



UNIUNEA EUROPEANĂ



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI ȘI  
CERCETĂRII  
ȘTIINȚIFICE

OIOPODRU



Universitatea POLITEHNICA  
din Bucuresti

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de inginerie mecanică**



# **TEZĂ DE DOCTORAT**

## **REZUMAT**

### **STUDIUL PROPRIETĂȚILOR SISTEMELOR EPOXIDICE MODIFICATE CU SOLVENȚI ORGANICI**

### **STUDY REGARDING THE PROPERTIES OF ORGANIC SOLVENTS MODIFIED EPOXY SYSTEMS**

**Doctorand,**  
**Ing. Georgetel Miha**

**Conducător științific,**  
Prof univ.dr.ing. **Iulian Gabriel BÎRSAN**

Seria I6: Inginerie Mecanică Nr. 36

**Galați**  
**2017**





UNIUNEA EUROPEANĂ



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI ȘI  
CERCETĂRII  
ȘTIINȚIFICE

OIOISDRU



Universitatea POLITEHNICA  
din Bucuresti

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de inginerie mecanică**



# TEZĂ DE DOCTORAT

## STUDIUL PROPRIETĂȚILOR SISTEMELOR EPOXIDICE MODIFICATE CU SOLVENȚI ORGANICI

**Nume doctorand,**  
**Georgel Miha**

**Conducător științific,**

Prof univ.dr.ing. **Iulian Gabriel BÎRSAN**

**Referenți științifici**

Prof univ.dr.ing. Anton Hadăr

Prof univ.dr.ing. Dan – Mihai Constantinescu

Prof univ.dr.fiz. Adrian Cîrciumaru.

Seria I6: Inginerie Mecanică Nr. 36

**Galați**  
**2017**

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

**Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

**Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

**Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie-Engleză**

Seria U 2: **Filologie-Română**

Seria U 3: **Istorie**

**ROMÂNIA**  
**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE**  
**UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI**



**DECIZIA**

nr. 3592 R7.12.2016

Conform modificărilor aduse Codului studiilor universitare de doctorat prin Hotărârea Guvernului României nr. 134/2016 și de Regulamentul de organizare și funcționare al CNATDCU aprobat prin Ordinul Ministrului Educației Naționale și Cercetării Științifice nr. 3482/24.03.2016;  
având în vedere referatul conducătorului științific Prof.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN nr. 41916/21.12.2016, privind propunerea comisiei de susținere publică a tezei de doctorat;  
conform aprobării Consiliului pentru studiile universitare de doctorat în data de 27.12.2016  
în baza Ordinului Ministrului Educației Naționale și Cercetării Științifice nr. 3174/18.02.2016 privind numirea rectorului;

**Rectorul universității decide:**

**Art. 1.** Se numește comisia pentru evaluarea și susținerea publică a tezei de doctorat de către doctorand/a/ul **ing. MIHU S. GEORGEL**, domeniul **Inginerie mecanică**, în următoarea componență:

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>1. Președinte</b>             | <b>Prof.dr.ing. Elena MEREUȚĂ</b><br>Prorector - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați    |
| <b>2. Conducător de doctorat</b> | <b>Prof.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN</b><br>Rector-Universitatea ”Dunărea de Jos” din Galați |
| <b>3. Referent oficial</b>       | <b>Prof.dr.ing. Anton HADĂR</b><br>Universitatea POLITEHNICA din București                    |
| <b>4. Referent oficial</b>       | <b>Prof.dr.ing. Dan-Mihai CONSTANTINESCU</b><br>Universitatea POLITEHNICA din București       |
| <b>5. Referent oficial</b>       | <b>Prof.dr.fiz. Adrian CÎRCIUMARU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați            |

**Art. 2.** Școala doctorală de Inginerie, Secretariatul doctorat, Compartimentul salarizare și Serviciul financiar vor duce la îndeplinire prevederile prezentei decizii.

Prof. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN





## CUPRINS

<b>1. Introducere .....</b>	<b>9 (11)</b>
<b>2. Materiale compozite. Tendințe actuale .....</b>	<b>10 (15)</b>
2.1. Clasificarea materialelor compozite.....	10 (15)
2.2. Rășini epoxidice.....	10 (16)
2.3. Polimeri – materiale compozite .....	10 (17)
2.4. Agenți de modificare .....	11 (20)
2.5. Solvenți folosiți la diluarea rășinilor, dizolvarea aditivilor .....	11 (22)
<b>3. Obiective ale cercetării .....</b>	<b>13 (24)</b>
<b>4. Formarea materialelor compozite și extragerea epruvetelor .....</b>	<b>15 (26)</b>
4.1. Materiale utilizate .....	15 (27)
4.1.1. Rășini epoxidice.....	15 (27)
4.1.2. Aditivi și agenți de modificare a proprietăților .....	16 (30)
4.1.3. Solvenți.....	16 (31)
4.2. Formarea materialelor compozite .....	16 (32)
4.2.1. Formarea materialelor compozite cu agenți de modificare anorganici, Nichel și Fier.....	17 (33)
4.2.2. Formarea materialelor compozite cu agenți de modificare organici.....	17 (34)
4.3. Extragerea epruvetelor.....	18 (36)
<b>5. Aparatele folosite pentru analiza proprietăților materialelor formate cu agenți de modificare anorganici și organici.....</b>	<b>19 (39)</b>
5.1. TMA/SDTA 840.....	19 (39)
5.2. DSC .....	19 (39)
5.3. Tribometru – TRM 1000 .....	19 (39)
5.4. Mașina de încercări mecanice - INSTRON 8802.....	19 (40)
5.5. RLC-metru - Protek 9216A.....	20 (40)
<b>6. Rezultate și discuții.....</b>	<b>21 (41)</b>
6.1. Proprietățile termice ale materialelor compozite modificate cu agenți anorganici ....	21 (41)
6.1.1. Coeficientul de dilatare termică .....	21 (41)
6.1.2. Căldura specifică .....	25 (50)
6.1.3. Analize structurale SEM ale materialelor modificate cu agenți anorganici ...	29 (58)
6.2. Proprietățile tribologice ale materialelor compozite modificate cu agenți organici....	29 (62)
6.3. Proprietățile mecanice ale materialelor compozite modificate cu agenți organici.....	34 (70)
6.3.1. Proprietățile mecanice la compresiune.....	34 (70)
6.3.2. Proprietățile mecanice la încovoiere în trei puncte .....	40 (77)
6.3.3. Proprietățile mecanice la tracțiune .....	45 (83)
6.4. Proprietăți electromagnetice ale materialelor compozite modificate cu agenți organici.....	52 (90)
<b>7. Concluzii și direcții de cercetare.....</b>	<b>59 (97)</b>
<b>8. Lista lucrărilor publicate și prezentate la conferințe naționale și internaționale .....</b>	<b>65 (103)</b>
<b>9. Bibliografie .....</b>	<b>66 (104)</b>





## 1. Introducere

Scopul acestui studiu constă în formarea de noi materiale compozite modificate cu solvenți organici care să aibă proprietăți multifuncționale. Astfel ne dorim să formăm materiale compozite cu proprietăți electrice îmbunătățite dar fără să afecteze proprietățile mecanice ale acestora.

Dezvoltarea continuă de noi materiale cu proprietăți îmbunătățite pentru a putea fi folosite pe o scară largă, impune ca actuala etapă de dezvoltare a omeniilor să fie caracterizată, în comparație cu epocile anterioare și ținând cont de aportul adus și cerut de compozite, drept epoca materialelor compozite. Spre deosebire de materialele tradiționale, materialele compozite sunt create astfel încât, prin proprietățile lor să se poată adapta exigențelor de utilizare. Proiectarea acestora făcându-se pe baza caracteristicilor materialelor componente, astfel în funcție de domeniul în care se dorește utilizarea lor, materialele compozite trebuie să îndeplinească anumite proprietăți impuse de acesta.

Ideea inițială a studiului a fost aceea de a realiza alăturări de compozite polimerice care, împreună cu un electrolit, să permită acumularea energiei câmpului electric pentru utilizarea ulterioară a acesteia. În literatura de specialitate un astfel de sistem este denumit baterie structurală și, în cercetarea științifică actuală, reprezintă o provocare nu numai pentru fizicieni și chimiști dar și pentru producătorii sau proiectanții de materiale compozite. Astfel de materiale ar putea fi utilizate pentru realizarea structurilor compozite armate și, astfel, ar fi posibilă obținerea unor structuri compozite cu – cel puțin – dublu scop: protecția (prin proprietățile mecanice) și stocarea energiei electrice.

Agenții de modificare anorganici pentru cele trei sisteme epoxidice au fost aleși pentru a obține materiale compozite care, eventual, să permită stocarea energiei câmpului electric pe principiul simplu al pilelor chimice cu fier și nichel (cunoscute mai ales pentru durabilitatea lor). Pentru aceasta a fost folosit amestec de nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu pentru un tip de material și amestec de pulbere de fier și oxid de fier pentru celălalt material (cele două tipuri materiale urmând să fie electrozii pilei). Din păcate, modificarea celor trei sisteme epoxidice cu agenți anorganici s-a dovedit a fi un eșec (din perspectiva utilizării lor în scopul propus) testele desfășurate pentru verificarea ipotezei fiind eșuate în special datorită faptului că materialele formate erau lipsite de pori și, deci, nu permiteau pătrunderea electrolitului în volumul lor. Prin urmare, studiul a fost orientat către analiza posibilităților de a obține materiale epoxidice poroase. În această etapă a fost analizată posibilitatea utilizării polisulfonei (polimer care formează structuri poroase) în amestec cu rășinile epoxidice. Testele de dispersie ale polisulfonei în cele trei tipuri de rășini epoxidice au avut, de asemenea, rezultate slabe astfel încât, bazat pe experiența unora dintre colegii de la Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide, studiul a continuat cu analiza dispersiei soluțiilor de polisulfonă în rășinile epoxidice.

În literatura de specialitate sunt recomandați trei solvenți organici cu eficacitate ridicată în cazul polimerilor. Toți acești trei solvenți au fost folosiți pentru a modifica proprietățile celor trei sisteme epoxidice analizate astfel încât să se poată contura o imagine a efectului prezenței acestora în volumul polimerului asupra proprietăților materialelor formate. Mai mult decât atât, este posibil ca utilizând acești solvenți, să poată fi incluși în volumul polimerului alți agenți organici care, la un tratament corespunzător (încălzire, iradiere) să se descompună (din punct de vedere chimic) conducând la apariția unor structuri nanometrice.

## 2. Materiale compozite. Tendințe actuale

### 2.1. Clasificarea materialelor compozite

Materialele compozite sunt realizate din diferite tipuri de materiale. Ele oferă o combinație unică de proprietăți mecanice și fizice care nu pot fi găsite la un singur material. Ele au o densitate scăzută, rezistență la temperaturi ridicate, precum și un comportament bun la șoc ce recomandă utilizarea lor [1], [2] în cele mai comune sau cele mai speciale aplicații.

*Materialele compozite se definesc ca fiind sisteme de corpuri solide, deformabile, obținute prin combinații la scară macroscopică ale mai multor materiale cu proprietăți diferite.*

Odată cu evoluția cercetărilor în domeniul materialelor compozite acestea au fost definite în diferite moduri. Dacă acum patru decenii un material compozit era definit ca amestecul a cel puțin două materiale de naturi diferite cu scopul de a obține un al treilea cu proprietăți diferite, la ora actuală un material compozit este definit ca un material format din cel puțin două faze ce nu interacționează chimic și induc materialului format proprietăți superioare prin intermediul interfazelor.

### 2.2. Rășini epoxidice

Rășinile epoxidice sunt materiale termorigide folosite pe o scară largă datorită caracteristicilor lor speciale din punct de vedere mecanic și termic. Rășinile epoxidice prezintă un interes sporit deoarece fac parte din categoria materialelor practice, de exemplu pot fi folosite ca adezivi structurali, agenți de acoperire, sau ca matrice polimerice [3].

Un factor important la proiectarea materialelor compozite este cantitatea de fibre a agentului de armare, deoarece acesta influențează proprietățile mecanice și termomecanice ale materialului rezultat. Pentru a obține un material cu proprietăți utile unei aplicații, este important să se știe modul în care modificările de performanță ale materialelor compozite depind de cantitatea fibrelor de armare. Acum trei decenii o preocupare în domeniul materialelor compozite era influența cantității fibrelor de armare asupra proprietăților materialului format [4,5,6,7,8], astfel s-a observat că includerea de fibre fragile în matricele termorigide și termoplastice duce la materiale compozite cu rezistență scăzută la eroziune.

### 2.3. Polimeri – materiale compozite

Polimerul după cum indică și cuvântul este o substanță formată din poli (mai mulți) și meri (sau monomeri), unde monomerul este unitatea de bază sau structurală a polimerului. Aceste unități de bază sunt legate prin legături chimice (de cele mai multe ori) covalente ce formează un lanț. Gradul de polimerizare al unui polimer este egal cu numărul unităților de bază ce se repetă, sau raportul dintre masa lanțului de polimer  $M$  și masa unității de bază  $m$ . În condițiile în care gradul de polimerizare este mic, conținând câteva unități de bază substanța se va numi oligomer și face trecerea între substanțele obișnuite și polimeri.

Astfel compușii cu gradul de polimerizare egal cu 50, sunt denumiți oligomeri, iar compușii ce au un grad de polimerizare ce depășește aceasta valoare sunt polimeri.

Rășinile epoxidice au o gamă largă de aplicații, datorită performanțelor lor remarcabile [9] și au făcut obiectul unei multitudini de brevete și publicații tehnice [10].

Progresele recente în domeniul polimerilor cu conductivitate intrinsecă (ICPS), precum și în domeniul compozitelor polimerice conductoare (CPC) umplute cu fibre naturale sunt revizuite sistematic. Posibilitățile de utilizare ale fibrelor naturale ca materiale de umplutură pentru ICPS și CPC pentru a forma fibre conductoare au caracteristici unice, cum ar fi conductivitatea electrică, rezistența mecanică, ce au permis ca acestea să fie puse în aplicare în multe aplicații noi și interesante, inclusiv antene, senzori chimici, inginerie tisulară, sonde neuronale, biosenzori, bio-servomotoare, pile de combustie etc. [11].

Compozitele magnetice moi (SMC) sunt remarcabile precum materialele magnetice compuse din particule mici feromagnetice izolate. Ele posedă anumite proprietăți mecanice și electromagnetice foarte bune, de exemplu pierderi extrem de scăzute și relativ scăzute de energie la frecvențe medii și mai mari (din cauza unui strat izolator între particulele de pulbere de fier, curenții turbionari sunt minimizați). Procesul de fabricație reușește să asigure o producție de masă ieftină, ceea ce face ca acestea să fie capabile să concureze cu materialele folosite în mod tradițional, cum ar fi oțelurile FeSi sau feritele magnetice la un cost de producție similar sau chiar mai ieftin [12], [13], [10], [14], [15].

