruder, rezultând așadar o aliniere a mării majorități a nanotuburilor pe direcția de alungire sau forfecare. Există și alte metode practicate pe o scară mai mică, cum ar fi folosirea unui câmp electric sau magnetic, care poate conduce la atingerea obiectivului de aliniament preferențial. Proprietățile polimerilor ranforșați cu CNT-uri depind de orientarea CNT-urilor, ca o completare a dispersiei, de aspectul imaginii și de legătura interfacială. Astfel, în funcție de proprietățile dorite se poate alege o anumită tehnologie de orientare a CNT-urilor.

Se anticipează că viitoarele cercetări se vor focaliza din ce în ce mai mult pe domeniul nanoscalar și ingineria sa, în care nanoparticule, cum ar fi nanoorganiile și nanotuburile vor juca un rol determinant. Nanotuburile au dezvoltat proprietăți unice generale dar suprafața acestora nu este una ideală pentru aplicațiile dorite. Provocarea o constituie posibilitatea de îmbunătățire a suprafeței nanotuburilor prin creșterea compatibilizării cu materialul gazdă, dar fără o degradare a proprietăților sale generale. O altă idee ar fi posibilitatea introducerii unui strat atomic sau molecular care să acopere suprafața nanotubului conferindu-i astfel proprietăți de suprafață net superioare.

Scopul ar fi acela de a extinde producerea acestor materiale la scară mai mare și cu costuri diminuate, precum și lărgirea domeniului matricelor polimerice capabile de a participa la întregul lanț tehnologic.

Aceste provocări trebuie să constituie obiectivul cercetărilor viitoare în ideea că nanotuburile își vor găsi utilizarea în diverse aplicații.

5. MATERII PRIME, APARATURA UTILIZATĂ ȘI TEHNICI DE LUCRU

5.1. Materii prime și materiale utilizate

5.1.1. Matrice polimerică. Rășina poliestică nesaturată

Matricea polimerică AROPOL™ M105 TA ASHLAND OLANDA – ROTTERDAM, care are rolul de a menține forma ranfortului în timpul transmiterii efortului extern către acesta, este o rășină poliestică nesaturată ortoftalică cu un conținut de cca. 40% în stiren.

Trecerea de la stadiul lichid la cel solid se face prin reacție chimică catalizată de un sistem :

- catalizator precursor format de un cuplu redox Co(II)/Co(III);
- catalizator inițiator, peroxidul de metil- etil- cetona (P-MEK).

S-a utilizat această rășină drept matrice pentru obținerea unui material nanocompozit polimer/MWCNT datorită utilizării ei în numeroase domenii, datorită tehnologiei relativ simple de punere în lucru și nu în ultimul rând a faptului că prin similitudine, concluziile cu privire la modul în care MWCNT-urile influențează proprietățile fizico-chimice se pot extinde și la alte tipuri de rășini.

5.1.2. Nanotuburi de carbon

Nanotuburile de carbon utilizate în cadrul experimentărilor sunt din categoria nanotuburilor cu pereți multipli MWCNT de la firma Cheaptubes Inc. USA .

Caracteristicile nanotuburilor de carbon MWCNT utilizate sunt urmatoarele:

- Diametru exterior: 8-15 nm;
- Lungime: 10 – 50 μm;
- Puritate: > 95%

Alegerea acestui tip de nanotuburi de carbon se datorează numeroaselor aplicații pe care le au, fiind și în strânsă legătură cu prețul scăzut al acestora comparativ cu nanotuburile cu pereți simpli sau dubli.

De asemenea în cursul proceselor chimice de funcționalizare nu sunt afectate major proprietățile lor mecanice prin distrugerea oxidativă a pereților și capsulelor terminale.[262], [260]

În cazul MWCNT-urilor, chiar dacă acest lucru se întâmplă pereții nanotuburilor interioare rămân intacti, efortul fiind preluat de către aceștia. În același timp se conservă și proprietățile termice și electrice ca urmare a aceleiași fapt de menținere a integrității nanotuburilor concentrice interioare.

5.1.3. Matrice folosite pentru turnarea epruvetelor din materialul nanocompozit

Calitatea epruvetelor este în strânsă legătură cu modul în care se proiectează matricele de turnare și materialele folosite la confecționarea lor. Aceste matrice sunt realizate din cauciuc de preferință siliconic cu o grosime de 4 mm.

5.1.4. Agent de dispersare al nanotuburilor de carbon în fază lichidă

Drept agent de dispersare a nanotuburilor de carbon în fază lichidă s-a utilizat o substanță tensioactivă, dodecil sulfonatul de sodiu (SDS) de la firma Sigma - Aldrich (Lot129K0187).

5.2. Aparatura utilizată în cadrul experimentului

5.2.1. Generator de ultrasunete: BANDELIN HD 3200

5.2.2. Aparat care generează un câmp magnetic vibrant: IKA^R Reo basic

5.2.3. Reactor de degazare a masei polimerice

5.2.4. Centrifuga de separare a suspensiilor

5.3. Obținerea materialelor nanocompozite polimer/MWCNT

5.3.1. Considerații generale în alegerea metodei de lucru

În vederea realizării unor nanocompozite polimer/MWCNT trebuie să ținem cont de proprietățile fizico-chimice ale celor două faze constituate, matricea plus ranfortul și realizarea unei interfețe matrice/ranfort cât mai bună.[260], [261] Acest lucru se realizează acționând asupra celor două faze în sensul compatibilizării lor.

Compatibilizarea are la rândul ei două aspecte majore: compatibilizarea fizică și compatibilizarea chimică. De regulă acestea nu pot fi tratate separat, ele fiind interdependente

deoarece sunt caracterizate de forțele și legăturile posibil a se realiza între moleculele care formează ranfortul și moleculele care constituie matricea în sine. [263], [264], [265]

Studii recente arată că se poate realiza o bună dispersie a nanotuburilor de carbon utilizând diverse strategii, care se împart în metode fizice și chimice.

Metodele fizice presupun o amestecare directă a nanotuburilor cu ajutorul unei forțe mecanice.

Metodele chimice se realizează prin acțiunea surfactanților, funcționalizarea și modificarea suprafeței nanotuburilor de carbon, împachetarea acestora cu polimer. Acest studiu al literaturii în domeniul materialelor nanocompozite ne-a permis îmbunătățirea dispersiei nanotuburilor de carbon într-o matrice polimerică, la fiecare etapă tehnologică de prelucrare a precursorului materialului final nanocompozit.

Scopul a fost acela al realizării unui optim al raportului entropie/entalpie care să asigure în final o dispersie eficientă a materialului ranforsant în matricea polimerică. În acest sens am imaginat un model în două faze I și II. Acest model are în vedere atât modificarea structurală a ranfortului (nanotuburile de carbon) în vederea unei mai bune compatibilizări cu matricea polimerică (faza I) cât și eficientizarea procesului tehnologic de dispersie a ranfortului în matricea polimerică folosindu-se toate posibilitățile din lanțul tehnologic pentru a se realiza și menține un sistem cât mai bine dispersat (faza II). [269], [270], [272], [279], [280]

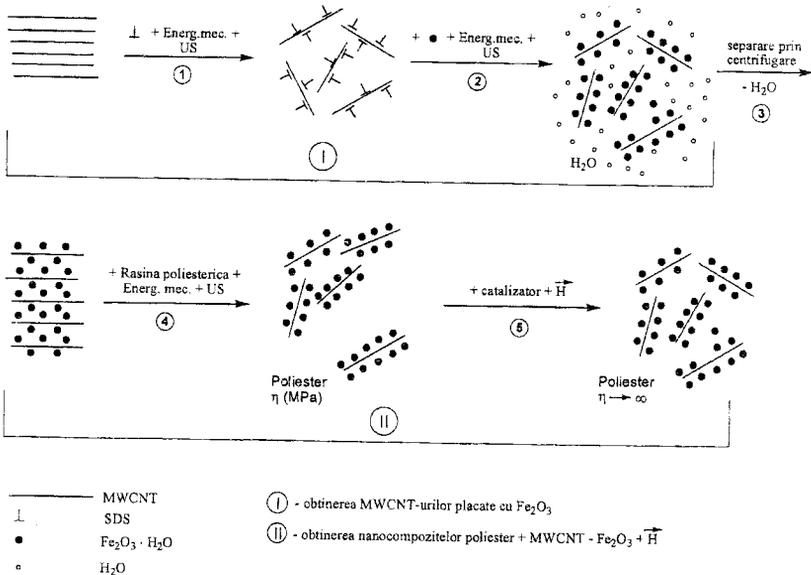


Fig.5.9. Reprezentarea schematică a modelului de dispersie a MWCNT acoperite cu oxid de fier (III) într-o matrice poliesterică nesaturată. [281]

În acest sens s-a lucrat pentru formarea pe suprafața nanotuburilor de carbon a unui strat subțire de oxid de fier (III), ideal a unui strat monomolecular, care să aibă efect de pană în ceea ce privește desfacerea aglomeratelor de nanotuburi de carbon. Acesta reprezintă în esență procesul chimic principal în strategia de dispersie a nanotuburilor de carbon. [277]

5.3.2. Funcționalizarea oxidativă a MWCNT-urilor

S-a realizat o metodă de tratare a nanotuburilor de carbon în vederea compatibilizării acestora cu matricea polimerică, în scopul obținerii unei dispersii eficiente.

Metoda constă în aceea că asigură dispersia nanotuburilor de carbon prin procese chimice de funcționalizare a suprafeței acestora prin atac oxidativ controlat, urmat de o cuplare a unor grupări chimice compatibile cu matricea polimerică. De asemenea se folosește și metoda acoperirii cu particule în strat molecular prin cristalizare din soluție saturată.

O primă metodă constă în funcționalizarea nanotuburilor de carbon realizată cu un amestec de $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ raport volumic (HNO_3 65% și H_2SO_4 98%) timp de 24 de ore la temperatura de 295K.[266]

O a doua metodă constă în funcționalizarea nanotuburilor de carbon realizată cu un amestec de $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1:4$ (H_2O_2 30% și NH_3 25%) timp de 48 de ore la temperatura de 295K.

5.3.3. Acoperirea nanotuburilor de carbon cu un strat molecular de oxid de fier (III)

Metoda aplicării unui strat molecular de oxid de fier (III) asigură păstrarea proprietăților inițiale ale nanotuburilor de carbon și are ca scop imediat, realizarea unei mai bune dispersii într-o matrice polimerică cu scopul obținerii unui material nanocompozit hibrid multifuncțional.

5.4. Obținerea unui material nanocompozit polimer/MWCNT printr-o nouă metodă de dispersie

Dispersia nanotuburilor de carbon după cum este bine cunoscut trebuie să realizeze învingerea forțelor atractive dintre nanotuburi. Acest lucru se poate realiza prin introducerea unor substanțe la nivelul suprafeței nanotuburilor cu efect de pană sau funcționalizarea care să creeze premisele unor legături puternice cu matricea polimerică.

Cele două căi au fost urmate în tehnologia de obținere a materialului nanocompozit și de asemenea a fost exploatată și ideea realizării unui optim al raportului entalpie/entropie al sistemului precursor al materialului nanocompozit.