În sistemele de baterii litium ion, separatorul joacă un rol-cheie în ceea ce privește performanța, astfel compozitele polimerice și amestecurile de polimeri au fost frecvent utilizate ca separatoare de baterii din cauza proprietăților specifice.

Un separator al bateriei se poate obține în două etape și anume, în primul rând sărurile sunt dizolvate într-un solvent și după adăugat la un polimer gazdă pentru a asigura o stabilitate mecanică adecvată;

Cu includerea materialelor feroelectrice în matricea polimerică este de așteptat să crească numărul transportului de litium, și prin urmare, conductivitatea ionică datorită polarizării umpluturilor.

Cele mai multe matrice polimerice arată constantă dielectrică relativ scăzută, având o limitare a disocierii sărurilor electrolit, astfel prin adăugarea de ceramică feroelectrică, cu constantă dielectrică ridicată, crește polaritatea compozitului și poate îmbunătăți, de asemenea, interfața de litium / electrolit.

## 2.4. Agenți de modificare

Pentru obținerea unor performanțe optime a materialului compozit și implicit, cu costuri minime, se folosesc o varietate de materiale de aditivare sau modificatori [16].

Astfel, introducerea unor aditivi în compozitele polimerice determină îmbunătățirea stabilității dimensionale, creșterea modulului de elasticitate, scăderea coeficientului de dilatare termică, creșterea rezistenței la abraziune, [17], [18], din acest motiv toate materialele compozite au în componența lor un aditiv, cu diferite concentrații pentru a obține proprietățile dorite.

Comparativ cu fibrele, particulele sunt mai ușor de realizat și de înglobat în materialul matricei, astfel pulberile pot fi clasificate:

- după proveniență - organice și anorganice;
- după dimensiune - nano, micro, macro;

Conform studiilor [19, 20, 21, 22] privind impactul asupra mediului a deșeurilor polimerice, a crescut interesul pentru formarea unor noi clase de polimeri biodegradabili. Prin urmare crearea unei clase noi de compozite ce întrunește toate caracteristicile necesare presupune costuri ridicate. Optimizarea costurilor de producție a compozitelor biodegradabile impune folosirea unor aditivi, componenți ieftini.

Pentru a crește gradul biodegradabilității a compozitelor, polimerii sunt aditivați cu  $\alpha$ -D-glucoză conform studiilor [23], [24], [25], [26], [27], [28].  $\alpha$ -d-Glucoza este o monozaharidă biologică inelară cu grupări hidroxil terminale, care pot fi utilizate pentru modificarea selectivă a rășinii [29], [30]. Deoarece glucoza este una dintre substanțele nutritive ale metabolismului în organism, are compatibilitate biologică bună pentru utilizarea materialelor compozite modificate cu glucoză în domeniul medical [28].

Rășinile epoxidice se pot aditiva cu derivați d-glucoză, conform studiilor [31, 32, 33] acestea fiind compatibile permițând polimerizarea.

Prin aditivarea polimerilor cu glucoză compozitul obținut este un material cu memorie ce are capacitatea de a-și reveni la forma inițială în raport de 70% [34,35].

## 2.5. Solvenți folosiți la diluarea rășinilor, dizolvarea aditivilor

Solventul este mai eficient pentru a dizolva un material dacă deține grupări funcționale, din acest motiv de preferat este ca materialul să fie de aceeași natură cu solventul (natura organică). Pentru a evita reacțiile nedorite dintre material și solvent trebuie să se cunoască reactivitatea chimică a solventului.

De exemplu dimetilformamida, metilcelosolv, 1-metoxi-2-propanol, N-metil-2-pirolidinonă (NMP) cresc stabilitatea chimică a matricei epoxidice reducând posibilitatea de neutralizare a materialului compozit [36].

La ora actuală solvenții sunt folosiți pe scară largă la formarea membranelor de polisulfonă asimetrice, performanța de separare a membranei depinde foarte mult de polaritatea solventului folosit, astfel cel mai utilizat solvent este N-metil-2-pirolidinonă (NMP). Acest solvent a fost adăugat datorită caracteristicilor sale, de solvent nepolar ce a îmbunătățit formarea membranelor de polisulfonă fără defecte. Prin urmare inclusiv proprietățile solventului pot impune caracteristici noi, îmbunătățite materialului final, aici caracteristica cea mai importantă a solventului, N-metil-2-pirolidona (NMP) a fost polaritatea acestuia [37, 38, 39].

Principalele criterii, observate din experiență pentru ca mixarea să fie un succes sunt:

- amestecarea să se realizeze la o viteză constantă;
- amestecarea să fie făcută doar într-o singură direcție;
- să se evite mișcările oscilatorii pentru a nu introduce bule de aer în rășină, fapt ce ar aduce prejudicii materialului finit;

### 3. Obiective ale cercetării

În funcție de sursele bibliografice analizate privind formarea, caracterizarea și testarea materialelor compozite obținute cu ajutorul rășinilor epoxidice, importanța aditivilor, solvenților, folosiți în formarea materialelor, privind rolul pe care îl au în modificarea proprietăților rășinilor epoxidice se poate face o analiză asupra materialelor compozite cu matrice epoxidică modificată realizate. În urma acestor analize se știe că testele cu polisulfonă dizolvată direct în componentele sistemelor epoxidice s-au dovedit a fi ineficiente [40] și, ca o consecință trebuie utilizați solvenți. Pe de altă parte, utilizarea unor solvenți produce, prin prezența moleculelor solventului în volumul polimerului, modificări ale proprietăților acestuia.

Inițial, studiul a fost proiectat pentru investigarea posibilității obținerii bateriilor structurale prin utilizarea unor materiale ieftine care vizau îmbunătățirea unor anumite proprietăți sau care, prin simpla prezență a unor materiale pulverulente în volumul polimerului, să permită utilizarea compozitului polimeric format ca electrod al unei pile electrice. În această primă etapă obiectivele au fost:

- analiza bibliografică a tipurilor de baterii existente;
- stabilirea bateriilor celor mai susceptibile de a fi reinterpretate din prisma compozitelor;
- analiza disponibilității materialelor;
- realizarea materialelor compozite modificate cu pulberi
  - alegerea polimerilor;
  - stabilirea pulberilor (eventual producerea lor);
  - stabilirea strategiilor de dispersie a pulberilor;
  - stabilirea fracțiilor masice ale pulberilor;
- analiza proprietăților materialelor formate;
- analiza structurală a materialelor formate;
- analiza capacității de stocare a energiei.

Toate aceste obiective au fost atinse în etapa inițială a studiului. Din nefericire ultimul obiectiv, atins și el, a condus la concluzia că materialele formate nu pot fi folosite ca electrozi pentru formarea unei baterii structurale, în primul rând, datorită faptului că materialele formate nu permiteau contactul dintre electrolit și componentele active ale electrozilor (pulberile anorganice) deoarece acestea din urmă erau acoperite cu un strat izolator de polimer. O soluție, în acest sens putea fi constituită de creșterea porozității polimerului fără a modifica esențial proprietățile mecanice ale acestuia (deci, excluzând obținerea unei spume epoxidice).

Bazat pe alte analize bibliografice a fost aleasă soluția amestecului polimeric dintre rășina epoxidică și polisulfonă. Polisulfona este un polimer utilizat pentru obținerea membranelor de tratare a apelor uzate și, deci, permite obținerea unor structuri poroase. În această a doua etapă au fost stabilite următoarele obiective:

- analiza solubilității polisulfonei în componentele celor trei rășini epoxidice utilizate;
- găsirea soluțiilor optime de dispersie a polisulfonei în volumul rășinii epoxidice;
- analiza comportării amestecurilor în timpul polimerizării;
- analiza proprietăților materialelor formate.

Dintre aceste obiective numai primul a fost îndeplinit și în sensul cel mai nefavorabil din punctul de vedere al obiectivului declarat inițial, în sensul că, indiferent de tipurile de agenți fizici externi utilizați – mecanici, termici, ondulatorii, electromagnetici – niciuna dintre cele șase substanțe chimice (câte două pentru fiecare sistem epoxidic, rășina și întăritorul) nu s-au dovedit solvenți ai polisulfonei și nici nu au permis dispersia acesteia în volumul substanței respective.

Din acest motiv, într-o a treia etapă a studiului, a fost propusă utilizarea unui solvent pentru solvatarea polisulfonei și introducerea acestei soluții în amestecul prepolimeric al fiecărui sistem epoxidic. Din păcate, utilizarea acestei metode presupune, în primul rând, cunoașterea modului

În care utilizarea solventului modifică proprietățile sistemelor epoxidice, pentru a înțelege, ulterior, care este efectul soluției de polisulfonă.

Din aceste considerente am ales trei solvenți în care știm că e solubilă polisulfona [128] și astfel să folosim soluții pentru a modifica cele trei sisteme epoxidice. Odată însă cu utilizarea solventului a apărut și ideea de a-l folosi pentru a plasa în volumul rășinii epoxidice substanțe organice care prin descompunere să conducă la obținerea fie a materialelor poroase fie a materialelor nano-structurate. Astfel, în final, obiectivele studiului sunt:

- studiu bibliografic privind solvenții organici;
- stabilirea solvenților organici ce urmează a fi utilizați;
- identificarea materialelor organice care prin descompunere termică ar putea conduce la nanostructurarea unui polimer;
- studiul solubilității acestor substanțe organice în solvenții polisulfonei;
- formarea materialelor epoxidice modificate prin adăugarea solvenților;
- formarea materialelor compozite cu matrice epoxidice modificate cu soluții de amidon și glucoză;
- analiza proprietăților mecanice ale materialelor modificate cu solvenți;
- analiza proprietăților mecanice ale materialelor modificate cu amidon și glucoză;
- analiza proprietăților electromagnetice ale sistemelor epoxidice modificate;
- analiza proprietăților termice ale materialelor formate.

## 4. Formarea materialelor compozite și extragerea epruvetelor

La formarea materialelor compozite am folosit ca agenți de modificare compuși anorganici (pulberi de oxid de fier și fier, pulberi de nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu), solvenți (DMF, NMP și 1,4 D) și compuși organici (amidon și glucoză).

Unii agenți prezintă tendințe de aglomerare și pentru a evita această problemă în amestecul pre-polimeric se introduc dispersanți care pot fi lichizi sau sub formă de pulberi. Fenomenul de aglomerare a particulelor în matrice duce la slăbirea proprietăților mecanice, toate aglomerările de acest tip fiind considerate defecte în rețeaua polimerului și acționând – în cazul testelor mecanice – ca și concentratori de efort. Din punct de vedere fizic prezența aglomerărilor conduce la obținerea unor materiale ce nu pot fi considerate medii izotrope și deci necesită analize laborioase pentru determinarea parametrilor caracteristici. Din categoria agenților de dispersie pulverulenți sunt cunoscuți: amidonul, argila, talcul.

Omogenizarea amestecurilor realizate între o componentă a sistemului epoxidic (rășină sau întăritor) sau a amestecului prepolimeric (amestecul de rășină și întăritor aflat în stare de gel) cu agentul folosit pentru modificarea unora dintre proprietățile polimerului reprezintă, de asemenea, o provocare și se poate realiza în mod diferit pentru soluții lichide ce pot fi omogenizate prin mixare mecanică și, respectiv, pulberi – în special cele micro- sau nano-metrice cazuri în care mixarea mecanică poate fi însoțită de ultrasonarea amestecului și controlul temperaturii astfel încât să fie asigurate condițiile de vâscozitate ale amestecului [41].

Pentru realizarea materialelor compozite dorite, am folosit trei tipuri de rășină epoxidică, Epiphen RE4020/DE4020 (producător Bostik), Epoxy resin HT 2 (producător R&G), și Epoxy resin C (producător R&G).

### 4.1. Materiale utilizate

Materialele utilizate la realizarea compozitelor cu matrice polimerică modificată, conform studiilor anterioare au fost alese tocmai pentru a fi compatibile iar interfețele dintre ele să permită obținerea unor proprietăți îmbunătățite față de rășinile epoxidice, astfel în cele ce urmează sunt prezentate caracteristicile rășinilor folosite, agenților de modificare, aditivilor cât și ale solvenților folosiți în realizarea acestor noi materiale compozite.

Realizarea unui material compozit polimeric care să dețină proprietăți îmbunătățite față de rășinile epoxidice folosite presupune parcurgerea unor etape:

- stabilirea matricei polimerice, în funcție de densitatea în stare polimerizată, timpul de polimerizare și temperatura mediului ambiant, temperatura atinsă în timpul polimerizării, manevrabilitatea dată de timpul de gel, toxicitate;
- stabilirea tipului de aditiv și natura acestuia: dimensiunea particulelor, comportamentul la dispersia în pre-polimer și capacitatea de a se dizolva în solvenți.

#### 4.1.1. Rășini epoxidice

Pentru realizarea materialelor compozite propuse am folosit la formare trei rășini epoxidice amintite mai sus și, notate în cadrul acestei lucrări cu E, H și C. Aceste trei rășini au fost alese deoarece sunt printre cele mai utilizate datorită calităților pe care le au, rezistență foarte bună la umiditate și la radiațiile ultraviolete, o aderență excelentă iar după polimerizarea completă o rezistență termică bună, un aspect transparent și nu în ultimul rând avantajul mare că polimerizarea se realizează la temperatura mediului ambiant în maxim 24 ore.

Toate cele trei sisteme epoxidice asigură un timp de gel suficient de lung pentru ca omogenizarea aditivilor să fie completă, respectiv pentru turnarea în matrițele stabilite anterior. Matrițele alese au fost de tip plăci cu dimensiunea de 14x14 cm, care au fost folosite pentru caracterizarea electromagnetică urmată de extragerea epruvetelor cu ajutorul mașinii de tăiat cu

jet de apă ce au fost folosite la tracțiune cât și sub formă de cilindri pentru realizarea probelor utilizate la caracterizarea tribologică, la testele mecanice de compresiune și încovoiere.

#### 4.1.2. Aditivi și agenți de modificare a proprietăților

În urma studiilor bibliografice referitoare la baterii, în conformitate cu obiectivul de a obține materiale compozite ieftine, a fost aleasă varianta de utilizare a fierului și nichelului pentru a obține electrozii elementului activ (acumulatorul de energie electrică). Bateriile Ni-Fe s-au dovedit cele mai eficiente (deși masa lor foarte mare le face destul de incomode în utilizare) prezentând, practic, un număr infinit de cicluri de reîncărcare. Acesta este motivul pentru care a fost testată ipoteza de a obține compozite (cu matrice epoxidică) încărcate cu fier și, respectiv, nichel, care să poată fi folosite ca electrozi și care să permită (ulterior) formarea unor compozite armate obținând, astfel, baterii structurale. Încercarea a constatat din a încărca rășinile epoxidice cu pulberi de fier și oxid de fier și, respectiv, nichel și oxid de nichel. În etapa de proiectare, analizând posibilitățile reale de a obține materialele dorite, a fost luată decizia de a utiliza, de asemenea, pulbere de zinc, alături de cea de nichel, precum și hidroxid de sodiu pentru intensificarea caracterului electropozitiv. În mod evident, pulberile metalice nu interacționează cu matricea epoxidică când aceasta este polimerizată dar, după cum s-a dovedit ulterior, sunt afectate la momentul dispersării lor în componentele sistemului epoxidic, în special datorită prezenței grupărilor hidroxil în moleculele de bisfenol A.

Agenții de modificare organici folosiți au fost aleși și datorită faptului că se găsesc în majoritatea plantelor „verzi”, deci în funcție de proveniența lor putem spune că sunt materiale regenerabile. Astfel s-a urmărit și formarea unor materiale compozite biodegradabile iar costurile de achiziție ale agenților de modificare sunt reduse. În urma acestor considerente am folosit ca agenți de modificare, amidonul cumpărat de la un supermarket din Galați și glucoza cu o puritate de 99,5% ce a fost achiziționată de la Sigma Aldrich.

#### 4.1.3. Solvenți

După alegerea agenților de modificare organici am făcut teste de solubilitate în trei solvenți organici, astfel am observat că amidonul se dizolvă în fiecare solvent, fără nici o altă intervenție specială, sau condiție termică, ci numai prin agitare. În ceea ce privește testele de solubilitate pentru glucoză, a fost nevoie de 15 minute de agitare la o temperatură constantă de 50°C pentru a se dizolva în N,N-dimetilformamidă (DMF) și 30 de minute în 1-metil-2-pirolidinonă (NMP).

N,N Dimetilformamida este un solvent organic și în mod obișnuit este abreviat ca DMF, aparține clasei de solvenți aprotici dipolari, se prezintă ca un lichid incolor, este miscibil cu apă și cu toate lichidele organice.

1-metil, 2-pirolidona este abreviat ca NMP, este folosit în industrie ca aditiv în vopsea, pentru acoperirea suprafețelor sau ca solvent pentru curățare, degresare și diluare. N-metil-2-pirolidona (NMP) este un compus organic, lichid incolor, este miscibil cu apă și cu majoritatea solvenților organici obișnuiți.

1,4-dioxan, de multe ori pur și simplu este numit dioxan, deoarece ceilalți izomeri, respectiv 1,2 și 1,3 sunt rari. 1,4-dioxan este un compus organic heterociclic, iar în această lucrare îl vom abrevia drept 1,4-D.

## 4.2. Formarea materialelor compozite

Pentru formarea materialelor au fost parcurse câteva etape:

- determinarea metodei de dispersie a pulberilor anorganice și a agenților de modificare organici;
- stabilirea tipului de matriță;
- obținerea dispersiilor pulberilor anorganice în volumul sistemelor epoxidice;
- obținerea soluțiilor de concentrație 50% cu solvenți și agenții de modificare organici.

În funcție de forma reperului dorit și realizat în concordanță cu proprietățile ce urmează a fi determinate și ținând cont de posibilitatea de a extrage epruvetele necesare testelor, conform



standardelor impuse de aparatele și echipamentele folosite la determinarea proprietăților, compozitele au fost formate prin matrițare în matrițe pentru a obține plăci și, respectiv, cilindri.

Pentru toate materialele proiectate au fost formate câte două plăci (în matrițe de sticlă) și câte șase cilindri (în matrițe din polipropilenă de josă densitate).

#### 4.2.1. Formarea materialelor compozite cu agenți de modificare anorganici, Nichel și Fier

Pentru a atinge primele obiective propuse, au fost formate două tipuri de materiale în care agenții de modificare anorganici folosiți au fost, în proporție mai mare, Fe, și Ni, cu toate cele trei sisteme epoxidice disponibile. Dat fiind faptul că, la ora actuală, cele mai eficiente baterii sunt bateriile Ni-Fe, studiul s-a axat pe utilizarea acestora ca agenți de modificare a proprietăților polimerului cu scopul de a identifica posibilitatea de a utiliza compozitele formate ca elemente ale bateriilor structurale.

*Tabel 1 Denumire materiale formate cu agenți de modificare anorganici.*

NR. CRT	RĂȘINĂ	EIPHEN Referință	HT2 Referință	C Referință
1	Nichel	EN	HN	CN
2	Fier	EF	HF	CF

#### 4.2.2. Formarea materialelor compozite cu agenți de modificare organici

Pentru compararea viitoarelor rezultate am format întâi materiale cu cele trei rășini epoxidice nemodificate, după care de rășinile epoxidice modificate cu 10% solvent din cantitatea de rășină epoxidică folosită. Cantitatea de rășină a fost stabilită după calcularea volumului necesar pentru a turna două plăci și șase tuburi, luând în considerare și un plus de 10% ca fiind pierderi.

Prin urmare după efectuarea testelor de solubilitate ale celor doi aditivi în solvenții aleși, am format soluții de concentrație 50%, pe care le-am folosit ca agent de modificare pentru cele trei tipuri de rășini epoxidice și implicit formarea de noi materiale compozite.

Conform metodei de mai sus și a condițiilor expuse au fost formate 18 materiale compozite modificate cu o soluție de concentrație 50% cu un raport masic de 9%, 9 materiale compozite modificate cu 10% solvent și 3 materiale de referință. În tabelul de mai jos sunt date denumirile materialelor obținute, în total 30 de materiale din care 27 sunt materiale compozite modificate.

*Tabel 2. Denumire materiale formate cu agenți de modificare organici.*

NR. CRT	RĂȘINĂ SOLUȚIE	EIPHEN E0	HT2 H0	C C0
1	DMF	E1	H1	C1
2	DMF Amidon	E2	H2	C2
3	DMF Glucoza	E3	H3	C3
4	1,4 - D	E4	H4	C4
5	1,4 - D Amidon	E5	H5	C5
6	1,4 - D Glucoza	E6	H6	C6
7	NMP	E7	H7	C7
8	NMP Amidon	E8	H8	C8
9	NMP Glucoza	E9	H9	C9

### **4.3. Extragerea epruvetelor**

Extragerea materialelor compozite din matrițele cilindrice a fost realizată prin distrugerea tubului cilindric prin metode mecanice. Pentru fiecare set de parametri ai materialului compozit ce urma a fi caracterizat au fost pregătite epruvetele la dimensiunile cerute de standardele aparatelor și echipamentelor utilizate.

După extragerea epruvetelor din matrițele cilindrice prima operațiune a constat în eliminarea unui centimetru din fiecare capăt a tubului (unul avea impurități de la plastilină, celălalt din cauza formei convexe a materialului format, datorită contracției). Pentru această operațiune și cea de extragere a epruvetelor cu dimensiunile impuse de stasul aparatelor ce urmau a fi folosite pentru caracterizarea materialelor compozite din punct de vedere mecanic (încovoiere, compresiune) și termic s-a folosit strungul – Micomat 10.

Pentru extragerea epruvetelor necesare testelor de tracțiune s-a folosit mașina de tăiat cu jet de apă – IWM CTA1313U.

## **5. Aparatele folosite pentru analiza proprietăților materialelor formate cu agenți de modificare anorganici și organici**

Pentru a determina proprietățile noilor materiale compozite formate cu agenți de modificare anorganici și organici au fost folosite următoarele aparate:

- TMA/SDTA 840 – pentru determinarea coeficientului de dilatare termică;
- DSC – pentru determinarea căldurii specifice;
- Tribometru – TRM 1000 – pentru caracterizarea tribologică a materialelor compozite formate;
- Mașina de încercări mecanice - INSTRON 8802 – folosită pentru testele de compresiune, încovoiere și tractiune;
- RLC-metru - Protek 9216A – pentru analiza conductivității electrice.

### **5.1. TMA/SDTA 840**

Pentru determinarea coeficientului de dilatare termică a materialelor modificate cu agenți anorganici, atât forma cât și dimensiunile epruvetei au fost dictate de caracteristicile aparatului, astfel pentru coeficientul de dilatare termică s-a folosit un analizator termo-mecanic (TMA). Epruvetele necesare s-au extras din materialul compozit turnat sub forma de cilindri în discuri de grosimi diferite între 0,4-1,4 mm. Conform metodei, proba a fost supusă încălzirii, cu o rată termică de 10°C/min, iar asupra probei a fost aplicată o forță de 0.02N, specifică acestui tip de măsurători.

### **5.2. DSC**

Pentru determinarea căldurii specifice a materialelor modificate cu agenți anorganici s-a folosit un calorimetru cu scanare diferențiară (DSC). Pentru caracterizarea materialelor compozite formate s-au extras câte 5 epruvete din fiecare material format, cu dimensiunea de 6 mm diametru și 5 mm înălțime. Metoda de determinare a căldurii specifice cu ajutorul DSC-ului este o tehnică în care diferența de temperatură dintre epruvetă și un material de referință este măsurată ca funcție de temperatură. Epruveta și materialul de referință sunt supuse unui program de încălzire-răcire controlat [42], [43], [44]. Efectul termic care se produce în cazul unei tranziții de fază sau a unui proces fizico-chimic este înregistrat ca diferență de flux caloric care este tradus în semnal electronic, amplificat și apoi prelucrat de componenta software a DSC-ului [45], [46].

### **5.3. Tribometru – TRM 1000**

Tribometrul este utilizat pentru a examina și simula procesele de frecare și abraziune sub sarcină de alunecare.

Tribometrul TRM 1000 e produs de firma Wasau iar conform descrierilor date de producător în timpul procedurii de testare standard, un specimen de staționare (PIN sau bilă) este presat pe suprafața frontală a unui disc rotativ ce este poziționat deasupra, cu o forță normală definită.

Testele tribologice au ca scop determinarea coeficientului de frecare la alunecare și uzura aferentă. Aceste teste sunt necesare pentru a înțelege proprietățile tribologice ale materialelor compozite și domeniul în care se vor utiliza.

### **5.4. Mașina de încercări mecanice - INSTRON 8802**

Măsurările efectuate pe acest echipament au avut ca scop determinarea proprietăților mecanice ale materialelor supuse la solicitări de compresiune, încovoiere și tracțiune. Conform datelor furnizate de producător această mașină de încercări mecanice, atunci când este combinată cu softul Bluehill și cu accesoriile potrivite, este ideală pentru realizarea unei game

variate de teste statice, cum ar fi tracțiune, compresiune, încovoiere, forfecare, dezlipire și teste de fricțiune.

Testele efectuate cu ajutorul acestui echipament, de încovoiere, de compresiune și tracțiune s-au realizat la temperatura mediului ambiant, iar epruvetele testate au fost extrase cu ajutorul aparatelor mai sus menționate conform standardului aferent fiecărei metode de testare.

### **5.5. RLC-metru - Protek 9216A**

Pentru caracterizarea materialelor compozite din punct de vedere electromagnetic am utilizat metoda descrise în [47] unde s-a folosit același dispozitiv experimental. Analizele electromagnetice ale materialelor se realizează într-un regim sinusoidal, astfel pentru determinarea acestor proprietăți, RLC-metrul folosit a fost Protek 9216A ce are cinci frecvențe fixe de măsurare, cu afișaj digital ce permite înregistrarea simultană a perechilor de parametri :

- R – Q (rezistență electrică – factor de calitate);
- R – Q (inductanță – factor de calitate);
- C – D (capacitate electrică – pierdere în dielectric);
- C – R (capacitate electrică – rezistență electrică).

Probele care s-au folosit au fost tip placă și înainte de a fi supuse testării au fost curățate cu alcool etilic pentru a evita erorile de măsurare.

## 6. Rezultate și discuții

### 6.1. Proprietățile termice ale materialelor compozite modificate cu agenți anorganici

Din materialele compozite formate au fost extrase epruvete conform standardului impus de aparatele folosite, pentru a analiza proprietățile termice. Astfel pentru TMA și DSC a fost stabilită următoarea metodă de testare, având două cicluri de încălzire - răcire, din 10 în 10 grade Celsius până la o temperatură maximă de 180 grade și minim 30 grade, temperatură de la care a și pornit experimentul:

- La temperatura de 30 grade Celsius – izotermă timp de 2 minute ;
- Creșterea temperaturii cu 10 grade pe minut până la 180 grade Celsius;
- La temperatura de 180 grade Celsius – izotermă timp de 2 minute;
- Scăderea temperaturii de la 180 grade la 30 grade;
- Izotermă timp de 2 minute la 30 grade;
- Creșterea temperaturii cu 10 grade pe minut până la 180 grade Celsius;
- La temperatura de 180 grade Celsius – izotermă timp de 2 minute;
- Scăderea temperaturii de la 180 grade la 30 grade;
- Izotermă timp de 2 minute la 30 grade;

#### 6.1.1. Coeficientul de dilatare termică

Pentru polimeri, de regulă, coeficientul de dilatare este de aproximativ zece ori mai mare decât pentru metale, care la rândul lor au un coeficient de dilatare mai mare decât al materialelor ceramice.

Mai jos în figurile 1 - 9 sunt curbele reprezentative, pentru fiecare material testat în parte, date de aparatul folosit pentru determinarea coeficientului de dilatare termică.

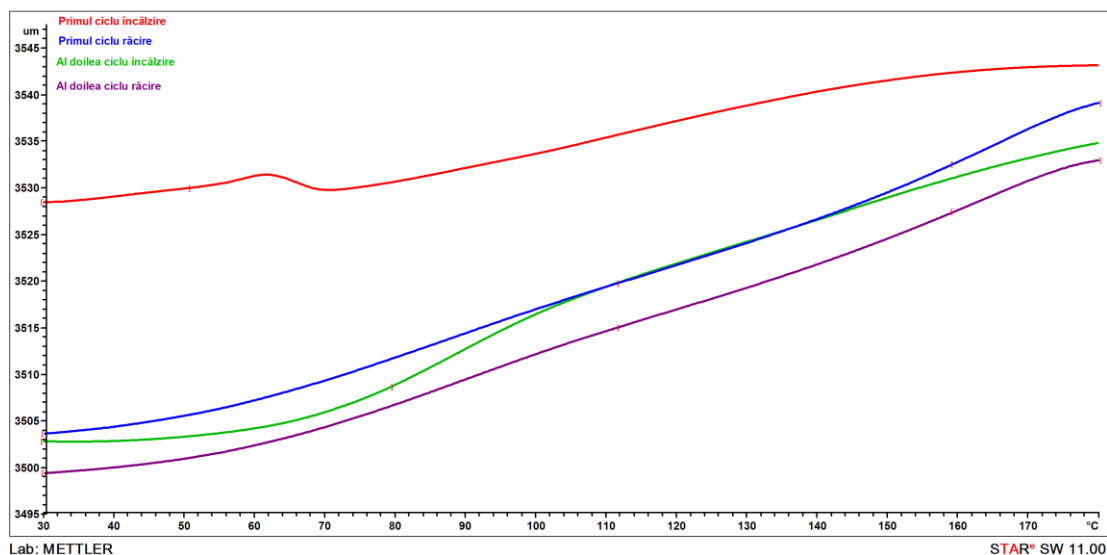


Figura 1. Variația grosimii materialului C0 în funcție de temperatură.