S-a propus și realizat o nouă etapă prin care sistemul poate recepta energie din exterior prin interacțiunea unui câmp magnetic oscilant cu nanotuburile de carbon acoperite cu oxid de fier (III).

6. STUDII ȘI CERCETĂRI ASUPRA MATERIALULUI NANOCOMPOZIT POLIMER/MWCNT

Cercetările întreprinse atât asupra materiilor prime modificate și nemodificate în sensul funcționalizării sau al acoperirii MWCNT-urilor au fost direcționate în scopul evidențierii modificărilor structurale și funcționale ale acestora.

De asemenea, sistemele precursorale nanocompozitului polimer/MWCNT au fost analizate sub aspectul variației unor proprietăți în cazul soluțiilor de polimer, urmărindu-se variația unor proprietăți reologice, în speță a vâscozității lor. S-a urmărit în acest caz stabilirea unor concentrații optime a MWCNT-urilor în matricea polimerică.

Conform teoriei percolării, efectul nanometric al nanoparticulelor disperse conduce la o creștere evidentă a principalelor caracteristici fizico-chimice atât a materialului nanopolimeric precursor cât și a materialului nanocompozit polimer/MWCNT.

În ceea ce privește caracterizarea nanocompozitului polimer/MWCNT, s-a realizat o multitudine de analize fizico-chimice și teste mecanice, urmărindu-se cu precădere eficiența noii metode de dispersie care folosește în partea finală a procesului tehnologic un câmp

magnetic oscilant, care să contribuie la realizarea unui raport optim entropie/entalpie a sistemului precursor a materialului nanocompozit polimer/MWCNT.

6.1. Analizarea MWCNT-urilor funcționalizate în raport cu MWCNT pur

6.1.1. Analiza XRF a nanotuburilor de carbon pure și funcționalizate

Pentru a evidenția transformările elementare la nivel de MWCNT în procesul de funcționalizare și acoperire a MWCNT-urilor cu oxid de fier(III) s-a realizat o analiză elementară prin metoda de fluorescență cu raze X folosind analizorul XRF NITON XLt 793 Thermo Fischer Scientific USA.

S-a determinat în cazul probelor acoperite cu strat molecular de oxid de fier (III) o concentrație a fierului de 5,52 %. Acesta reprezintă un strat de oxid de fier (III) suficient pentru a genera efectul de până în dispersia nanotuburilor de carbon în matricea polimerică folosind o energie mecanică corespunzătoare iar în structura materialului compozit proprietăți magnetice care sunt utile atât în etapa de elaborare (dispersia în câmp magnetic oscilant) cât și ulterior în ceea ce privește proprietățile generale ale materialului compozit.[272], [274]

6.1.2. Analiza XRD a nanotuburilor de carbon pure și funcționalizate

Au fost analizate nanotuburile de carbon initiale, funcționalizate cât și cele acoperite cu oxid de fier (III) în scopul evidențierii modificărilor structurale apărute în timpul etapelor de funcționalizare ale acestora (Fig.6.3.).

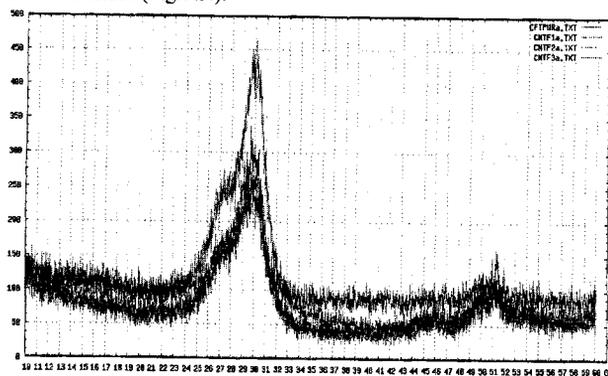


Fig. 6.3. Analiza XRD a MWCNT-urilor funcționalizate comparativ cu MWCNT pur

Analiza difractogramelor de raze X în mod comparativ pune în evidență următoarele aspecte:

- În cazul MWCNT pur, d este ușor mărită la 3,46 Å față de literatura în care apare valoarea 3,38 Å. Această creștere cu 0,08 Å este datorată structurii ușor deformate a MWCNT-urilor și în mod normal se repetă la toate celelalte trei probe funcționalizate (MWCNT-F1, MWCNT-F2, MWCNT-F3).
- Procesul oxidativ în mediu puternic acid ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) reorganizează mai bine rețeaua cristalină a carbonului, fapt constatat de creșterea CPS. În plus, apare și un „umăr” pregnant la $d = 3,765$ Å față de 3,46 Å existent la MWCNT pur.
- Procesul oxidativ în mediu amoniacal ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$) nu realizează schimbări importante structural față de structura MWCNT pur.

- Procesul de acoperire cu oxid de fier (III) a nanotuburilor de carbon, produce cele mai importante modificări comparativ cu celelate două procese anterioare oxidative. Modificările prezentate sunt în strânsă legătură cu procesul de ecranare a structurii carbonice inițiale prin „depunerea” oxidului de fier (III); prezența sa este relevantă de apariția picului (112) caracteristică oxidului de fier (III) în zona 2θ cuprinsă între 38° și 39°.
- Procesul de acoperire cu oxid de fier (III) a nanotuburilor de carbon contribuie la creșterea concentrației de dislocații și defecte punctiforme în rețeaua cristalină a carbonului, conducând la o creștere cvasiconstantă a plafonului CPS pe întregul domeniu 2θ studiat.
- Faptul că linia carbonului este mai mică dar mai largă la nanotuburile acoperite cu oxid de fier (III) denotă faptul că procesul tehnologic duce la micșorarea (scurtarea) MWCNT-urilor prin ultrasonare, lucru care concordă cu datele din literatura de specialitate.

6.1.3. Analiza FTIR a nanotuburilor de carbon pure și funcționalizate

Analiza FTIR a diverselor moduri de funcționalizare a nanotuburilor de carbon cu pereți multipli s-a realizat cu ajutorul spectrofotometrului de transmisie IR, JASCO 660 Plus, produs al firmei Jasco Analytical Instruments USA.

S-au realizat spectre individuale pentru evidențierea legăturilor specifice fiecărui sistem. De asemenea s-au realizat teste comparative pentru a se pune în evidență modificările structurale survenite ca urmare a procedurilor aplicate. [272], [278], [279]

Analizând în mod comparativ (Fig.6.11., Fig.6.13., Fig.6.14., Fig.6.15.) spectrul de absorbție IR al nanotuburilor de carbon nemodificate, cu spectrul de absorbție IR al nanotuburilor de carbon acoperite cu oxid de fier (III) se observă următoarele modificări :

- banda de la 1209 cm^{-1} în MWCNT-pur este mult diminuată în MWCNT-F₃ și de asemenea apar două noi picuri la 1159 cm^{-1} și 1119 cm^{-1} care se explică prin formarea unor noi legături C-O la nivelul nanotuburilor de carbon cu oxigenul oxidului de fier(III) depus chimic pe suprafața acestuia.
- de asemenea apar la MWCNT-F₃ benzile 598 cm^{-1} , 625 cm^{-1} și 685 cm^{-1} care pot proveni de la banda 609 cm^{-1} care dispare sau este deplasată.
- apar două benzi intense la 500 cm^{-1} și 460 cm^{-1} care ar putea fi atribuite prezenței oxidului de fier (III) legat chimic de nanotuburile de carbon.
- în MWCNT-F₃ față de MWCNT-pur se observă o intensificare a benzilor de la 1539 cm^{-1} și 1514 cm^{-1} .
- la ambele tipuri de nanotuburi de carbon apare banda caracteristică apei la 3440 cm^{-1} .
- în cazul MWCNT-F₃ se observă apariția unei benzi în jurul valorii de 1700 cm^{-1} care ar putea fi atribuită unei legături C-O.

În concluzie, analiza FTIR pune în evidență :

- transformările structurale la nivelul nanotuburilor de carbon funcționalizate: în mediu acid (MWCNT-F1) și în mediu amoniacal (MWCNT-F2) și în mod special la nanotuburile de carbon acoperite cu un strat de oxid de fier(III) (MWCNT-F3);
- prin analiză comparativă a diagramelor de absorbție IR pentru sistemele: SDS, oxid de fier(III), MWCNTpur, MWCNT-F1, MWCNT-F2, MWCNT-F3, formarea unor grupări funcționale la atomii de carbon de pe nanotuburile de suprafață, atacați în medii oxidante în mod controlat sau prin procesul de placare cu oxid de fier(III);

- prin analiză comparativă a spectrelor de absorbție IR a MWCNT-F3 cu spectrele de absorbție IR a amestecului mecanic de MWCNT și oxid de fier(III), modul în care se leagă oxidul de fier(III) la suprafața nanotuburilor de carbon.

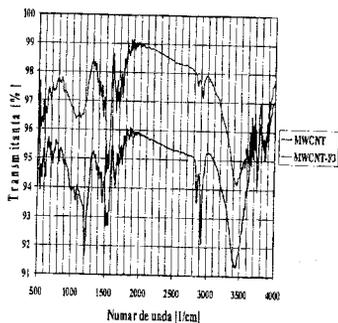


Fig.6.11. Spectrul FTIR comparativ al MWCNT pur cu MWCNT-F3

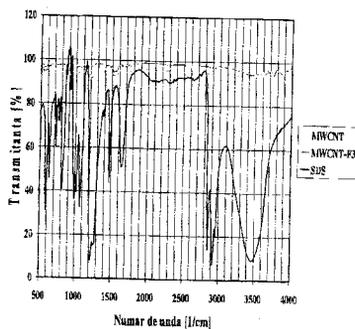


Fig.6.13. Spectrul FTIR comparativ al MWCNT - MWCNT-F3 - SDS

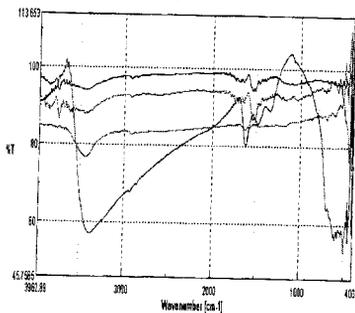


Fig.6.14. Spectrul FTIR comparativ al sistemelor implicate, amestecate mecanic și a MWCNT-urilor acoperite cu oxid de fier (III)

roșu: Fe_2O_3 ; verde: MWCNT; albastru: MWCNT -F3; bleu: MWCNT + Fe_2O_3

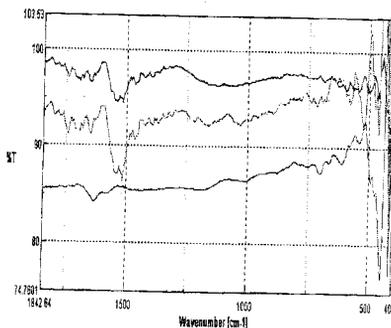


Fig.6.15. Spectrul FTIR comparativ al MWCNT-urilor acoperite chimic cu oxid de fier (III) și a sistemelor componente(in domeniul 400-2000 cm^{-1})

roșu: MWCNT + Fe_2O_3 ; verde: MWCNT
albastru: MWCNT - F3

6.2. Analiza reologică a materialului nanocompozit precursor polimer/MWCNT

În scopul determinării concentrației optime a MWCNT-urilor funcționalizate (MWCNT-F1 și MWCNT-F2) și modificate prin acoperire cu oxid de fier (III) adică probele codificate MWCNT-F3, a fost studiat comportamentul reologic al acestora la diverse concentrații (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 %) în matricea polimerică.[274], [278], [279], utilizând aparatul Rheotest 2 Germany.