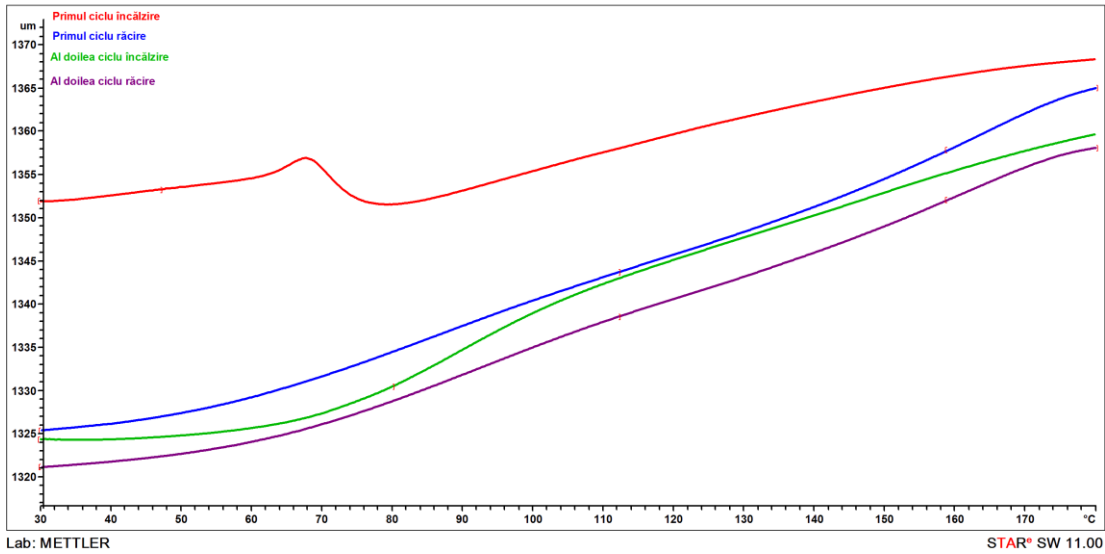


Figura 2. Variația grosimii materialului CN în funcție de temperatură.

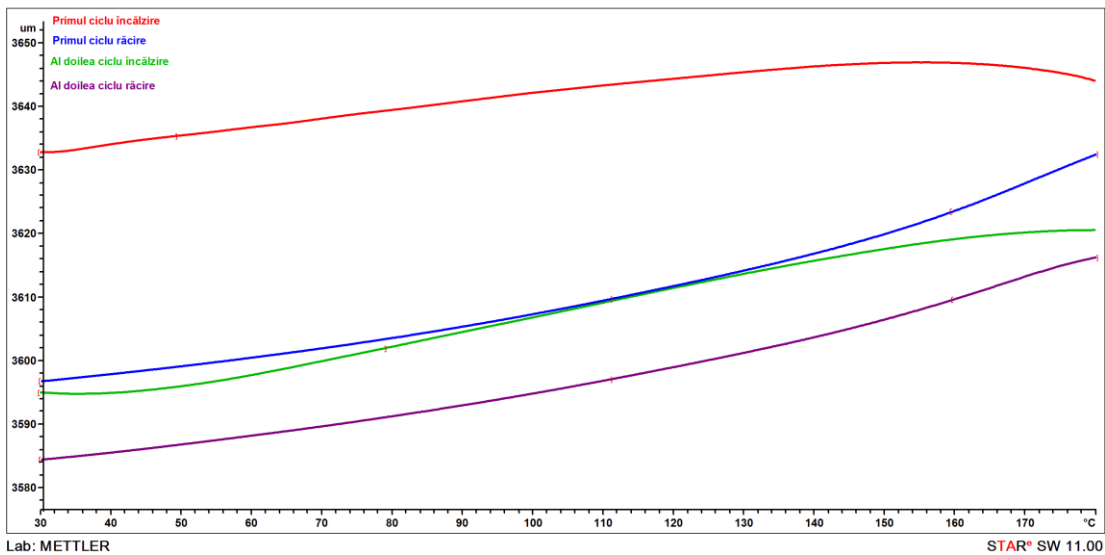


Figura 3. Variația grosimii materialului CF în funcție de temperatură.

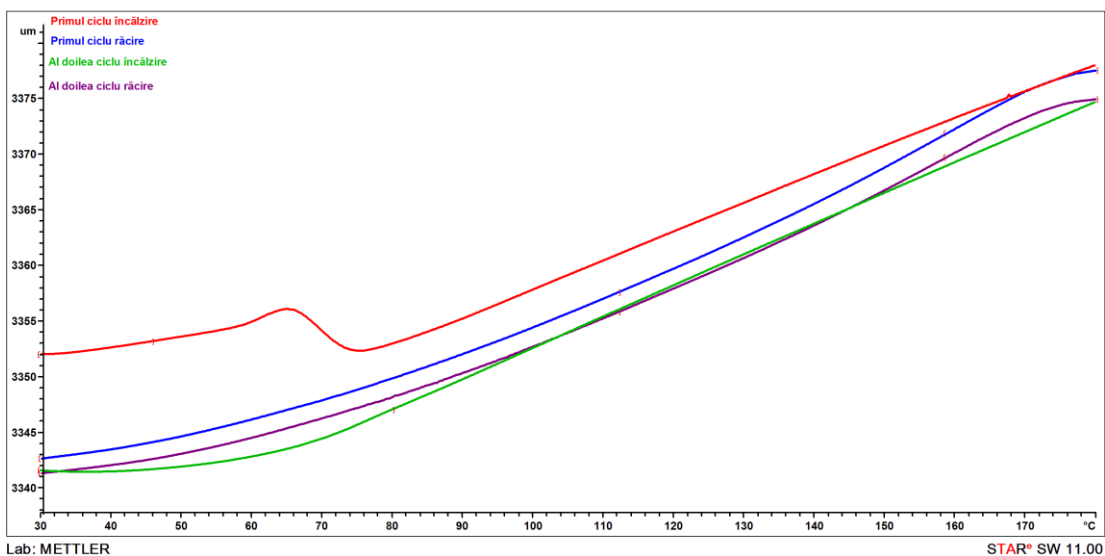


Figura 4. Variația grosimii materialului E0 în funcție de temperatură.

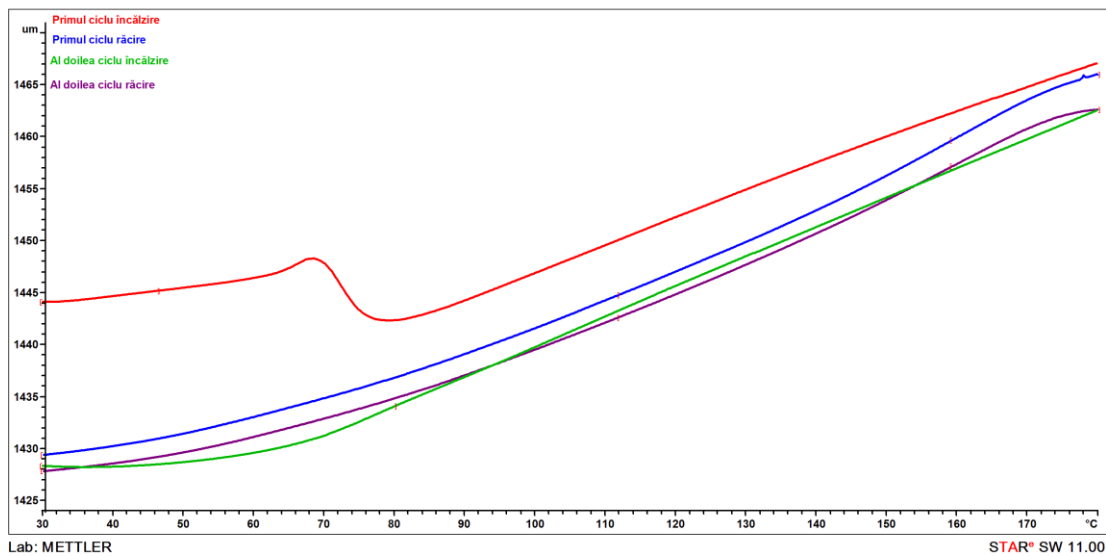


Figura 5. Variația grosimii materialului EN în funcție de temperatură.

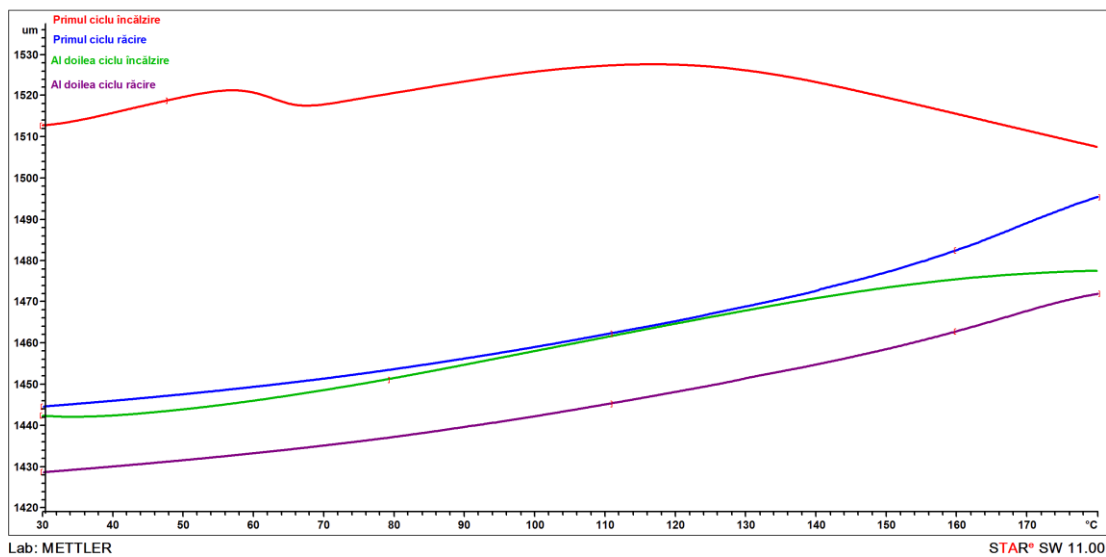


Figura 6. Variația grosimii materialului EF în funcție de temperatură.

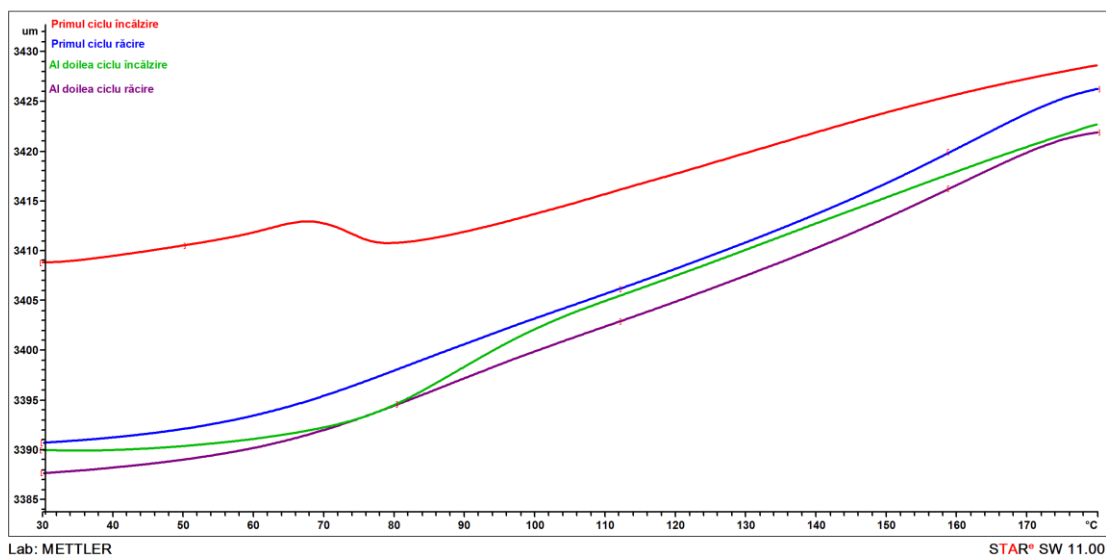


Figura 7. Variația grosimii materialului H0 în funcție de temperatură.

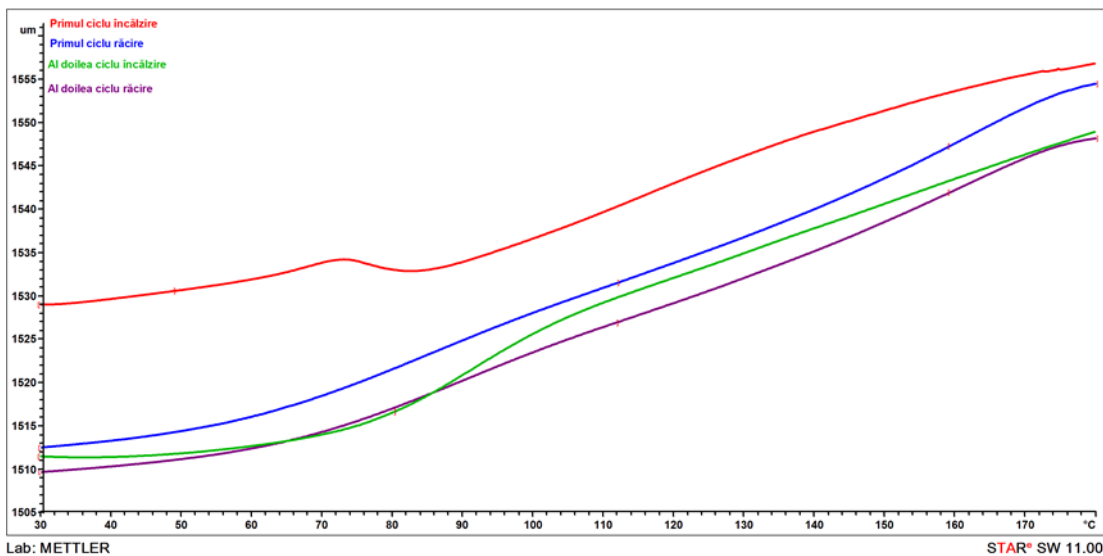


Figura 8. Variația grosimii materialului HN în funcție de temperatură.