Exprimarea valorii vâscozității se realizează prin intermediul coeficientului de frecare a măsurat de aparat în timpul desfășurării experimentului. Aceasta variație de vâscozitate este dată de relația (6.1).

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{polimer/MWCNT} - \eta_{polimer}}{\eta_{polimer}} \quad (6.1)$$

Deoarece η este direct proportional cu α și o constantă de aparat, $\Delta\eta$ se calculează cu relația 6.2.

$$\Delta\eta = \frac{\alpha_{polimer/MWCNT} - \alpha_{polimer}}{\alpha_{polimer}} \quad (6.2)$$

Analizând reproductibilitatea datelor experimentale pentru diversele viteze de lucru ale aparatului (0,5-30 rpm), s-a determinat un optim de viteză. Datorită reproductibilității mai bune în urma a trei citiri la interval de 60 de secunde pentru viteza de 5,0 rpm, s-a ales această viteză pentru a realiza compararea parametrilor reologici pentru diversele sisteme precursorale ale nanocompozitului polimer/MWCNT.

Deci luând ca bază de discuție în mod firesc rășina inițială (matricea polimerică) se pot trage anumite concluzii interesante sub aspectul influenței atât a procesului de ultrasonare dar mai ales al influenței ranfortului. La viteza de 5,0 rpm s-a determinat o scădere cu 19% a vâscozității rășinii ultrasonate față de rășina inițială, cauza fiind segmentarea lanțurilor polimerice ale rășinii inițiale prin ultrasonare ceea ce conduce implicit la o scădere a masei moleculare și prin urmare o scădere a vâscozității.

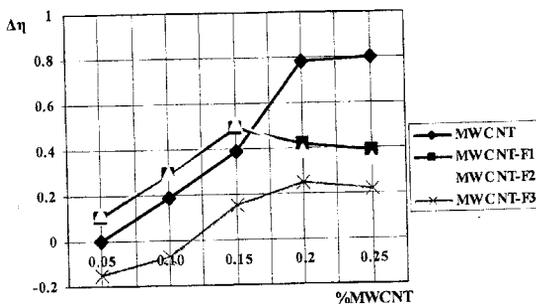


Fig.6.22. Variația vâscozității ($\Delta\eta$) nanocompozitului precursor polimer/MWCNT la diverse concentrații, la viteza de 5,0 rpm.

Analizând graficele reprezentate în Fig.6.22, care arată variația de vâscozitate pentru diversele sisteme precursorale polimer/MWCNT față de polimer (matricea polimerică a materialului nanocompozit) la diverse concentrații, se observă următoarele:

- în cazul sistemului precursor polimer/MWCNT se observă o creștere a variației de vâscozitate aproape liniară până la valoarea 0,15%, după care se realizează un salt până la valoarea 0,2%, după care variația rămâne aproape constantă;
- cele două sisteme codificate polimer/MWCNT-F1 și polimer/MWCNT-F2 au o variație a vâscozității cu concentrația aproape identică;
- cele două sisteme sus amintite, peste o concentrație de 0,15% prezintă o scădere a variației de vâscozitate;

- sistemul polimer/MWCNT-F3 are o variație aparte și anume, în limite de concentrație mici este negativă iar la concentrații mari pozitivă;
- tendința generală de variație pentru toate sistemele precursorare polimer/MWCNT este aceea de creștere în limitele de concentrație 0,05 până la 0,175% (prin interpolare), iar apoi de la 0,175 până la 0,25%, variația rămâne aproape constantă.

Concluzia care se desprinde din analiza graficelor de variație de vâscozitate este aceea că până la o concentrație de 0,2%, apare o tendință de creștere a variației de vâscozitate datorate creșterii interacțiunilor dintre matricea polimerică și nanotuburile de carbon, iar apoi, peste aceasta valoarea a concentrației există și tendința de formare de clustere a nanotuburilor de carbon, lucru care conduce la o variație aproape constantă a vâscozității, sau chiar o ușoară tendință de scădere a acesteia.

6.3. Analiza SEM a materialului nanocompozit polimer/MWCNT

Analiza SEM a avut drept scop principal evidențierea gradului de dispersie a nanotuburilor de carbon atât în stare pură, în stare funcționalizată cât și acoperite cu oxid de fier(III). De asemenea s-a urmărit și gradul de dispersie a nanotuburilor de carbon la concentrații diferite și influența câmpului magnetic oscilant în realizarea unei dispersii îmbunătățite.[272], [275], [281]

Analiză SEM a fost realizată folosind un microscop electronic Quanta™ 200 (Scanning Electron Microscope).

Pentru a evidenția eficiența dispersiei nanotuburilor de carbon s-au utilizat epruvete de nanocompozit polimer/MWCNT în diversele forme de tratare chimică a nanotuburilor de carbon și la concentrații diferite ale acestora: 0,10%; 0,15% și 0,20%. În aceleași condiții în ceea ce privește concentrațiile nanotuburilor de carbon s-a realizat și un studiu în ceea ce privește influența câmpului magnetic oscilant la nanocompozitul polimer/MWCNT-F3.

Interpretarea rezultatelor experimentale s-a făcut în mod comparativ cu scopul de a se evidenția variantele optime din punctul de vedere al realizării dispersiei nanotuburilor de carbon în matricea polimerică.

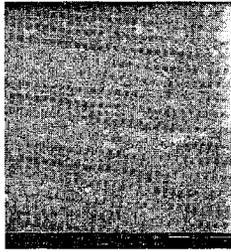
Analiza SEM pune în evidență următoarele:

- aspectul și orientarea aleatorie a nanotuburilor de carbon în stare pură;
- procesele fizico-chimice care apar la elaborarea tuturor variantelor sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT la cele trei valori ale concentrației analizate (0,10%; 0,15%; 0,20%);
- factorii care conduc la realizarea optimului de concentrație(0,175%), determinat prin analiza reologică.
- la valoarea de 0,10% MWCNT, datorită concentrației mici se evidențiază multitudinea de interacțiuni care apar între matricea polimerică și nanotuburile de carbon. La concentrații mici aceste interacțiuni sunt dominante.
- cele mai bune rezultate la concentrația de 0,10% MWCNT o prezintă probele polimer/MWCNT-F1 din punctul de vedere al dispersiei și acest lucru se explică prin interacțiunile mult mai puternice ale nanotuburilor de carbon funcționalizate în mediu acid cu matricea polimerică. Grupările funcționale acide (grupările carboxilice) de pe suprafața nanotuburilor de carbon pot interacționa cu grupările esterice ale rășinii poliesterice nesaturate.
- la aceeași concentrație de 0,10% a nanotuburilor de carbon, sistemele nanocompozite polimer/MWCNT-F2, din punctul de vedere al eficienței procesului de dispersie în matricea polimerică, se situează pe o poziție intermediară între sistemele nanocompozite polimer/MWCNT-F1 și sistemele nanocompozite polimer/MWCNT pur.

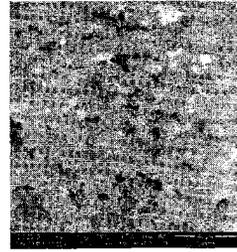




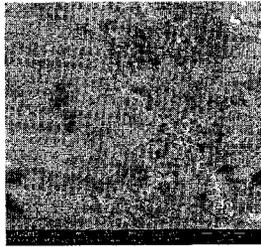
polimer/MWCNT-pur (0,10%)



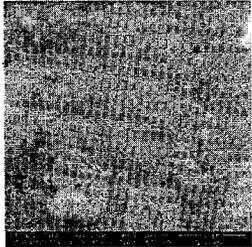
polimer/MWCNT-F1 (0,10%)



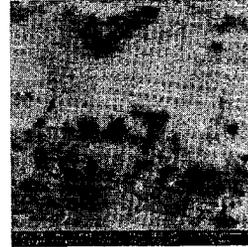
polimer/MWCNT-F2 (0,10%)



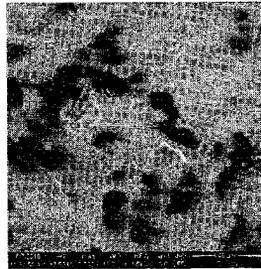
polimer/MWCNT-pur (0,15%)



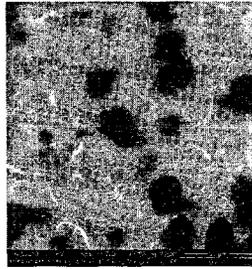
polimer/MWCNT-F1 (0,15%)



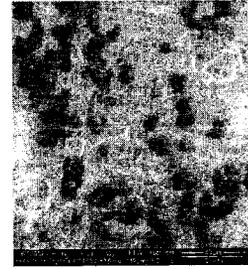
polimer/MWCNT-F2 (0,15%)



polimer/MWCNT-pur (0,20%)

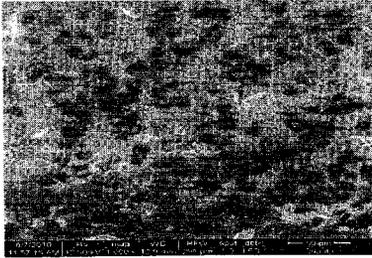


polimer/MWCNT-F1 (0,20%)

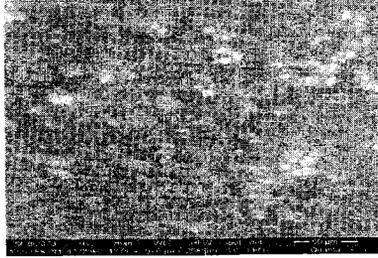


polimer/MWCNT-F2 (0,20%)

- la o concentrație de 0,15% nanotuburi de carbon, se observă o aglomerare mai intensă a nanotuburilor de carbon indiferent de natura lor, funcționalizate sau în stare pură. Se păstrează ierarhia în ceea ce privește eficiența dispersiei observată la concentrația de 0,10% nanotuburi de carbon. La o concentrație de 0,20% care depășește conform analizei reologice optimul de concentrație ca având valoarea de 0,175%, se observă în mod clar că numărul de aglomerări de nanotuburi de carbon este în creștere, acest lucru se explică prin faptul că se depășește limita de percolare și are drept rezultat o creștere a numărului de interacțiuni între nanotuburile de carbon.



polimer/MWCNT-F3 (0,20%) în absența câmpului magnetic oscilant



polimer/MWCNT-F3 (0,20%) în prezența câmpului magnetic oscilant

- în cazul sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 se studiază eficiența dispersiei după aceeași metodologie ca în cazul sistemelor nanocompozite care folosesc nanotuburi de carbon pure sau funcționalizate, dar în același timp se realizează un studiu comparativ pentru aceleași sisteme nanocompozite în cele două variante tehnologice: în prezența și respectiv absența câmpului magnetic oscilant.
- în cazul sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 de concentrație 0,10%, diferențele nu sunt semnificative între cele două variante lucrative: cu și fără câmp magnetic oscilant, interacțiunile între nanotuburile de carbon și matricea polimerică fiind puternice.
- în cazul sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 de concentrație 0,15%, se observă o creștere a clusterelor la epruvetele obținute în absența câmpului magnetic oscilant.
- în cazul sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 de concentrație 0,20%, procesul evidențiat la sistemele nanocompozite polimer/MWCNT-F3 de concentrație 0,15% este mult mai amplificat. Se evidențiază în acest fel eficiența câmpului magnetic oscilant prin aceea că, în prezența acestuia, numărul de clustere scade în mod semnificativ.

6.4. Analiza tribologică a materialului nanocompozit polimer/MWCNT

Studiul tribologic asupra materialului nanocompozit cu matrice polimerică a fost efectuat în laboratorul de tribologie al Facultății de Mecanică a Universității "Dunărea de Jos" din Galați, folosind un tribometru "pin on disk" UMT - Multi-Specimen Test System CETR, 2007, USA.

S-a utilizat un eșantion de epruvete din materiale nanocompozite tip polimer/MWCNT. Polimerul este o rășină poliesterică nesaturată iar aceasta a fost aditivată cu diferite concentrații de MWCNT-uri.

MWCNT-urile s-au folosit atât în stare pură cât și funcționalizate. Materialele nanocompozite cu MWCNT-F3, având în structura lor un strat molecular de oxid de fier (III) cu proprietăți magnetice, au fost analizate în două variante tehnologice, una care nu a folosit în lanțul tehnologic etapa de dispersie în câmp magnetic oscilant și o alta care a utilizat și acțiunea câmpului magnetic oscilant.

Parametrii de lucru în timpul testului tribologic, reprezentând durata testului, distanța parcursă, presiunile și vitezele utilizate sunt date în Tab.6.12.

Tab.6.12. Principalii parametri de lucru în timpul testului tribologic

	Presiunea de lucru a pinului (MPa)			Durata testului (min)	Distanța parcursă (m)
	0,5	1,0	1,5		
Viteza (m/s)	Raza drumului parcurs (m)				
0,5	0,022	0,022	0,022	50	1500
1,0	0,028	0,028	0,028	25	
1,5	0,034	0,034	0,034	12,5	

Din cele 153 de teste efectuate, variația coeficientului de frecare în timpul desfășurării testului tribologic are un comportament care poate fi reprezentat conform celor două grafice prezentate în Fig.6.40.

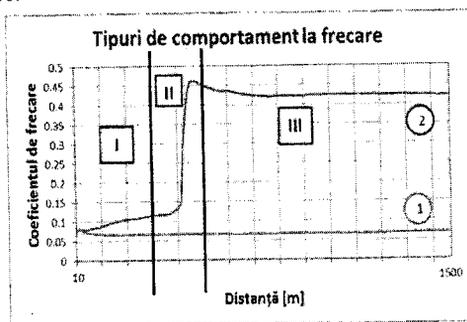


Fig.6.40. Variația coeficientului de frecare (1) – în regim nondistructiv; (2) – în regim distructiv

În Fig.6.40. sunt reprezentate două curbe notate cu 1 și 2. Curba cu numărul 1 este caracterizată printr-un comportament la frecare uniform pe toată durata experimentului și se observă o uzură mică pe toată distanța parcursă.

Pentru curba cu numărul 2 se evidențiază trei comportamente diferite pe durata experimentului. Comportamentul I este similar comportamentului prezentat în curbă 1, adică un coeficient de frecare constant și o uzură relativ mică.

Comportamentul II este datorat în special unei frecări însoțite de o uzură distructivă a materialului. În acest caz se observă o creștere a coeficientului de frecare de patru, cinci și chiar de șase ori comparativ cu comportamentul I al materialului.

O caracteristică a acestui comportament este distanța foarte mică până la stabilizarea coeficientului de frecare.

Comportamentul III este asemănător tipului de comportament I cu deosebirea că în urma uzurii distructive rezultate în urma comportamentului II, suprafața suferă modificări structurale ale materialului supus testului tribologic, cu modificarea în sens crescător a valorii coeficientului de frecare.

În scopul evidențierii tipurilor de comportament în timpul testului tribologic s-a analizat influența următorilor parametri tehnologici de obținere a materialului nanocompozit polimer/MWCNT:

- Influența condițiilor de polimerizare (normală și în vid cu ultrasunet) asupra coeficientului de frecare (μ);
- Influența concentrației de MWCNT pur din nanocompozit asupra coeficientului de frecare (μ);
- Influența concentrației de MWCNT-F1 din nanocompozit asupra coeficientului de frecare (μ);
- Influența concentrației de MWCNT-F2 din nanocompozit asupra coeficientului de frecare (μ);
- Influența concentrației de MWCNT-F3 din nanocompozit asupra coeficientului de frecare (μ);
- Influența câmpului magnetic oscilant asupra coeficientului de frecare (μ);

Influența câmpului magnetic oscilant asupra coeficientului de frecare (μ)

Epruvetele aditivitate cu MWCNT-F3 cu diferite concentrații (0,10%, 0,15%, 0,20%) au fost polimerizate în câmp magnetic oscilant, cu scopul de a da o orientare definită de direcția câmpului, particulelor de MWCNT-F3. Prin urmare se urmărește influența câmpului magnetic oscilant asupra proprietăților fizice și mecanice ale materialului nanocompozit.

Din analiza datelor comparative pentru cele două tipuri de nanocompozite polimer/MWCNT-F3 polimerizate în câmp magnetic oscilant și în absența acestuia se pot trage concluzii extrem de importante cu privire la rolul pe care îl are câmpul magnetic oscilant în procesul de dispersie a nanoparticulelor de MWCNT-F3.

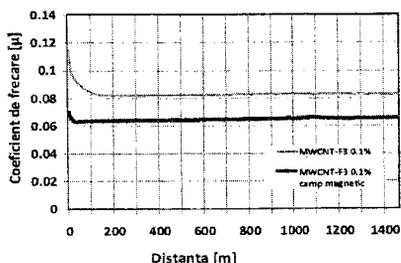


Fig.6.58. Variația coeficientului de frecare a nanocompozitului polimer/MWCNT-F3 0,1% cu și fără câmp magnetic oscilant

În Fig.6.58. este prezentată influența câmpului magnetic oscilant la sistemul polimer /MWCNT-F3 având concentrația de 0,10% MWCNT-F3.

Se observă la această concentrație că are loc o scădere relativ mică a coeficientului de frecare la sistemul polimer /MWCNT-F3 polimerizat în câmp magnetic oscilant, de la cca.0,08 la 0,06.

În Fig.6.60. este prezentată influența câmpului magnetic oscilant la sistemul polimer /MWCNT-F3 având concentrația de 0,15% MWCNT-F3.

Se observă că după 600m parcurși în cadrul testului tribologic (Fig.6.60), nanocompozitul polimer/MWCNT-F3 (0,15%) în absența câmpului magnetic, suferă o modificare spectaculoasă de comportament, trecând de la un regim nondistructiv la un regim distructiv.

Urmarea directă este o creștere spectaculoasă a coeficientului de frecare de la cca. 0,08 la cca. 0,7. Urmează după un timp o stabilizare a valorii coeficientului de frecare la o valoare

de cca. 0,6 când se trece la un regim nondistructiv dar pe un suport nou creat în timpul regimului anterior de tip distructiv.

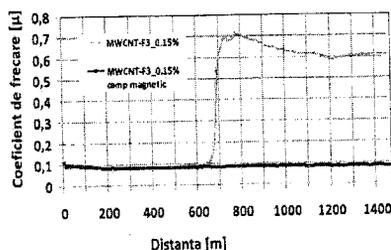


Fig.6.60. Variația coeficientului de frecare a nanocompozitului polimer/MWCNT-F3 0,15% cu și fără câmp magnetic oscilant

În Fig.6.62. și Fig.6.63. este prezentată influența câmpului magnetic oscilant la sistemul polimer /MWCNT-F3 având concentrația de 0,20% MWCNT-F3.

În acest caz se observă că în absența câmpului magnetic oscilant, trecerea de la un regim nondistructiv la un regim distructiv se realizează mult mai repede în timp. La circa 300 de metri parcurși ai testului tribologic, la sistemul polimer /MWCNT-F3 cu concentrația de 0,20% MWCNT-F3 are loc un salt brusc al coeficientului de frecare de la circa 0,2 la circa 0,7, după care are loc o stabilizare a coeficientului de frecare, rămânând cvasiconstant la cca.0,6 în cadrul unui regim tribologic nondistructiv.

Comparativ cu acest comportament, sistemul polimer /MWCNT-F3 cu concentrația de 0,20% MWCNT-F3 polimerizat în câmp magnetic oscilant prezintă un comportament nondistructiv pe întregul parcurs al testului tribologic, coeficientul de frecare având o valoare cvasiconstantă de cca.0,08.

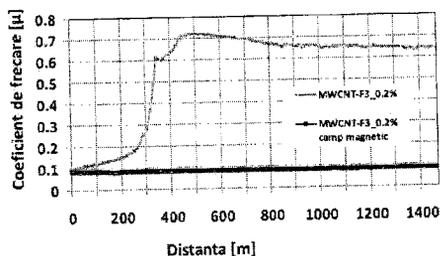


Fig.6.62. Variația coeficientului de frecare a nanocompozitului polimer/MWCNT-F3 0,2% cu și fără câmp magnetic oscilant

În consecință, analiza tribologică evidențiază următoarele:

- metoda de lucru adoptată a fost varianta „pin-on-disk” la care pinul folosit a fost din oțel inoxidabil 41MoCr11, iar discul este reprezentat de sistemele nanocompozite polimer/MWCNT cu diferite tipuri și concentrații de nanotuburi de carbon;

- s-au folosit mai multe regimuri de lucru în sistemul “pin on disk”, și anume: viteze de 0,5; 1,0; 1,5 m/s, presiuni de 0,5; 1,0; 1,5 MPa și raze de parcurs de 0,022; 0,028; 0,034 m pentru același drum parcurs în timpul experimentului;
- s-a analizat comportamentul la frecare, distingându-se două tipuri de regimuri: non distructiv și distructiv;
- s-a pus în evidență faptul că din punct de vedere tehnologic, condițiile de polimerizare nu influențează coeficientul de frecare, eliminându-se din start o posibilă variabilă în interpretarea rezultatelor;
- tendința generală în variantele polimer/MWCNT cu nanotuburi de carbon pure și funcționalizate (MWCNT-F1 și MWCNT-F2) este de scădere a coeficienților de frecare odată cu creșterea concentrației nanotuburilor de carbon;
- excepții de la această regulă apar ca urmare a defectelor de suprafață și volum, care conduc la un comportament distructiv la uzură în momentul contactului pinului cu acestea. După un anumit timp, sistemul se stabilizează, prezentând un comportament non distructiv, dar cu un coeficient de frecare mai ridicat
- variația coeficientului de uzură k (mm/N m) prezintă în mod clar tendința de scădere a influențelor negative a forței de frecare odată cu creșterea concentrației nanotuburilor de carbon;
- sistemul nanocompozit polimer/MWCNT-F3 are un comportament similar cu celelalte sisteme studiate;
- introducerea câmpului magnetic oscilant conduce la o mai bună dispersie în matricea polimerică, lucru evidențiat prin aceea că, la aceleași tipuri de sisteme nanocompozite polimer/MWCNT-F3, apare o schimbare a comportamentului, din distructiv în non distructiv, cât și o scădere a coeficientului de frecare.