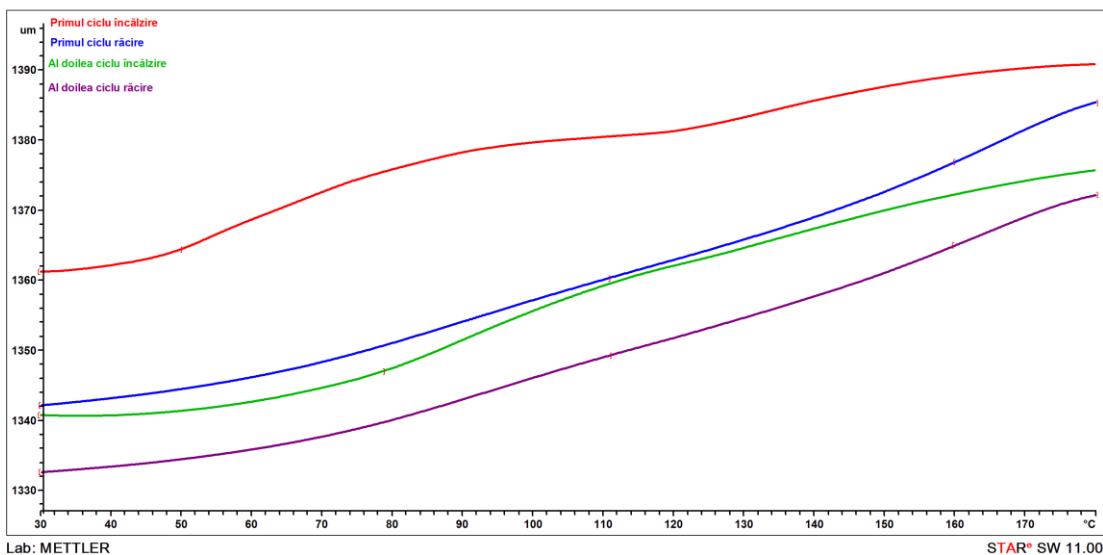


Figura 9. Variația grosimii materialului HF în funcție de temperatură.

În cazul testelor termice recomandările standard sunt cele de a face determinările pentru două cicluri încălzire-răcire rezultatele căutate fiind cele măsurate pe ultima răcire din procedură. Având în vedere faptul că probele analizate în acest studiu sunt realizate din materiale polimerice sau materiale polimerice modificate, trebuie luat în considerare și comportamentul polimerilor la situații de încălzire (în cazul unor posibilități tehnice speciale și răcire) dincolo de limitele recomandate de producătorul polimerului.

Analiza termomecanică efectuată cu scopul determinării coeficientului de dilatare liniară al materialelor compozite obținute prin modificarea celor trei tipuri de rășini epoxidice cu fier și oxid de fier și, respectiv, nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu a pus în evidență următoarele:

- în general, coeficientul de dilatare al polimerului folosit ca matrice prezintă valori mai mici decât valorile coeficientului de dilatare al materialelor modificate;
- primul ciclu termic al metodei utilizate pentru determinarea coeficientului de dilatare poate fi interpretat ca un tratament de consolidare al materialului;
- polimerii prezintă, pe primul segment de încălzire, în intervalul de temperatură 60-70°C puncte critice care dispar după încălzirea la 180°C;
- punctele critice apar pe primul segment de încălzire și pentru materialele modificate cu nichel dar acestea sunt deplasate spre dreapta (spre intervalul de temperatură 70-80°C);



- matricele polimerice modificate cu fier și oxid de fier, prezintă – pe primele segmente de încălzire – comportamente diferite față de matricele polimerice și de materialele modificate cu nichel ceea ce poate conduce la concluzia că au loc interacțiuni de natură chimică între componentele sistemelor epoxidice (cel mai probabil bisfenolul A) și pulberile dispersate;
- valorile coeficienților de dilatare (determinări finale – ultimul segment de răcire) nu respectă vreo regulă dat fiind faptul că în cazul rășinilor C și E cel mai mare coeficient de dilatare este prezentat de materialele modificate cu nichel iar, în cazul rășinii HT de cele modificate cu fier;
- se impun analize ulterioare pentru identificarea reacțiilor chimice ce se produc între rășinile epoxidice și amestecul de fier și oxid de fier.

### 6.1.2. Căldura specifică

În cazul polimerilor analiza acestui parametru este și mai importantă dacă se ia în calcul faptul că toți polimerii prezintă tranziții de fază (indecelabile la nivel macroscopic), cum este tranziția sticloasă. În ceea ce privește materialele compozite, regula amestecurilor permite evaluarea acestui parametru în condițiile în care sunt cunoscute proporțiile prezențelor componentelor în materialul final și valorile căldurilor specifice. Nu există, însă, în cazul aplicării regulii amestecurilor, restricții sau corecții în ceea ce privește dimensiunile sau formele fazelor dispersate în matrice astfel încât valoarea căldurii specifice a unui polimer în care a fost plasat un cui de fier va fi, prin aplicarea modelului, aceeași cu cea a aceleiași cantități de polimer în care a fost dispersată o masă de pilitură de fier egală cu masa cuiului. Studii anterioare realizate la Laboratorul de Compozite Polimerice (și prezentate mai ales în teze de doctorat ale colegilor de aici) au subliniat faptul că legea amestecurilor nu conduce la rezultate acceptabile în cazul pulberilor dispersate în matrice polimerice, mai ales în cazul în care fracțiile volumice ale fazelor dispersate sunt mici.

Cu cât căldura specifică a unui reper este mai mare cu atât stabilitatea sa dimensională poate fi mai mare. Din acest punct de vedere analiza rezultatelor obținute prin tehnica DSC (differential scanning calorimetry) sunt analizate pe aceleași intervale de temperatură pe care a fost realizată și analiza termomecanică: 60 - 70°C, 80 - 100°C și pe intervalul 110 - 140°C și, la fel ca în cazul analizei termomecanice studiul se face atât pe încălzire cât și răcire. Programul de încălzire al probelor este același cu cel utilizat la analiza TMA.

În figurile 10-18 sunt redate cele mai reprezentative fluxuri de căldură prin probe pe câte două segmente de încălzire și două segmente de răcire.

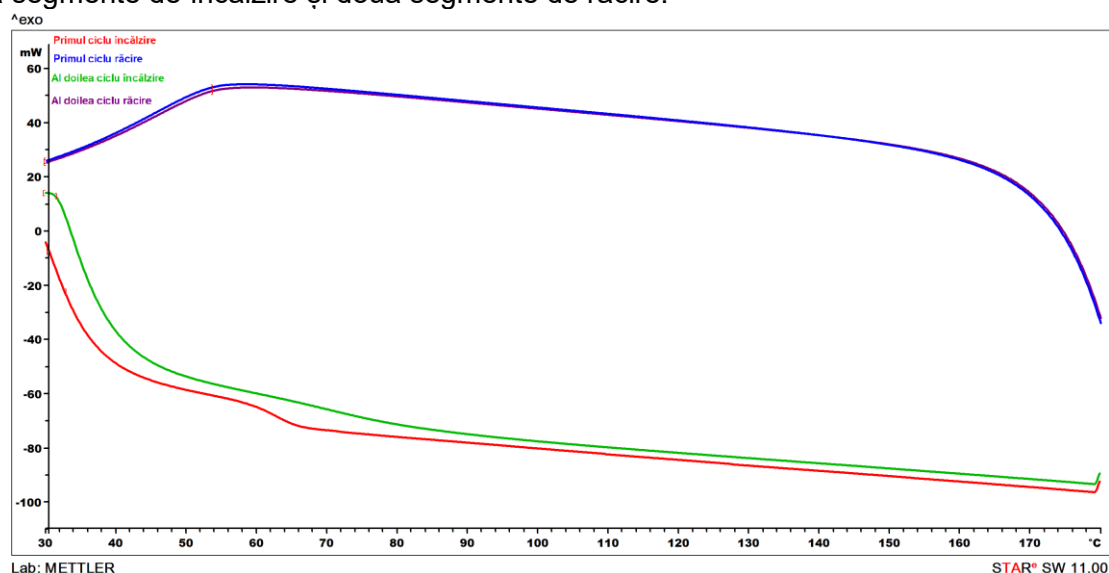


Figura 10. Absorbiția de energie a materialului C0 în funcție de temperatură.

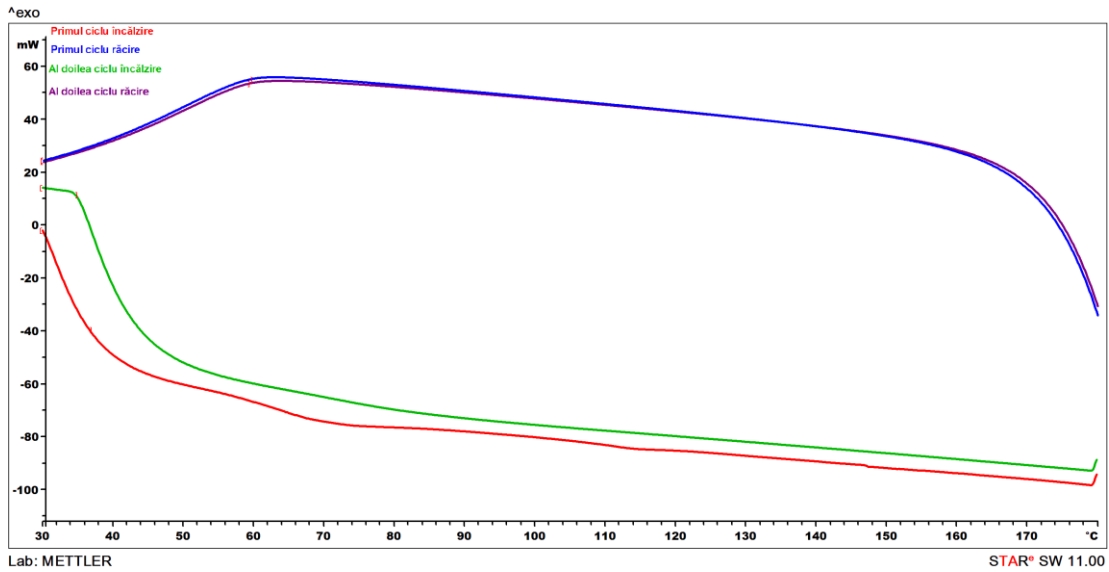


Figura 11. Absorbiția de energie a materialului CN în funcție de temperatură.

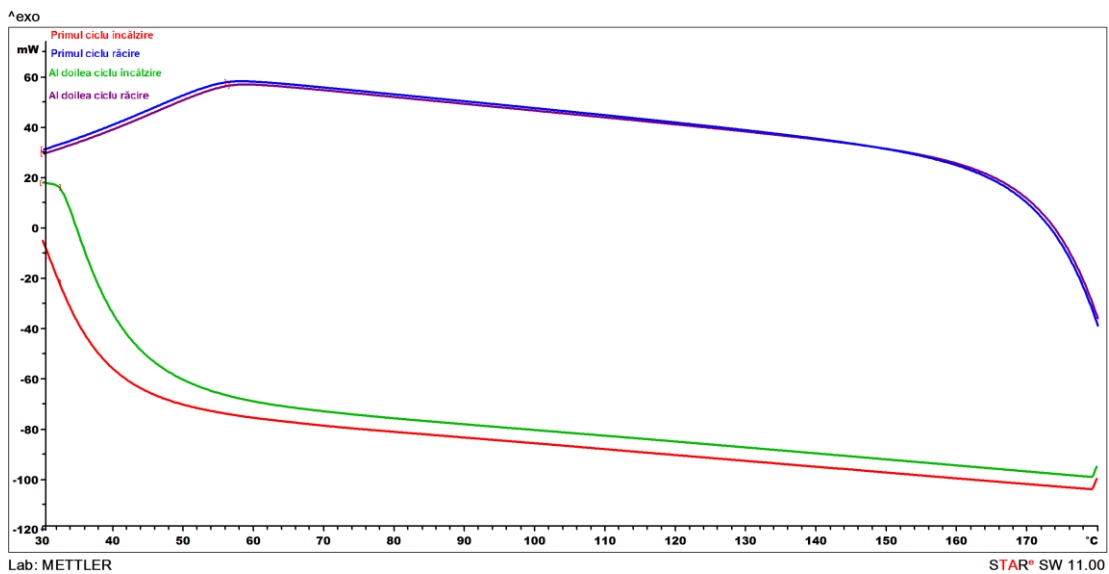


Figura 12. Absorbiția de energie a materialului CF în funcție de temperatură.

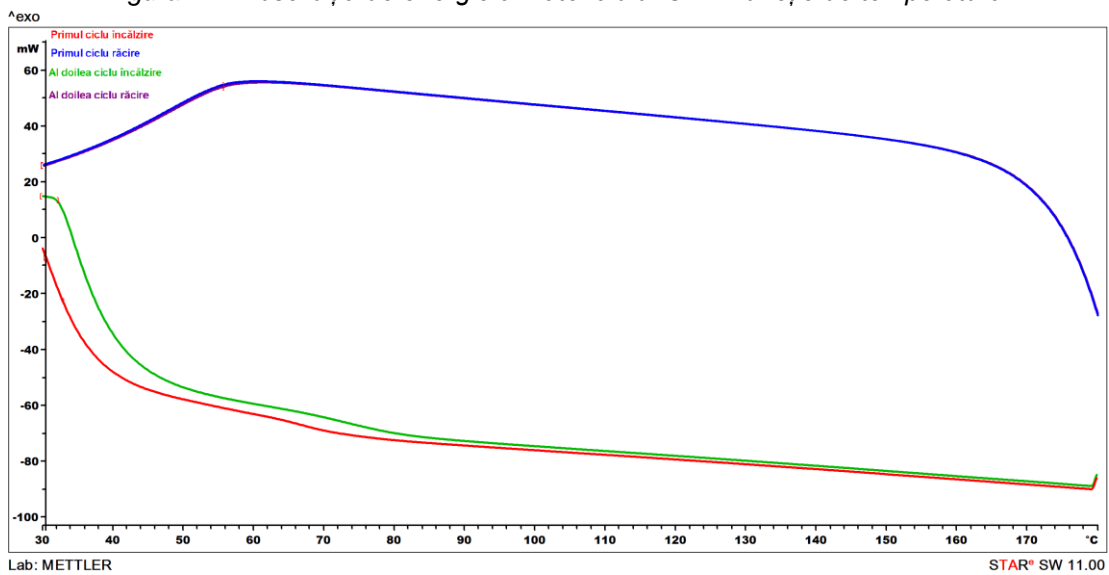


Figura 13. Absorbiția de energie a materialului E0 în funcție de temperatură.