6.5. Analiza calorimetrică a materialului nanocompozit polimer/MWCNT

Analiza calorimetrică a materialelor nanocompozite polimer/MWCNT în condiții normale și funcționalizate cu privire la nanotuburile de carbon folosite, la diverse concentrații și în condiții tehnologice diferite s-au realizat folosind analizorul calorimetric DSC 823 Mettler Toledo USA.

S-a lucrat în acest sens pe patru sisteme, trei sisteme nanocompozite polimer/MWCNT-F3 cu concentrații diferite în nanotuburi de carbon MWCNT-F3 (0,10; 0,15; 0,20%) și al patrulea sistem este matricea polimerică trecută în tabele și grafice ca având concentrația 0,00% de MWCNT-F3.

În urma testelor de conductivitate termică a rezultat o variație crescătoare a acesteia pentru toate cele trei sisteme nanocompozite polimer/MWCNT-F3 odată cu creșterea concentrațiilor nanotuburilor de carbon MWCNT-F3 (0,10; 0,15; 0,20%), atât în câmp magnetic oscilant cât și în absența acestuia.

Variația crescătoare a conductivității termice, pentru toate cele trei sisteme nanocompozite polimer/MWCNT-F3, odată cu creșterea concentrației MWCNT-F3 este reprezentată grafic în Fig.6.65. Se observă că în câmp magnetic oscilant creșterea conductivității termice este mai mare decât în absența acestuia la aceleași concentrații de nanotuburi de carbon MWCNT-F3.

S-a determinat creșterea procentuală a conductivității termice ($\Delta\lambda$) a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 la cele trei concentrații de MWCNT-F3 (0,10; 0,15 și 0,20%) în prezența / absența câmpului magnetic oscilant cu relația următoare:

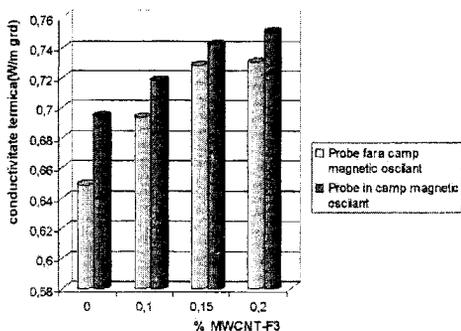


Fig.6.65. Variația conductivității termice a nanocompozitului polimer/MWCNT-F3 la diferite concentrații în prezența / absența câmpului magnetic oscilant

$$\Delta\lambda_i = \frac{\lambda_i - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot 100, \text{ în procente de creștere (\%)}$$

λ_0 = conductivitatea termică a sistemului nanocompozit polimer/ MWCNT-F3 la cele mai mici concentrații de MWCNT-F3 ($i = 0,10; 0,15$ și $0,20\%$);

λ_i = conductivitatea termică a rășinii pure (0,00% MWCNT-F3) în condițiile experimentale în prezența, respectiv absența câmpului magnetic oscilant în procesul de întărire a rășinii.

Prezentarea grafică a creșterii conductivității termice a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 cu concentrații diferite în nanotuburile de carbon MWCNT-F3 (0,10; 0,15 și 0,20%) în prezența și absența câmpului magnetic oscilant este prezentată sintetic în figura 6.66.

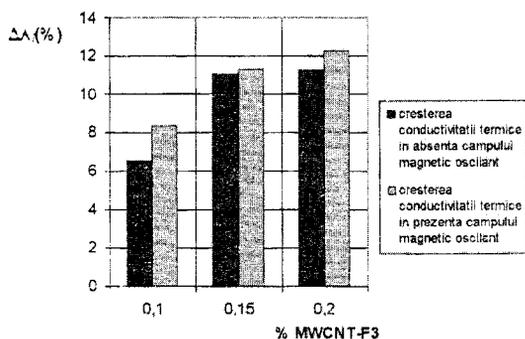


Fig.6.66. Creșterea conductivității termice ($\Delta\lambda_i$) a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 cu concentrații diferite în nanotuburile de carbon MWCNT-F3 în prezența / absența câmpului magnetic oscilant

Pentru a se evidenția influența câmpului magnetic oscilant asupra creșterii conductivității termice a sistemului nanocompozit polimer/ MWCNT-F3 la cele trei concentrații de MWCNT-F3 ($i = 0,10; 0,15$ și $0,20\%$) s-a calculat procentul de creștere a acesteia cu următoarea relație:

$$\% \lambda_i = \frac{\lambda_{CMO_i} - \lambda}{\lambda_{CMO_i}} \cdot 100, \text{ în procente de creștere (\%)}$$

λ_{CMO_i} = conductivitatea termică a sistemului nanocompozit polimer/ MWCNT-F3 , în câmp magnetic oscilant la cele trei concentrații de MWCNT-F3 ($i = 0,10; 0,15$ și $0,20\%$);

λ = conductivitatea termică a sistemului nanocompozit polimer/ MWCNT-F3 , în absența câmpului magnetic oscilant la cele trei concentrații de MWCNT-F3 ($i = 0,10; 0,15$ și $0,20\%$);

În mod sintetic influența câmpului magnetic oscilant este reprezentată prin variația conductivității termice ($\% \lambda_i$) a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 cu concentrații diferite în nanotuburi de carbon MWCNT-F3 , în Fig.6.67.

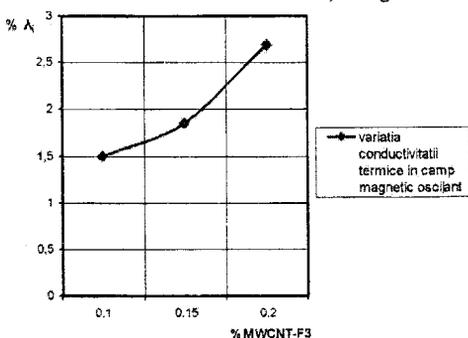


Fig.6.67. Influența câmpului magnetic oscilant asupra variației conductivității termice ($\% \lambda_i$) a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 cu concentrații diferite în nanotuburile de carbon

În mod analog s-a realizat un studiu cu privire la variația căldurii specifice a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 cu concentrații diferite în nanotuburi de carbon MWCNT-F3 iar rezultatele prelucrate după aceeași metodă au condus la concluzii similare celor prezentate mai sus în ceea ce privește variația conductivității termice.

Din studiul variației mărimilor calorimetrice ale sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 la diverse concentrații de nanotuburi de carbon ,MWCNT-F3, acoperite cu un strat de oxid de fier(III), cât și al tehnologiei adoptate prin aplicarea unui câmp magnetic oscilant se pot evidenția următoarele concluzii:

- creșterea concentrației de nanotuburi de carbon, MWCNT-F3, acoperite cu un strat de oxid de fier(III) și aplicarea unui câmp magnetic oscilant în tehnologia fabricării nanocompozitelor de tip polimer/MWCNT-F3 în toate variantele experimentale conduc la creșterea valorilor conductivității termice și a căldurii specifice;

- cuantificarea influenței câmpului magnetic oscilant rezultă foarte clar din graficele de variație a conductivității termice ($\% \lambda$) și variației căldurii specifice ($\% c_p$);
- variațiile conductivității termice ($\% \lambda$) și variațiile căldurii specifice ($\% c_p$) în funcție de concentrația nanotuburilor de carbon, MWCNT-F3, acoperite cu un strat de oxid de fier (III) (0,10; 0,15 și 0,20%), prin aplicarea unui câmp magnetic oscilant în tehnologia fabricării nanocompozitelor fiind liniară și crescătoare conduce la concluzia finală că rolul jucat de câmpul magnetic oscilant este deosebit de important;
- din acest studiu coroborat și cu celelalte analize fizico-chimice (analiza reologică, SEM, analiza tribologică) se poate determina și concentrația optimă care se poate realiza prin procesul de percolare bine cunoscut în nanotehnologii.

6.6. Analiza proprietăților electrice a materialului nanocompozit polimer/MWCNT

Pentru determinarea proprietăților electrice ale materialului nanocompozit polimer/MWCNT s-a utilizat aparatul de măsură DIGITAL LCR METER Mit 9216A, fabricat de China Wholesale Center.

Scopul acestui experiment a fost acela de a se evidenția influența pe care o are introducerea nanotuburilor de carbon în matricea polimerică asupra proprietăților electrice ale sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT și influența pe care o exercită câmpul magnetic oscilant în cadrul tehnologiei de obținere a nanocompozitului polimer/MWCNT-F3.

6.6.1. Analiza conductivităților electrice ale nanocompozitului polimer/MWCNT

În Fig.6.72 este reprezentată grafic variația conductivității electrice de volum în funcție de concentrația MWCNT-urilor pentru nanocompozitul polimer/MWCNT la trei concentrații (0,10%; 0,15%; 0,20%) în nanotuburi de carbon MWCNT în stare pură comparativ cu etalonul reprezentat de polimer (rășină poliestică neaditivată). S-a lucrat în acest experiment cu o frecvență a curentului de 100 kHz.

Se observă o creștere importantă a conductivității electrice de volum la sistemele de nanocompozite polimer/MWCNT și anume de cca. patru ori la o concentrație a nanotuburilor de carbon MWCNT în stare pură de 0,20% (Fig.6.72.).

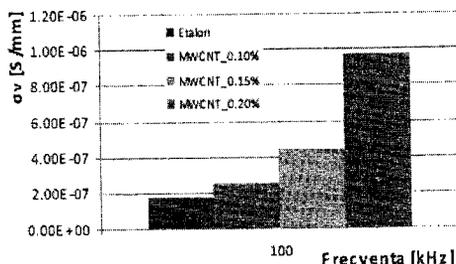


Fig.6.72. Variația conductivității electrice de volum pentru nanocompozitul polimer/MWCNT în funcție de concentrația MWCNT

În Fig.6.73. este reprezentată grafic variația conductivității electrice de suprafață în funcție de concentrația MWCNT pentru nanocompozitul polimer/MWCNT în cazul nanotuburilor de carbon MWCNT în stare pură. S-a lucrat în acest experiment cu o frecvență a curentului de 100 kHz.

În mod similar se observă o creștere importantă a conductivității electrice de suprafață la sistemele de nanocompozite polimer/MWCNT și anume de cca. patru ori la o concentrație a nanotuburilor de carbon MWCNT în stare pură, de 0,20% (Fig.6.73.).

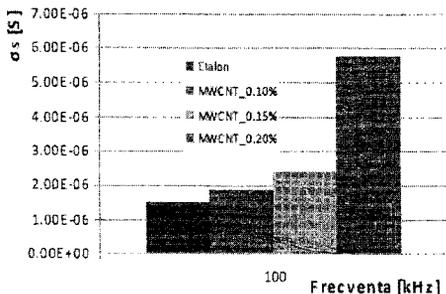


Fig.6.73. Variația conductivității electrice de suprafață pentru nanocompozitul polimer/MWCNT în funcție de concentrația MWCNT

În Fig.6.78. este reprezentată variația conductivității electrice de volum pentru nanocompozitul polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația MWCNT-F3 în absența câmpului magnetic oscilant, la cele două frecvențe de lucru. La frecvența de 10 kHz nu se observă variații ale conductivității de volum, în schimb la 100 kHz conductivitatea electrică de volum crește proporțional cu creșterea concentrației MWCNT-F3.