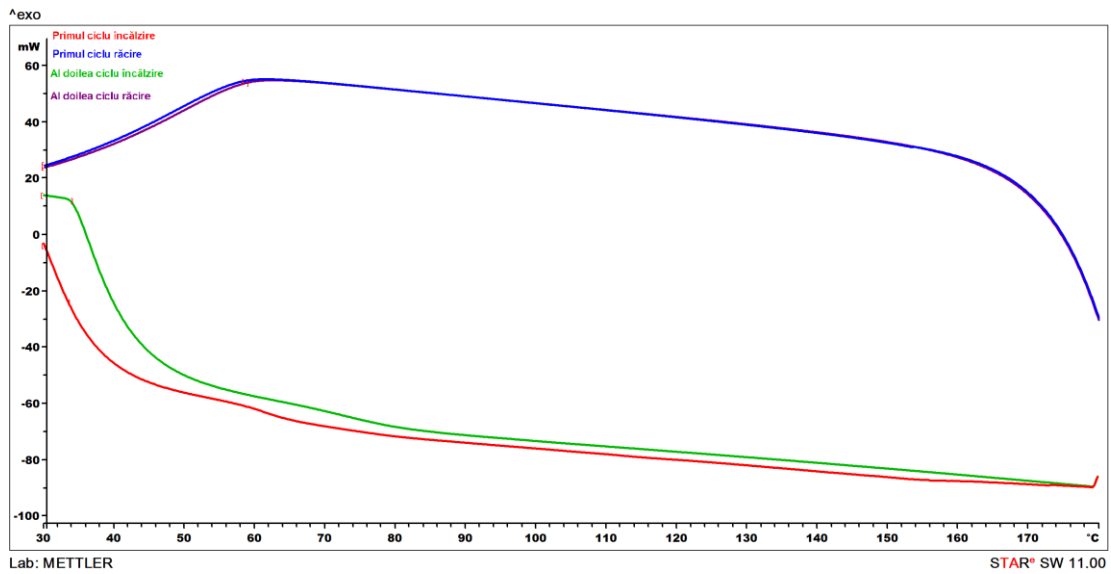


Figura 14. Absorbiția de energie a materialului EN în funcție de temperatură.

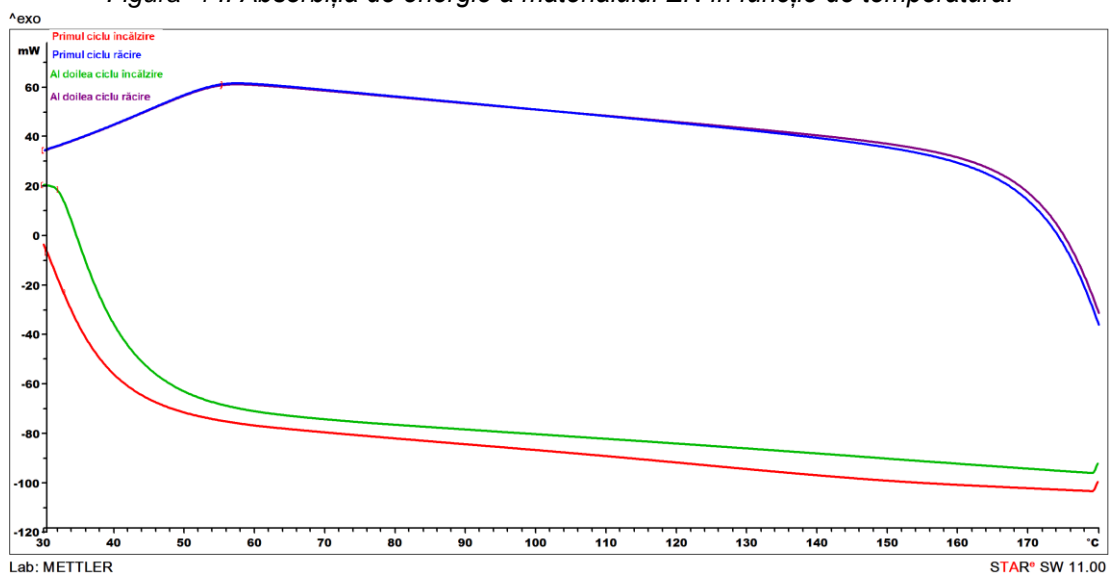


Figura 15. Absorbiția de energie a materialului EF în funcție de temperatură.

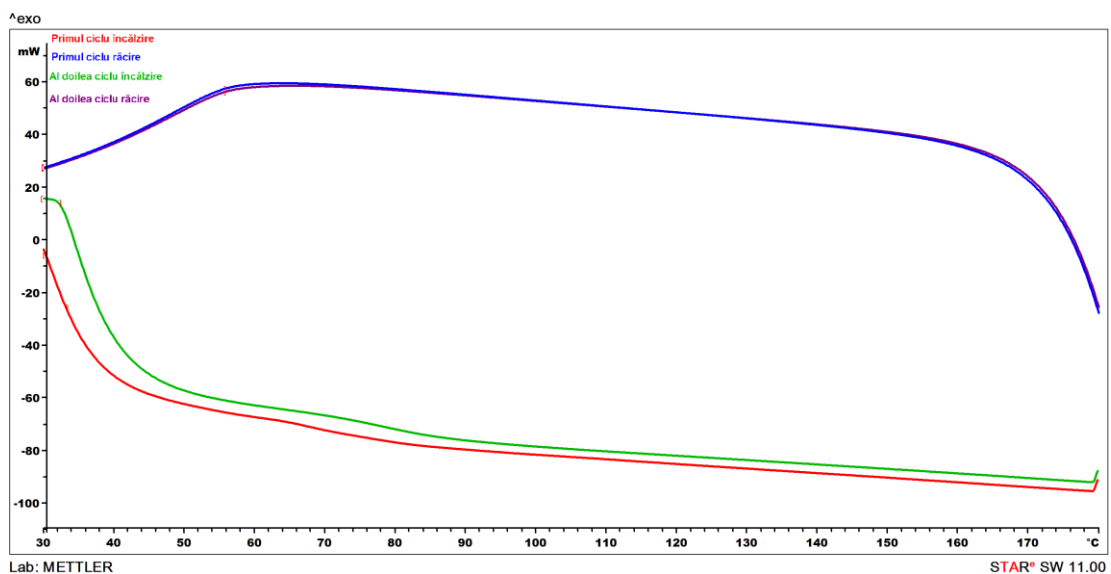


Figura 16. Absorbiția de energie a materialului H0 în funcție de temperatură.

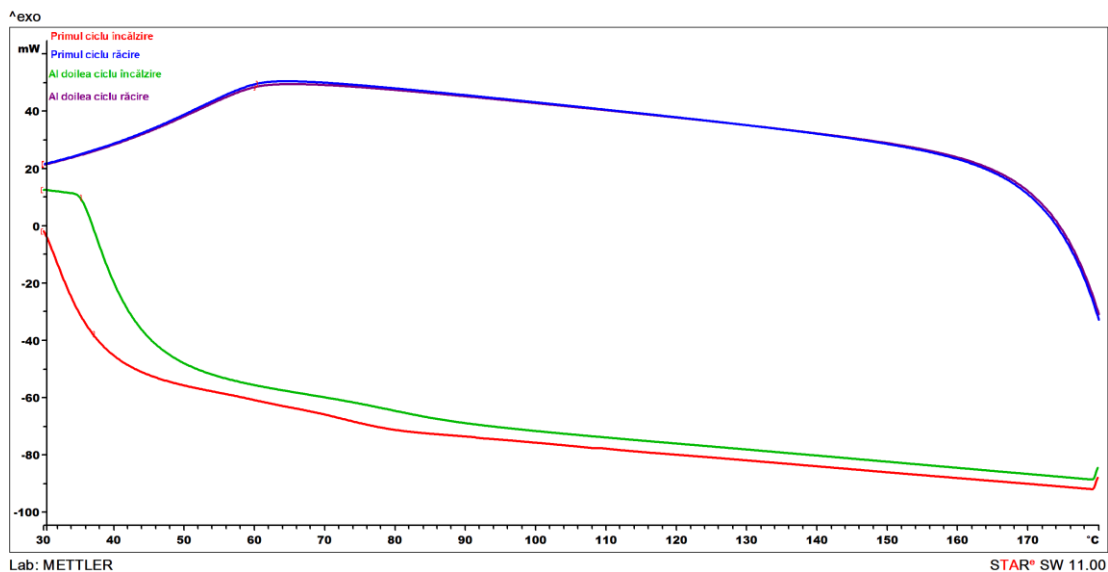


Figura 17. Absorbiția de energie a materialului HN în funcție de temperatură.

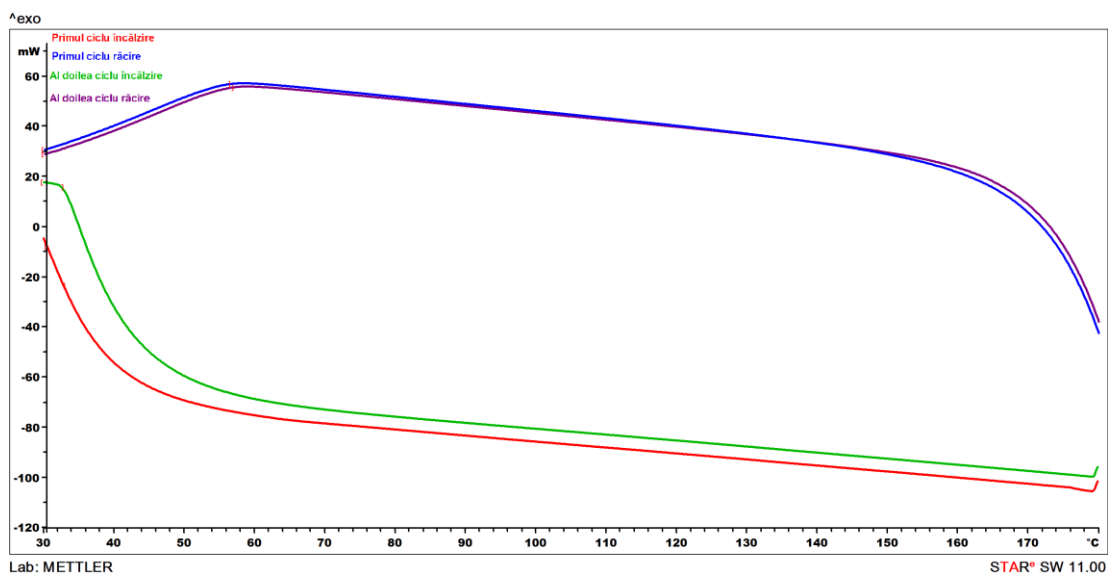


Figura 18. Absorbiția de energie a materialului HF în funcție de temperatură.

Prima observație, în legătură cu reprezentările grafice de mai sus este aceea că, la fel ca în cazul analizei termice, există tranziții de fază în intervalul de temperatură 60-70°C. Acestea sunt vizibile atât în cazul celor trei polimeri analizați (C0, E0 și H0) dar și în cazul polimerilor modificați cu nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu. Ca și în cazul analizei termice, se poate observa că aceste puncte critice sunt deplasate spre dreapta în cazul polimerilor modificați față de polimerii ca atare. De asemenea se poate observa că, în cazul materialelor modificate cu fier și oxid de fier, aceste puncte critice nu apar pe curbele de încălzire (ca și în cazul analizei termomecanice) ceea ce confirmă ipoteza existenței unor reacții chimice care alterează structura polimerului.

Analiza DSC a materialelor propuse spre utilizare ca electrozi ai bateriilor structurale, comparativ cu polimerii utilizați ca matrice a pus în evidență următoarele aspecte:

- valorile parametrului căldură specifică sunt mai mari pe primul ciclu al testului decât cele corespunzătoare de pe al doilea ciclu, pentru fiecare polimer în parte;
- în general polimerii prezintă o dependență liniară lentă a căldurii specifice de valoarea temperaturii la care aceasta este determinată;
- materialele modificate cu fier și oxid de fier prezintă valori al căldurii specifice inferioare celor ale polimerului de bază ceea ce, pe de o parte, poate fi explicat pe baza existenței unor reacții chimice între agenții utilizați pentru modificarea proprietăților și polimeri în faza dispersiei

acestor agenți și, pe de altă parte, confirmă faptul că, în acest caz nu se poate aplica regula amestecurilor;

- materialele modificate cu nichel, oxid de nichel, zinc și hidroxid de litiu prezintă cele mai mari valori ale căldurii specifice;

- trebuie realizate analize chimice detaliate pentru a identifica reacțiile chimice ce au loc la dispersia fierului și oxidului de fier în amestecul pre-polimeric al sistemelor epoxidice.

### 6.1.3. Analize structurale SEM ale materialelor modificate cu agenți anorganici

În contextul actual al dezvoltării științifice și tehnologice a materialelor compozite, caracterizarea morfologică și structurală la scară nano și chiar atomică prin diversele moduri de lucru ale unui microscop electronic reprezintă o importantă metodă de studiu a acestora. Pentru analizele microscopice ale materialelor modificate cu fier și oxid de fier, respectiv, nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu probele au fost rupte iar suprafața fracturată a fost analizată.

Scopul modificării celor trei polimeri cu agenți metalici a fost acela de a-i folosi, eventual, ca electrozi pentru baterii structurale. Rezultatele testării acestora din punct de vedere electric au eșuat. Lipsa porilor suficient de mari pentru a permite acesul electrolitului la elementele active (pulberile metalice). Analiza structurală relevă faptul că aceste elemente sunt, de fapt, învelite în polimer (izolator) așa încât oricum agentul lichid (electrolitul) nu ar putea ajunge la ele. Pentru a putea fi folosit ca electrod un astfel de material ar trebui să lase expuse particulele metalice.

Din perspectiva realizării ulterioare a bateriilor structurale (de pe alte poziții de pornire) aceste materiale nu trebuie să prezinte proprietăți mecanice deosebite deoarece, în structura materialului, ele vor fi protejate de alte straturi polimerice sau alte straturi de polimer armat.

Scopul analizelor SEM în cazul materialelor compozite epoxidice modificate cu agenți anorganici a fost de a obține informații privind prezența agentului de modificare în volumul materialului cât și gradul de dispersie a acestuia. Analizele făcute au pornit de la 1000x, 5000x 10 000x și, la final 50000x.

În cazul materialelor ce conțin pulbere de fier și oxid de fier, nu se creează o legătura bună între matricea epoxidică și agentul de modificare, observându-se aglomerări ale pulberii, ceea ce poate afecta proprietățile tribologice și influența proprietățile electrice. Diferențele de distribuție a agentului de modificare în matrice se observă și în comportamentul termic al materialelor compozite.