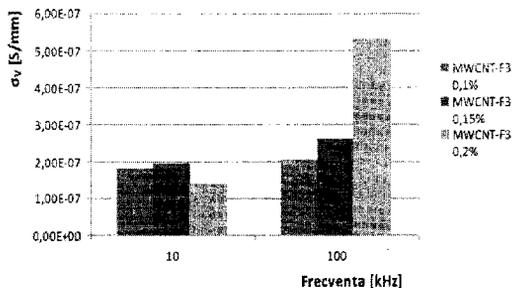


Fig.6.78. Variația conductivității electrice de volum pentru nanocompozitul polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația MWCNT-F3 în absența câmpului magnetic oscilant

În câmp magnetic oscilant tendința de creștere a conductivității electrice de volum odată cu creșterea concentrației în nanotuburi de carbon MWCNT-F3 (Fig.6.80), este similară tendinței de creștere în cazul experimental anterior, în absența câmpului magnetic oscilant. În Fig.6.81.se observă același fenomen la măsurarea conductivității electrice de suprafață.

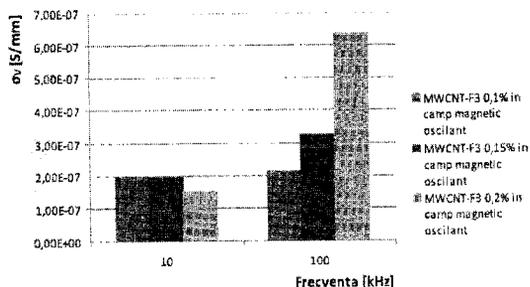


Fig.6.80. Variația conductivității electrice de volum pentru nanocompozitul polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația MWCNT-F3 în câmp magnetic oscilant

Graticul din Fig.6.82. prezintă în mod comparativ variația conductivității electrice de volum în funcție de concentrația MWCNT-F3 cu și fără câmp magnetic oscilant.

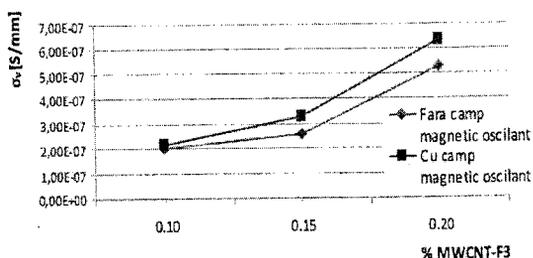


Fig.6.82. Variația comparativă a conductivității electrice de volum pentru nanocompozitul polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația MWCNT-F3 cu și fără câmp magnetic oscilant

În mod similar s-a realizat o analiză a conductivității electrice de suprafață pentru cele două sisteme comparate (cu câmp și fără câmp magnetic oscilant) pentru nanocompozitul polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația MWCNT-F3, obținându-se rezultate care confirmă aceeași tendință.

Din analiza proprietăților electrice, și anume a conductivității electrice, se desprind următoarele concluzii:

- testele de conductivitate electrică confirmă testele de conductivitate termică și anume tendința de creștere a conductivității termice și electrice odată cu creșterea concentrației de nanotuburi de carbon.
- s-a lucrat experimental pe două frecvențe ale curentului electric și anume de 10 și respectiv 100 kHz. Cele mai relevante rezultate au fost obținute la frecvența cea mai mare de lucru de 100 kHz;
- excepțiile care rezultă din analiza proprietăților electrice în ceea ce privește valorile mai mari ale conductivității electrice la sistemele nanocompozite care conțin MWCNT pur se explică prin păstrarea integrității pereților exteriori ai

tuburilor grafitice, lucru care realizează o creștere a conductivității electronice față de celelalte sisteme nanocompozite cu nanotuburi de carbon funcționalizate sau acoperite cu oxid de fier (III).

6.6.3. Determinarea valorilor mărimilor caracteristice ale nanocompozitului polimer/MWCNT la testul de încovoiere în trei puncte

Sistemele nanocompozite polimer/MWCNT au fost supuse testului de încovoiere în trei puncte, investigațiile fiind realizate folosind mașina de încovoiere în trei puncte win Test Analysis M350-5kN TESTOMETRIC, UK.

S-au realizat epruvete polimer/MWCNT în variantele cu nanotuburi de carbon în stare pură, funcționalizate (MWCNT-F1 și MWCNT-F2) și acoperite cu un strat de oxid de fier (III) (MWCNT-F3). Epruvetele sunt de formă paralelipipedică cu dimensiunile 40x10x5 mm.

În Tab.6.34. sunt date valorile mărimilor caracteristice probelor de polimer/MWCNT-pur cu concentrații $i = 0,10\%$; $0,15\%$; $0,20\%$ a nanotuburilor de carbon, supuse testului de încovoiere în trei puncte.

Tab.6.34 Valorile mărimilor caracteristice probelor de polimer/MWCNT-pur cu concentrații $i = 0,10\%$; $0,15\%$; $0,20\%$ a nanotuburilor de carbon, supuse testului de încovoiere în trei puncte

Proba de polimer /MWCNT-pur	Rezistența de rupere la încovoiere. σ_r , (MPa)	Modul de încovoiere. E, (GPa)	Efort transversal de rupere. σ_t , (MPa)
0,00%	90,25	3,80113	89,34
0,10%	95,14	3,88215	94,86
0,15%	97,08	3,95064	96,97
0,20%	100,05	4,05762	99,75

În mod similar au fost determinate și tabelate valorile mărimilor caracteristice probelor polimer/MWCNT în variantele cu nanotuburi de carbon în stare funcționalizată (MWCNT-F1 și MWCNT-F2) și acoperite cu un strat de oxid de fier (III) (MWCNT-F3).

Pe baza datelor din Tab.6.34. s-a determinat influența concentrației nanotuburilor de carbon prin variația procentuală a mărimilor determinate la testul de încovoiere în trei puncte.

Variația procentuală ($\% x_i$) a mărimilor determinate la testul de încovoiere în trei puncte a probelor de nanocompozit polimer/MWCNT, se calculează cu următoarea relație:

$$\% x_i = \frac{x_i - x_0}{x_i} \cdot 100$$

x_i = mărimea determinată la testul de încovoiere în trei puncte (σ_r = rezistența de rupere la încovoiere; E = modul de încovoiere; σ_t = efort transversal de rupere) a probei de polimer/MWCNT cu o concentrație $i = 0,10\%$; $0,15\%$; $0,20\%$ a nanotuburilor de carbon;

x_0 = mărimea determinată la testul de încovoiere în trei puncte (σ_r = rezistența de rupere la încovoiere; E = modul de încovoiere; σ_t = efort transversal de rupere) a probei de polimer pur ($i = 0,00\%$).

În Tab.6.35. sunt date variațiile mărimilor caracteristice ale probelor de polimer/MWCNT pur, supuse testului de încovoiere în trei puncte în funcție de concentrație.

Tab.6.35. Variația procentuală a mărimilor caracteristice probelor de polimer/MWCNTpur, supuse testului de încovoiere în trei puncte în funcție de concentrație.

Concentrația MWCNTpur (%)	Variația rezistenței de rupere la încovoiere, % σ_r	Variația modulului de încovoiere, % ΔE	Variația efortului transversal de rupere, % σ_t
0,10	5,14	2,09	5,82
0,15	7,04	3,79	7,87
0,20	9,80	6,32	10,44

În mod similar au fost determinate și tabelate valorile variației procentuale ale mărimilor caracteristice probelor polimer/MWCNT în variantele cu nanotuburi de carbon în stare funcționalizată (MWCNT-F1 și MWCNT-F2) și acoperite cu un strat de oxid de fier (III) (MWCNT-F3).

În Fig.6.107. este prezentată grafic variația procentuală a rezistenței de rupere la încovoiere a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT în funcție de concentrația nanotuburilor de carbon (% MWCNT).

Această interpretare s-a realizat pentru toate cele patru sisteme nanocompozite polimer/MWCNT, adică nanotuburile de carbon în stare pură (MWCNTpur), nanotuburi de carbon funcționalizate în mediu oxidant acid (MWCNT-F1), nanotuburi de carbon funcționalizate în mediu oxidant amoniacal (MWCNT-F2) și nanotuburi de carbon acoperite cu un strat de oxid de fier (III) (MWCNT-F3).

Se observă că prin funcționalizare crește rezistența la rupere a sistemului nanocompozit polimer/MWCNT.

În ambele cazuri de funcționalizare, creșterile procentuale ale rezistenței de rupere la încovoiere sunt apropiate ca valori, acest lucru se poate explica prin îmbunătățirea similară a gradului de dispersie în matricea polimeră a nanotuburilor de carbon funcționalizate.

În cazul sistemului polimer/MWCNT-F3 creșterea procentuală a rezistenței de rupere la încovoiere este aproape dublă față de cea a sistemului nanocompozit polimer/MWCNTpur ca urmare a unei creșteri corespunzătoare a gradului de dispersie a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat de oxid de fier (III).

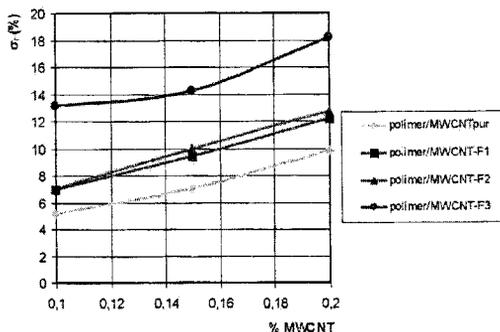


Fig.6.107. Reprezentarea grafică a variației procentuale a rezistenței de rupere la încovoiere a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT în funcție de concentrația nanotuburilor de carbon (% MWCNT)

Pentru a se analiza influența câmpului magnetic oscilant în realizarea unei mai bune dispersii care are drept rezultat o creștere a rezistenței mecanice a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT, în general și în particular a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3, s-a analizat în mod comparativ sistemul polimer/MWCNT-F3 obținut în prezența câmpului magnetic oscilant cu același sistem dar obținut în absența câmpului magnetic oscilant.

Variațiile mărimilor caracteristice ale probelor de polimer/MWCNT-F3 în prezența câmpului magnetic oscilant, supuse testului de încovoiere în trei puncte funcție de concentrație sunt prezentate în Tab.6.43.

Tab.6.43. Variația mărimilor caracteristice probelor de polimer/MWCNT-F3 în prezența câmpului magnetic oscilant, supuse testului de încovoiere în trei puncte funcție de concentrație

Concentrația MWCNT-F3(%)	Variația rezistenței de rupere la încovoiere, % σ_r	Variația modulului de încovoiere, %E	Variația efortului transversal de rupere, % σ_t
0.10	14.08	19.61	20.70
0.15	17.43	20.84	23.97
0.20	19.06	20.92	25.92

În Fig.6.108. este prezentată variația rezistenței de rupere la încovoiere a sistemului nanocompozit polimer/MWCNT-F3 în absența și respectiv prezența câmpului magnetic oscilant.