## 6.2. Proprietățile tribologice ale materialelor compozite modificate cu agenți organici

Proprietățile tribologice ale materialelor compozite modificate sunt influențate de efectul temperaturii, viteza suprafețelor ce intră în contact și forța de apăsare.

Conform diferitelor studii rezultă că frecarea are loc datorită interacțiunilor molecular-mecanice ale corpurilor ce vin în contact [48], [49].

Testele tribologice pentru materialele compozite formate au fost efectuate la trei regimuri diferite de sarcină, viteză de alunecare și pe o distanță de 1000m.

Cele trei regimuri, au fost notate ca R1, R2, și R3, caracterizate de perechea forță, viteză (F, v) după cum urmează: R1 - (5N, 2m/s); R2 - (10N, 1 m/s); R3 - (15N, 0,66m/s). Coeficientul de frecare și rata de uzură a materialelor a fost studiată la temperatura ambientală. Din fiecare material au fost efectuate câte trei teste la cele trei regimuri stabilite anterior, iar rezultatele sunt valorile medii ale fiecărui material.

În figurile 19, 20, 21 sunt prezentate evoluțiile coeficientului de frecare pentru materiale compozite formate cu rășina epoxidică C în cele trei regimuri de testare. Pentru toate materialele și pentru toate cele trei regimuri de testare se poate observa un regim de tranziție pe primii trei-patru metri de alunecare după care frecarea se stabilizează. Pentru polimerul de bază (în acest caz rășina epoxidică C) se poate observa că, practic, valoarea coeficientului de frecare nu se modifică în timpul testării pentru regimurile R1 și R2 în timp ce, pentru regimul R3 se poate observa o scădere bruscă a valorii parametrului urmată de o descreștere lentă. Între aceste materiale C1 are cel mai apropiat comportament de rășina de bază (rășină diluată cu N,N dimetiformamidă) celelalte materiale prezentând o evoluție crescătoare a coeficientului de frecare la alunecare în funcție de distanța de alunecare. Această evoluție, coroborată cu

observația că valorile coeficientului de frecare la alunecare sunt mai mari pentru orice alt material în afara lui C0 (rășina de bază) poate fi explicată prin faptul că adăugarea solvenților produce înmuierea materialului, pe de o parte iar, pe de altă parte, creșterea locală a temperaturii amplifică acest efect.

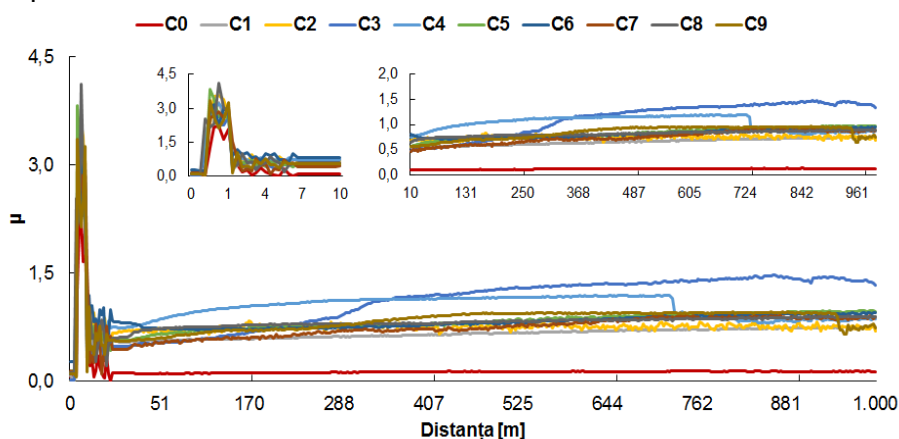


Figura 19. Evoluția coeficientului de frecare pentru grupa materialelor C (R1).

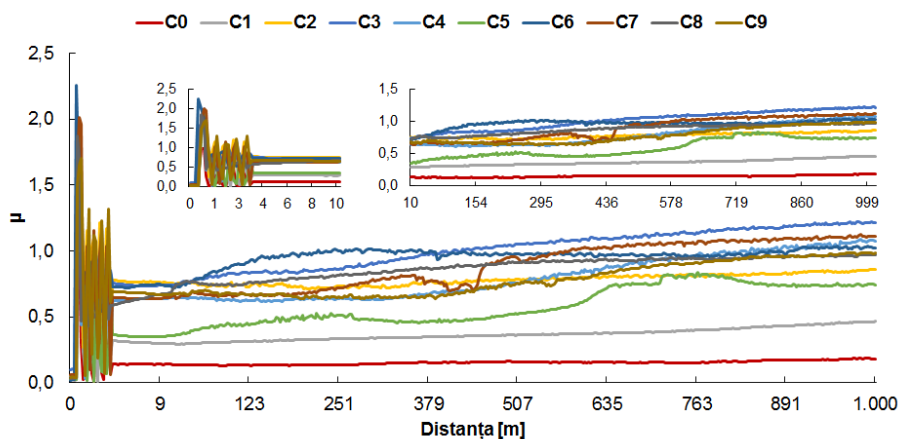


Figura 20. Evoluția coeficientului de frecare pentru grupa materialelor C (R2).

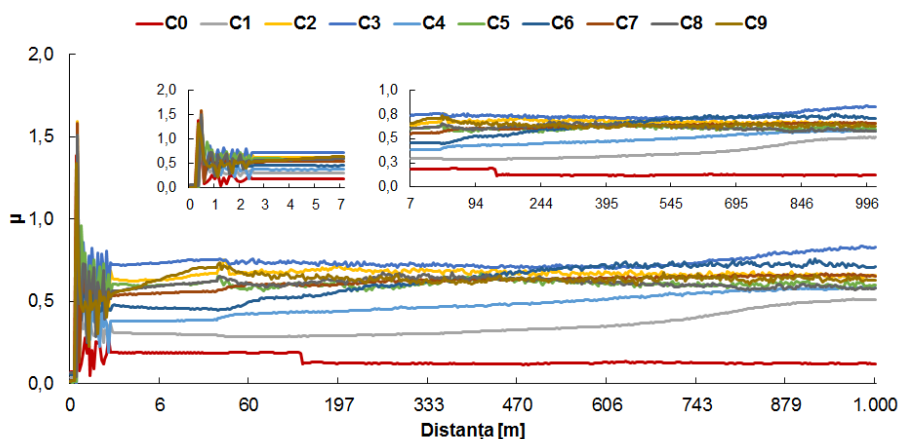


Figura 21. Evoluția coeficientului de frecare pentru grupa materialelor C (R3).

- pentru toate materialele, C1, C2, C3, se observă creșterea coeficienților de frecare în timpul testului, precum și faptul că materialul C1 se comportă aproape la fel ca C0 (materialul de referință);

- toate materialele, C4, C5, C6, au o valoare crescută a coeficientului de frecare (în raport cu C0), dar după etapa de tranziție a alunecării valorile rămân constante, fără o mare influență din partea glucozei sau amidonului prezente în polimer;

- la materialele, C7, C8, C9, se observă o continuă creștere a coeficientului de frecare în timpul alunecării, cel mai bun comportament se constată la materialul C7.

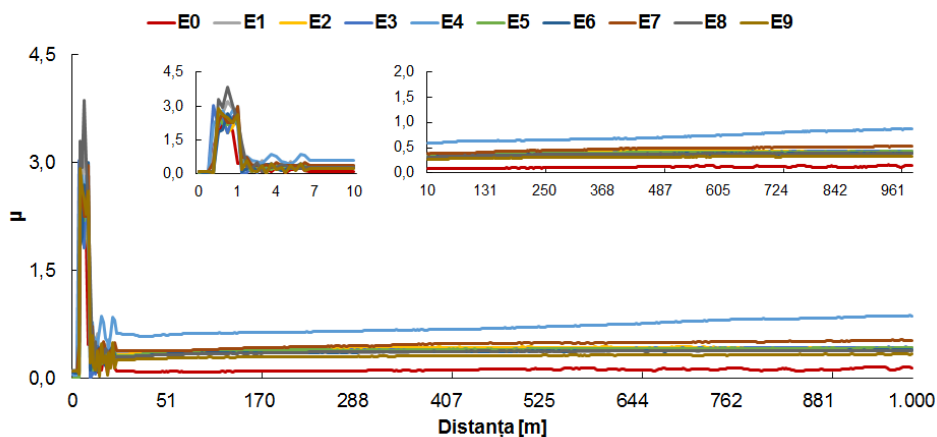


Figura 22. Evoluția coeficientului de frecare pentru materialele E (R1).

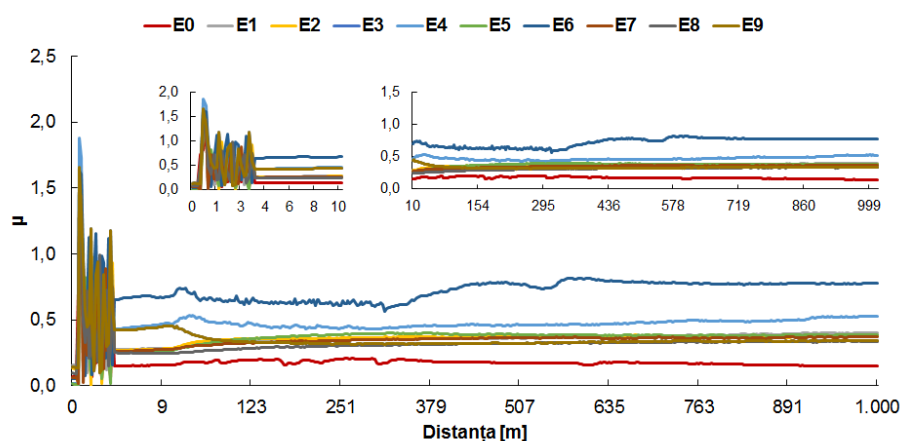


Figura 23. Evoluția coeficientului de frecare pentru materialele E (R2).

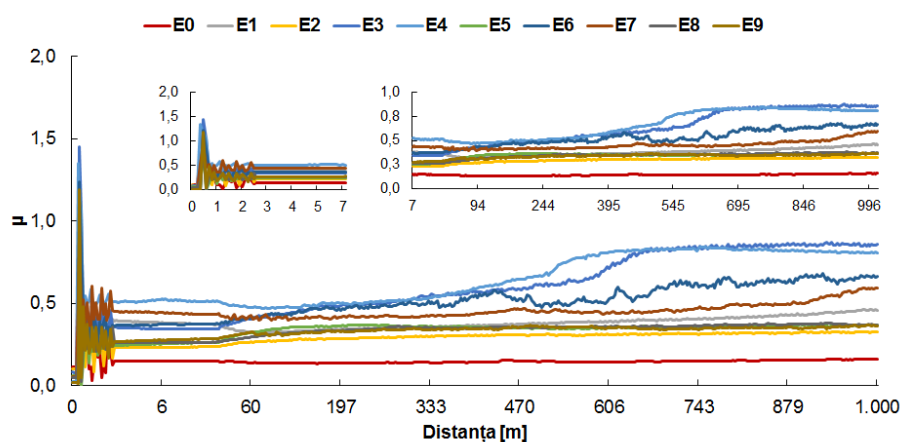


Figura 24. Evoluția coeficientului de frecare pentru materialele E (R3).

Din figurile 22, 23, 24 se poate observa că, în cazul materialelor formate cu matrice epoxidică de tip E, apar evoluții aleatorii ale coeficientului de frecare în etapele finale ale testelor. Comparativ cu materialele prezentate anterior, însă, evoluțiile coeficienților de frecare

sunt mai grupate, cu excepția materialelor în care a fost introdus 1-4 dioxan. Materialele E au aproape același comportament de frecare indiferent de tipul agentului de modificare a rășinii, ceea ce denotă că rășina epoxidică E este cea mai puțin afectată (din punct de vedere tribologic) de prezența agentului de modificare în cele trei rășini epoxidice folosite. În regimul R1 toate materialele obținute pe baza rășinii epoxidice Epiphen RE4020-DE4020 prezintă cel mai grupat comportament, fără variații mari ale parametrului studiat.

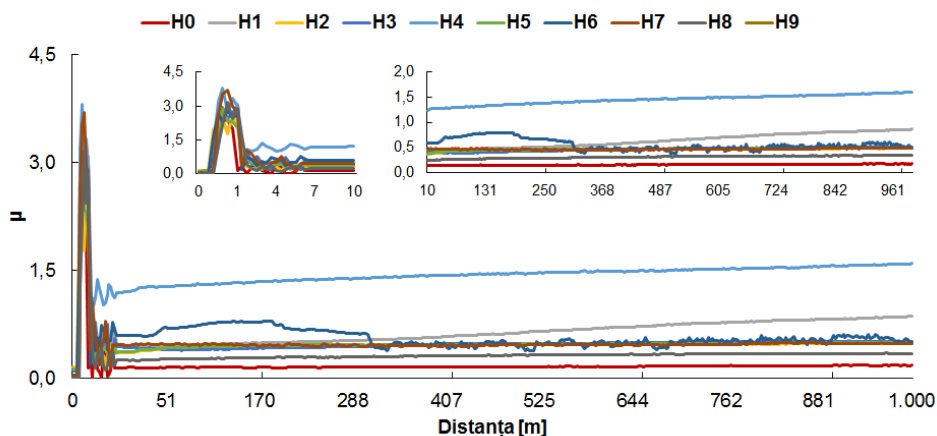


Figura 25. Evoluția coeficientului de frecare pentru materialele H (R1).

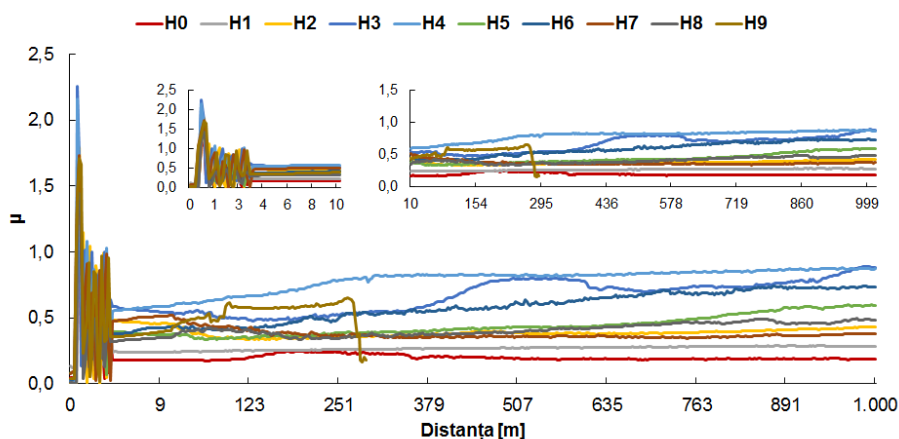


Figura 26 Evoluția coeficientului de frecare pentru materialele H (R2).