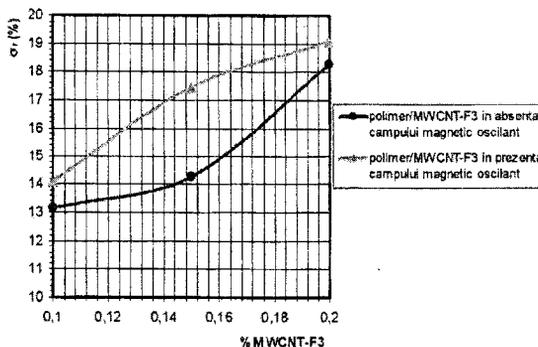


Fig.6.108. Variația rezistenței de rupere la încovoiere a sistemului nanocompozit polimer/MWCNT-F3 în absența și respectiv prezența câmpului magnetic oscilant

Se observă în cazul celor două sisteme, polimer/MWCNT-F3 în absența și respectiv în prezența câmpului magnetic oscilant o creștere mai mare a variației rezistenței de rupere la încovoiere a sistemului nanocompozit polimer/MWCNT-F3 în prezența câmpului magnetic oscilant.

Această creștere nu este similară în ambele cazuri studiate iar cauzele acestei diferențe se pot explica din interacțiunile care pot apărea la nivelul nanoparticulelor de carbon prin acțiunea câmpului magnetic oscilant.

În acest sens se poate discuta faptul că până la o anumită concentrație, câmpul magnetic oscilant influențează procesul de dispersie a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat de oxid de fier (III) în sensul îmbunătățirii acesteia într-un grad destul de ridicat.

Pe de altă parte, prin creșterea concentrației nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat de oxid de fier (III) apare un alt fenomen care se opune realizării unei bune dispersii și anume fenomenul de clusterizare.

Acest fenomen de clusterizare se amplifică prin creșterea concentrației de nanotuburi de carbon și prin aplicarea unui câmp magnetic oscilant peste o anumită concentrație.

În scopul stabilirii optimului de concentrație pentru identificarea celei mai bune variante în cazul nanocompozitelor polimer/MWCNT-F3 în prezența câmpului magnetic oscilant s-a analizat variația parametrilor mecanici la testul de încovoiere în trei puncte în acest caz față de sistemele nanocompozite polimer/MWCNT-F3 în absența câmpului magnetic oscilant.

Variația procentuală ($\%X_{iCM}$) a parametrilor mecanici la încovoiere în 3 puncte (σ_r = rezistența de rupere la încovoiere; E = modul de încovoiere; σ_t = efort transversal de rupere) a probelor de polimer/MWCNT-F3 datorate influenței câmpului magnetic oscilant s-a calculat cu următoarea relație :

$$\%X_{iCM} = \frac{X_{iCM} - X_i}{X_i} \cdot 100$$

X_{iCM} = reprezintă valorile parametrilor mecanici la încovoiere în 3 puncte a probelor de polimer/MWCNT-F3, de concentrație $i = 0,10\%$; $0,15\%$; $0,20\%$, în prezența câmpului magnetic oscilant;

X_i = reprezintă valorile parametrilor mecanici la încovoiere în 3 puncte a probelor de polimer/MWCNT-F3, de concentrație $i = 0,10\%$; $0,15\%$; $0,20\%$, în absența câmpului magnetic oscilant;

În Fig.6.109. este prezentată grafic influența câmpului magnetic oscilant asupra variației rezistenței de rupere la încovoiere a sistemului nanocompozit polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația de nanotuburi de carbon (% MWCNT-F3).

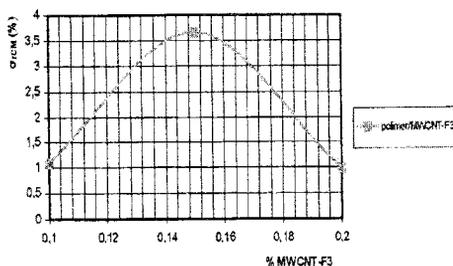


Fig.6.109. Influența câmpului magnetic oscilant asupra variației rezistenței de rupere la încovoiere a sistemului nanocompozit polimer/MWCNT-F3 în funcție de concentrația de nanotuburi de carbon (% MWCNT-F3)

Se observă un maxim al variației rezistenței de rupere la încovoiere a sistemului nanocompozit polimer / MWCNT-F3 la o concentrație a nanotuburilor de carbon acoperite cu oxid de fier (III) de 0,15%.

Se poate trage concluzia că valoarea de 0,15% a nanotuburilor de carbon acoperite cu oxid de fier (III) este optimul de concentrație pentru sistemul nanocompozit polimer/MWCNT-F3, obținut sub acțiunea câmpului magnetic oscilant.

Din analiza prin testul de încovoiere în trei puncte a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT în variantele cu nanotuburi de carbon în stare pură, funcționalizate (MWCNT-F1 și MWCNT-F2) și acoperite cu un strat de oxid de fier (III) (MWCNT-F3), se pun în evidență următoarele:

- confirmă tendința de creștere a proprietăților fizico-chimice a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT la toate concentrațiile și tipurile de funcționalizare a nanotuburilor de carbon;
- arată că procentul de variație a valorilor mărimilor caracteristice reprezintă un criteriu de performanță a sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT;
- această analiză realizează o ierarhie a sistemelor nanocompozite studiate în funcție de proprietățile mecanice investigate, cele mai bune valori obținându-se în cazul sistemului nanocompozit polimer/MWCNT-F3;
- cazul sistemelor nanocompozite polimer/MWCNT-F3 este studiat în cele două variante tehnologice de obținere și anume în absența și respectiv în prezența câmpului magnetic oscilant prin intermediul procentului de variație a rezistenței de rupere la încovoiere prin aplicarea câmpului magnetic oscilant;
- concluzionează asupra optimului de concentrație a nanotuburilor de carbon acoperite cu oxid de fier (III) la sistemele nanocompozite polimer/MWCNT-F3 ca având valoarea de 0,15% MWCNT-F3.

7. CONCLUZII FINALE ȘI PERSPECTIVE

- Nanocompozitele de tip polimer/CNT au o mare aplicabilitate în domeniul de vârf cum ar fi industria aerospațială, electronică și electrotehnică, construcții de mașini, construcții navale, medicină etc. Acest lucru este datorat în primul rând proprietăților și versatilității lor cât și tehnologiilor de punere în operă a multitudinii de piese și reperi necesare domeniilor în care sunt utilizate.
- Datorită costurilor mai mici a MWCNT-urilor față de celelalte tipuri de nanotuburi de carbon cum ar fi SWCNT și DWCNT, acestea conferă pieselor și dispozitivelor în tehnologiile de fabricare a nanocompozitelor, un raport preț / calitate deosebit de atractiv. Acest aspect este deosebit de important în realizarea unei direcții de cercetare pentru îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație și implicit a proprietăților acestora.
- În cadrul tehnologiilor de fabricație a nanocompozitelor polimer /MWCNT un aspect important care de fapt este definitoriu și în cadrul altor tehnologii de obținere de nanocompozite este realizarea unei compatibilități matrice / ranfort cât și foarte important obținerea unei bune dispersii a nanotuburilor de carbon în matricea polimerică.
- Compatibilizarea nanotuburilor de carbon de regulă se obține prin funcționalizarea acestora, introducerea de substanțe chimice de interfață care se adsorb, adsorb sau chemosorb pe suprafața lor și care pot realiza interacții fizico-chimice cu matricea polimerică.

- Dispersia nanotuburilor de carbon presupune în mod implicit o energie din afara sistemului precursor al nanocompozitului care trebuie utilizată de așa natură încât să se realizeze un raport optim entalpie/entropie în acesta.
- În lucrare s-a urmărit obținerea unei bune dispersii a MWCNT-urilor în matricea poliestică utilizată, acționând atât asupra modificării proprietăților de suprafață a nanotuburilor prin procedee de funcționalizare și acoperire cu un strat de oxid de fier (III) cât și asupra raportului entalpie/entropie prin tehnologia de dispersie adoptată.
- Tehnologia de funcționalizare și placare a MWCNT-urilor este originală și face obiectul unui brevet de invenție. Extinderea tehnicilor adoptate este de perspectivă și se poate aplica cu succes și altor tipuri de sisteme nanocompozite.
- Tehnologia de dispersie în trei trepte, mecanică-ultrasonoră-câmp magnetic oscilant, este de asemenea originală și face obiectul unui alt brevet de invenție, putând fi aplicată în cazul nanocompozitelor cu sisteme precursore similare din punct de vedere reologic și a proprietăților magnetice ale nanoparticulelor utilizate.
- Determinarea unui optim de concentrație a MWCNT-urilor în matricea poliestică a ținut cont de tehnologia de obținere a nanocompozitului polimer/ MWCNT, de tipul de nanotuburi de carbon (pure, funcționalizate, acoperite cu oxid de fier) și nu în ultimul rând de obținerea unui sistem dispers care să atingă pragul de percolare.
- Stabilirea variantei optime de nanocompozit polimer/ MWCNT s-a realizat pe baza interpretării corelate a tuturor rezultatelor obținute în urma analizelor și investigațiilor atât asupra materiilor prime, ale sistemelor precursore dar mai ales asupra nanocompozitelor propriu-zise.
- Metodologia de cercetare adoptată și modul de investigare a datelor experimentale poate constitui un model care poate fi aplicat și altor tipuri de nanocompozite obținute din nanoparticule diferite de nanotuburile de carbon, cu matrici altele decât rășinile poliesterice sau polimerice în general.
- Concluziile concrete desprinse din modul de interpretare a datelor experimentale au fost analizate într-un mod corelat urmărindu-se un obiectiv determinat al tehnologiei de obținere a nanocompozitelor de tip polimer/ MWCNT și anume un grad de dispersie cât mai ridicat care are drept consecințe directe creșterea calității materialului obținut.
- Optimumul determinat prin analize corelate de variație de vâscozitate a sistemelor precursore nanocompozitelor de tip polimer/ MWCNT, cât și analizelor asupra nanocompozitului propriu-zis (SEM, tribologice, mecanice, termice electrice etc.), se situează la o valoare de 0,175% a nanotuburilor de carbon în general folosite în această lucrare.
- Optimumul pentru cazul nanocompozitelor polimer/ MWCNT-F3, în care se poate aplica și un câmp magnetic oscilant extern (acest lucru presupunând introducerea cu ajutorul câmpului magnetic a unei energii suplimentare în sistem) se situează la o valoare de 0,15% a nanotuburilor de carbon acoperite cu un strat de oxid de fier(III).
- La materialul nanocompozit polimer/MWCNT-F3 polimerizat în câmp magnetic oscilant la concentrațiile mai mari de 0,15% și respectiv 0,20% apare un comportament nondistructiv fata de comportamentul distructiv pentru același tip de material obținut în absența câmpului magnetic oscilant. Explicatia schimbării comportamentului de la distructiv la nondistructiv și a scaderii importante a câmpului termic la contactul pin / epruveta de la 180°C la 45°C pentru materialul nanocompozit polimer/MWCNT-F3 0,15% și de la 160°C la 40°C pentru materialul nanocompozit polimer/MWCNT-F3 0,20% poate fi pusă în mod indubitabil pe seama realizării unei dispersii mult mai bune a MWCNT-F3 în câmp magnetic oscilant.

- Creșterea gradului de dispersie, pus în evidență prin variația de vâscozitate și analiza SEM, la nanocompozitele polimer / MWCNT-F3, este confirmată de toate celelalte analize realizate pe acest tip de nanocompozite obținându-se o creștere a performanțelor mecanice, termice, electrice etc. prin aplicarea unui câmp magnetic oscilant.
- Determinarea variantei optime din punct de vedere tehnologic pentru un sistem nanocompozit are în vedere analiza materiilor prime, interacțiile care se realizează la nivel de interfață, aplicarea unor măsuri de compatibilizare, atingerea unei stări de percolare la sistemul precursor nanocompozitului și nu în ultimul rând realizarea și menținerea unei stări dispersate a nanoparticulelor în matricea sistemului
- Aplicarea unei tehnologii de dispersie în trei trepte mecanică-ultrasonoră-câmp magnetic oscilant, trebuie să țină seama în treapta a treia în special de creerea condițiilor de propagare a câmpului magnetic oscilant în masa sistemului precursor ceea ce presupune realizarea matritelor din materiale diamagnetice.
- S-a lucrat pe matrite combinate sticlă-cauciuc pentru realizarea epruvetelor de nanocompozit . Industrial se propune a se lucra pe matrite realizate din sisteme ceramice sau materiale compozite polimerice.

CONTRIBUȚII PERSONALE

- Obținerea unui material nanocompozit poliester/MWCNT cu proprietăți mecanice, electrice, termice și tribologice îmbunătățite;
- Punerea la punct a unei tehnologii de modificare a suprafeței MWCNT-urilor prin metoda funcționalizării în medii oxidante acide și amoniacale;
- Punerea la punct a unei tehnologii de modificare a suprafeței MWCNT-urilor prin metoda acoperirii cu oxid de fier (III);
- Realizarea unei metode de stabilire a limitei de percolare a sistemelor precursoare materialelor nanocompozite prin analiza reologică comparativă;
- Stabilirea unei noi tehnologii de dispersie în trei etape (amestecare mecanică, amestecare ultrasonoră, amestecare în câmp magnetic oscilant) a MWCNT-urilor în matricea poliesterică nesaturată;
- Caracterizarea fizico-chimică a MWCNT-urilor funcționalizate precum și a MWCNT-urilor acoperite cu oxid de fier (III);
- Caracterizarea materialului nanocompozit poliester/MWCNT din punct de vedere mecanic, electric, termic, tribologic și prin microscopie electronică;
- Interpretarea rezultatelor în mod comparativ, cu scopul de a determina un optim de concentrație a MWCNT-urilor în obținerea performanțelor maxime în ceea ce privește multifuncționalitatea materialului nanocompozit preproiectat.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Ajayan, P.M., J.M. Lambert, *et al.* (1993). Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. *Chem. Phys. Lett.*, 215 (5), 509–517
- [5] Gay D. *Materiaux composites*, Editura "Hermes", Paris, 1991
- [16] Terrones, M. (2003). Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 419–501
- [17] Deheer, W.A., A. Chatelain, *et al.* (1995). A carbon nanotube field-emission electron source, *Science*, 270 (5239), 1179–1180
- [18] Zhang, Y.C. and X. Wang (2005). Thermal effects on interfacial stress transfer characteristics of carbon nanotubes/polymer composites, *Int. J. Solids Struct.*, 42 (20), 5399–5412
- [19] Graham, A.P., G.S. Duesberg, *et al.* (2005). How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap?, *Appl. Phys. A*, 80 (6), 1141–1151
- [20] Nguyen, C.V., Q. Ye, *et al.* (2005). Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology, *Measure. Sci. Technol.*, 16 (11), 2138–2146.
- [28] Suresh G.Advani "Processing and Properties of Nanocomposites", World Scientific Publishing, 2007
- [39] Johann Peter Reithmaier, Plamen Petkov, Wilhelm Kulish, Cyril Popov (2009) "Nanostructured materials for advanced technological applications", Springer, The NATO science for peace and security programme
- [62] Qian,D.,Dickey,E.C.,Andrews,R.,and Rantell,T., *Appl. Phys. Lett.*,76,2868–2870,2000
- [73] Kimura, T., Ago, H., Tobita, M., Ohshima, S., Kyotani, M., and Yumura, M., *Adv. Mater.*, 14, 1380–1383, 2002
- [125] Suresh G.Advani "Processing and Properties of Nanocomposites", World Scientific Publishing, 2007
- [144] McNally, T., *et al.*, Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 2005. 46(19): p. 8222-8232.
- [150] Matarredona, O., *et al.*, Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(48): p. 13357-13367.
- [157] Arnold, M.S., *et al.*, Encapsulation of carbon nanotubes by self assembling peptide amphiphiles. *Langmuir*, 2005. 21(10): p. 4705-4709.
- [172] Dyke, C.A. and J.M. Tour, Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004. 108(51): p. 11151-11159.
- [185] William A. Goddard III, Donald W. Brenner, Sergey E. Lyshevski, Gerald J. Iafrate "Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology, second edition, CRC Press, 2007,p.27-9 - 27-19
- [256] H.J. Mair, S. Roth, Eds.; "Elektrisch leitende Kunststoffe", Carl Hanser Hamburg, Germany, (1989)
- [260] **Murărescu M.**, Materiale compozite. Procese fizico-chimice la interfața matrice-fază complementară cu fibre, Referat din cadrul programului de pregătire doctorat, iulie 2008
- [261] **Murărescu M.**, Caracterizare chimică, fizică și structurală a materialelor și acoperirilor compozite, Referat din cadrul programului de pregătire doctorat, iulie 2008
- [262] **Murărescu M.**, Stadiul actual privind domeniul acoperirilor compozite cu fibre scurte, iunie 2009
- [263] C. Iticescu, G. Carac, **M. Murarescu**, O. Mitoseriu, *Effect of Nd₂O₃ Particles in the Copper Coatings Obtained by Electroless*, Al IX-lea Simpozion International Chimia Coloizilor si Suprafetelor, iunie 2008, Galati, Romania

- [264] Geta Carac, Catalina Iticescu, Thomas Lampke, **Monica Murarescu**, *Effect of nano-Al particles on the electrodeposition of Ni-Co alloys*, The 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 7 to 12, 2008, Seville, Spain
- [265] C. Iticescu, **M. Murărescu**, G. Cârâc, Influence of Nd_2O_3 in copper and copper composite coatings obtained by electroless plating, *Analele Universității din București – Chimie*, ISSN: 1844-0401, Anul XVIII (serie nouă), vol. I, pag. 51 – 57, 2009, http://journals.indexcopernicus.com/abstracted.php?level=2&id_jour=4345
- [269] D. Dima, **M. Murărescu**, G. Andrei, Research on polymeric composite materials with particles using comparative tests, The 2nd International Conference on Polymers Processing in Engineering PPE 2009, 22-23 October 2009, Academic Journal of Manufacturing Engineering – AJME, ISSN 1583-7904 (in press); web site: <http://www.webdesign-tm.eu/ajme/ajme.php>
- [270] D. Dima, G. Andrei, **M. Murărescu**, L. Andrei, A method for magnetic particles dispersion into a polymer matrix composite, 5th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids: Mass Transfer, Heat Transfer, Microstructure and Properties, Nanodiffusion and Nanostructured Materials, DSL 2009, pg. 113-114, 24-26 June 2009, Rome-Italy, www.dsi2009-rome.com;
- [272] Dima D, **Murarescu M**, Andrei G, 2010, Dispersion of carbon nanotubes coated with iron (III) oxide into polymer composite under oscillating magnetic field, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Volume: 5 Issue: 4 Pages: 1009-1014, Published: oct-dec 2010, FI=0,702
- [273] **Murarescu, M.**, Dima, D., Andrei, G., Roman, I., Chiculita, S., 2010, Multiwalled carbon nanotubes coated with iron (III) oxide and improved dispersion method for nanostructured polymer composites, *The Annals of University "Dunărea de Jos" of Galați, Fascicle VIII, 2010 (XVI)*, ISSN 1221-4590, Issue 2
- [274] **Murarescu, M.**, Dima, D., Andrei, G., Circiumaru, A., 2010, Method of carbon nanotubes dispersion in polymeric matrix, *Food and Environment Safety - Journal of Faculty of Food Engineering, Stefan cel Mare University – Suceava, Year LX, No.4 – 2010*, p.36-41. ISSN 2068 – 6609
- [275] Dima, D., **Murarescu, M.**, Andrei, G., Chiculita, S., 2010, An obtaining method for carbon nanotubes with modified surface, *Food and Environment Safety - Journal of Faculty of Food Engineering, Stefan cel Mare University – Suceava, Year LX, No.3 – 2010*, p.66-71. ISSN 2068 – 6609
- [276] Iticescu, C., **Murarescu, M.**, Comparative studies of composite coatings with CeO_2 and Nd_2O_3 in copper matrix by electroless plating, *Food and Environment Safety - Journal of Faculty of Food Engineering, Stefan cel Mare University – Suceava, Year IX, No.4 – 2010*, p.67-73
- [277] Dima, D., **Murarescu, M.**, Andrei, G., 2010, Research on polymeric composite materials with particles using comparative tests, *Academic Journal of Manufacturing Engineering, Timisoara*, vol.8, Issue 1/2010, p.43-49
- [278] Dima, D., **Murarescu, M.**, Andrei, G., Circiumaru, A., MWCNT Dispersion Method with Iron(III) Oxide in Unsaturated Polyester Matrix, *Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, Volume 21, No. 1, pp. 0073-0074*, ISSN 1726-9679, ISBN 978-3-901 509-73-5, Editor B Katalinic, Published by DAAAM International Vienna, Austria, EU, 2010
- [279] **Murarescu, M.**, Dima, D., Andrei, G., Chiculita, S., 2010, Polyester matrix nanocomposites reinforced with modified MWCNT by coating process, using iron (III) oxide in a vibrant magnetic field, *Conference Proceedings of the 2nd International Conference NANOCON 2010*, p.99, ISBN 978-80-87294-18-5, 1st Edition TANGER Ltd. Ostrava, Czech Republic, EU, 12-14 October, Olomouc, 2010

- [280] Dima, D., **Murarescu, M.**, Andrei, G., Circiumaru, A., Metodă de acoperire a nanotuburilor de carbon cu un strat molecular de oxid de Fe(III) in vederea obtinerii de materiale polimerice nanostructurate (Cerere de brevet A/ 00860/ 2010)
- [281] Dima, D., **Murarescu, M.**, Andrei, G., Circiumaru, A., Metodă de obtinere a materialelor compozite polimerice cu nanotuburi de carbon, prin dispersie succesivă mecanică, ultrasonică si magnetica (Cerere de brevet A/ 00859/ 2010)
- [282] Simona Chiculita, **Monica Murarescu**, Dumitru Dima, Gabriel Andrei, Polyester matrix nanocomposites reinforced with modified mwcnt by coating process, using iron (III) oxide in a vibrant magnetic field, North-Western Journal of Zoology, 2010
- [283] Andrei Gabriel, Circiumaru Adrian, Dima Dumitru, **Murarescu Monica**, A New Layered Architecture for Multifunctional Polymer-Based Nanocomposites, trimis și acceptat spre publicare la revista Materiale Plastice