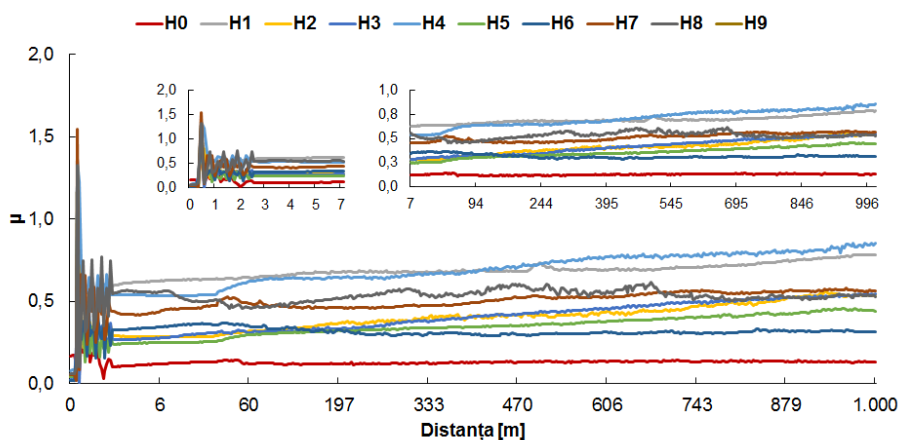


Figura 27 Evoluția coeficientului de frecare pentru materialele H (R3).

În ceea ce privește materialele compozite formate cu matrice epoxidică de tip H situația este destul de diferită, deoarece unele dintre probe au eșuat în timpul încercărilor. După cum se



poate observa în graficele 25, 26 și 27, pentru unele materiale compozite a fost imposibil să se obțină curba de evoluție a coeficientului de frecare. Astfel toți solveții folosiți pentru aditivarea rășinii epoxidice H au scăzut proprietățile de bază ale acesteia iar valoarea coeficientului de frecare a crescut. Rășina epoxidică HT este (așa după cum se va vedea din testele mecanice) cea mai dură dintre rășinile epoxidice studiate iar modificarea ei cu solvenții organici modifică semnificativ comportamentul tribologic al materialelor.

Ratele specifice de uzură pentru toate materialele testate sunt prezentate în tabelele 3, 4 și 5 pentru fiecare grup de materiale compozite.

Tabel 3. Rata de uzură pentru materialele C.

Material	Rata uzură [g/Nm]		
	R1	R2	R3
C0	1.00E-07	3.70E-07	1.05E-06
C1	0.00E+00	4.00E-08	0.00E+00
C2	2.40E-07	3.10E-07	2.07E-07
C3	0.00E+00	4.00E-08	3.60E-07
C4	1.40E-07	1.10E-07	9.33E-08
C5	0.00E+00	2.00E-07	1.73E-07
C6	1.40E-07	2.30E-07	2.93E-07
C7	1.80E-07	1.40E-07	1.33E-07
C8	0.00E+00	1.40E-07	2.07E-07
C9	6.00E-08	1.20E-07	1.93E-07

Tabel 4. Rata de uzură pentru materialele E.

Material	Rata de uzură [g/Nm]		
	R1	R2	R3
E0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
E1	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
E2	8.00E-08	3.00E-08	0.00E+00
E3	0.00E+00	3.00E-08	2.67E-08
E4	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
E5	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
E6	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
E7	0.00E+00	0.00E+00	2.67E-08
E8	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
E9	0.00E+00	1.00E-08	3.33E-08

Tabel 5. Rata de uzură pentru materialele H.

Material	Rata de uzură [g/Nm]		
	R1	R2	R3
H0	2.00E-08	0.00E+00	0.00E+00
H1	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
H2	0.00E+00	2.00E-08	1.33E-08
H3	0.00E+00	6.00E-08	1.33E-08
H4	0.00E+00	0.00E+00	1.33E-08
H5	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
H6	6.00E-08	4.30E-07	0.00E+00
H7	0.00E+00	1.00E-08	0.00E+00
H8	0.00E+00	1.00E-08	0.00E+00
H9	1.00E-07	1.00E-08	6.67E-09

Analizând datele prezentate în tabelele de mai sus se poate observa faptul că cea mai înaltă rată de uzură corespunde materialului C0 (rășina epoxidică C) testată în R3 (cea mai mare valoare a forței de încărcare și, respectiv, cea mai mică valoare a vitezei de alunecare).

Pentru foarte multe dintre materialele testate nu a putu fi evaluată o rată de uzură prin frecare, datorită absenței pierderilor de material. În acest sens, rășina epoxidică Epiphen RE4020-DE4020 pare cea mai puțin afectată de introducerea în matrice a solvenților organici sau a soluțiilor de amidon sau glucoză), urmată de rășina epoxidică HT și, în final de rășina epoxidică C.

Analiza tribologică efectuată asupra celor trei rășini epoxidice modificate cu solvenți și, respectiv, cu soluții de amidon și glucoză a evidențiat următoarele:

- regimul tranzitoriu se desfășoară (pentru fiecare material testat și pentru fiecare regim) în cel mult primii patru metri de alunecare;

- valorile coeficientului de frecare la alunecare dintre pinii realizați din rășinile epoxidice nemodificate pe discul de oțel sunt practic constante pentru fiecare tip de polimer și pentru fiecare regim al sistemului tribologic;

- adăugarea solvenților sau soluțiilor de amidon sau glucoză în cei trei solvenți în matricele polimerice conduc la înmuierea matricelor cu efecte asupra evoluției coeficienților de frecare dintre materialul testat și oțel;

- în cazul materialelor realizate pe baza rășinii epoxidice E (Epiphen RE4020-DE4020) profilurile evoluțiilor coeficienților de frecare sunt aproape identice și sunt mai grupate pentru regimul R1 decât în cazul celorlalte două rășini;

- pentru toate materialele testate se constată că la regimurile cu forță mare de încărcare și viteză mică de alunecare apar dispersii mari ale valorilor coeficienților de frecare;

- în cazul rășinii epoxidice C, N,N dimetilformamida modifică cel mai puțin comportamentul tribologic al materialelor;

- 1-4 dioxanul produce cele mai mari modificări ale comportamentului tribologic al rășinii Epiphen RE4020-DE4020, ca și în cazul rășinii epoxidice HT;

- cele mai mici rate de uzură prin frecare sunt observabile în cazul materialelor bazate pe rășina E, urmate de cele bazate pe rășina H și, în cele din urmă, de materialele bazate pe rășina C.

### **6.3. Proprietățile mecanice ale materialelor compozite modificate cu agenți organici**

Pentru testarea și determinarea proprietăților mecanice ale materialelor compozite a fost folosită mașina de încercări mecanice - INSTRON 8802, prezentată la punctul 5.4. Pentru fiecare dintre materialele testate mecanic au fost folosite câte cinci epruvete, testele efectuate cu acest echipament au urmărit proprietățile mecanice ale materialelor supuse la solicitări de compresiune, încovoiere și tracțiune.

#### **6.3.1. Proprietățile mecanice la compresiune**

Standardul de testare la compresiune a materialelor plastice ASTM D695 – 15, a dictat parametrii cât și dimensiunea epruvetelor supuse testelor. Astfel epruvetele folosite au fost cilindrice și extrase cu Strung-ul – Micomat 10, având un diametru de 8 mm și înălțimea de 160 mm.

În figurile 28, 29, 30 sunt curbele testelor de compresiune pentru materialele compozite formate cu matrice epoxidică C, E și H, pentru a vedea comportamentul acestora raportat la materialul de referință.

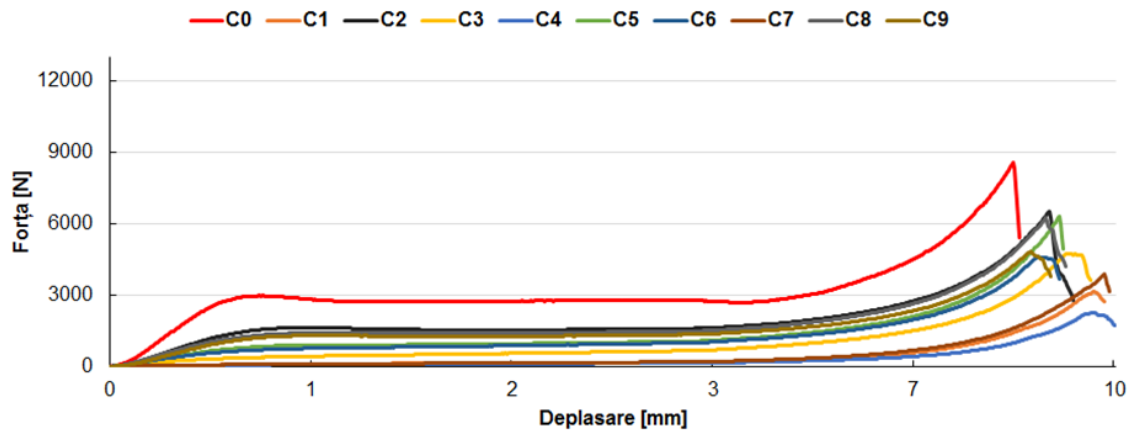


Figura 28. Curbele testului de compresiune pentru materialele C.

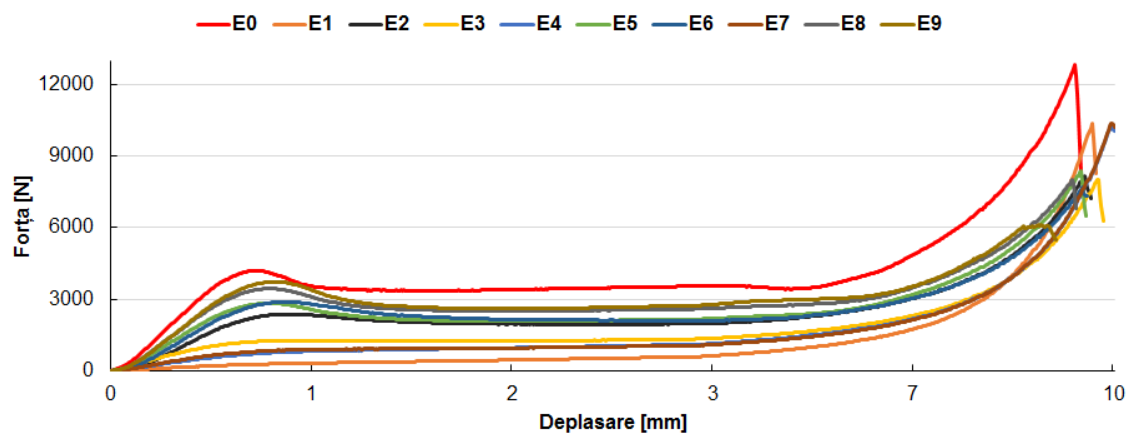


Figura 29. Curbele testului de compresiune pentru materialele E.

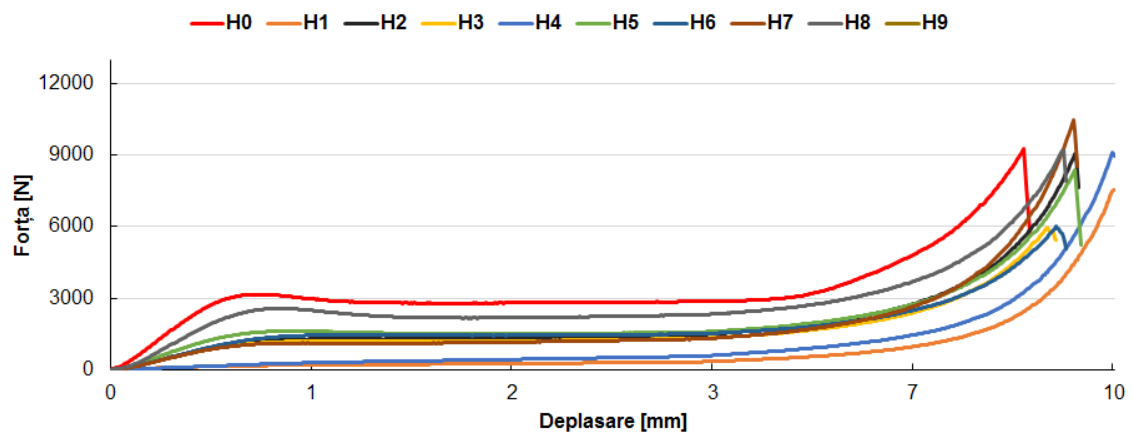


Figura 30. Curbele testului de compresiune pentru materialele H.

Curbele de mai sus prezintă un comportament tipic la compresiune al polimerilor termorigizi cu o zonă de elasticitate (deformații de sub 1mm) urmată de o zonă de compactare în care, practic încărcarea nu suferă modificări dar au loc fisurări ale epruvetelor și, în final, ruperea finală a materialelor peak-ul final de pe curbele de încărcare reprezentând zona în care materialul nu mai poate fi fisurat. Programul de testare al materialelor impune stabilirea unei viteze de deplasare a platanului superior însoțită de măsurarea continuă a forței de încărcare.

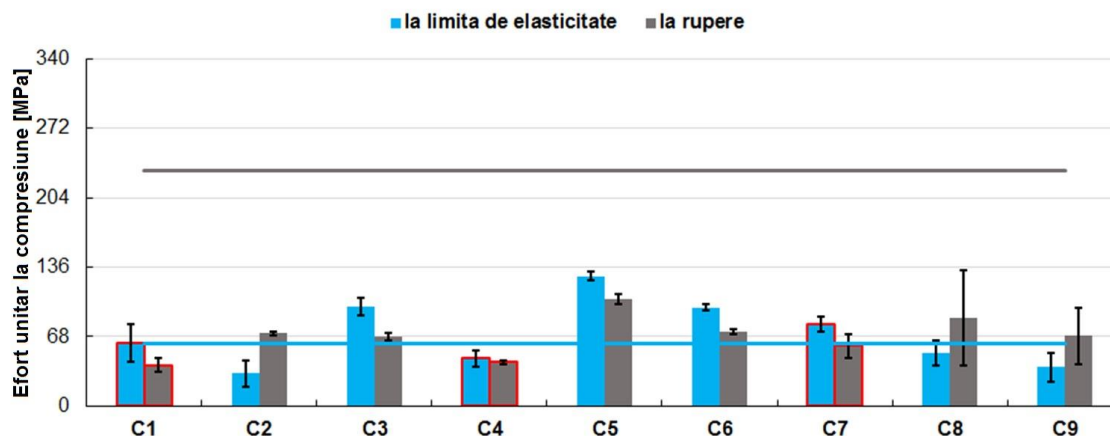


Figura 31. Efortul unitar la compresiune a materialelor C.

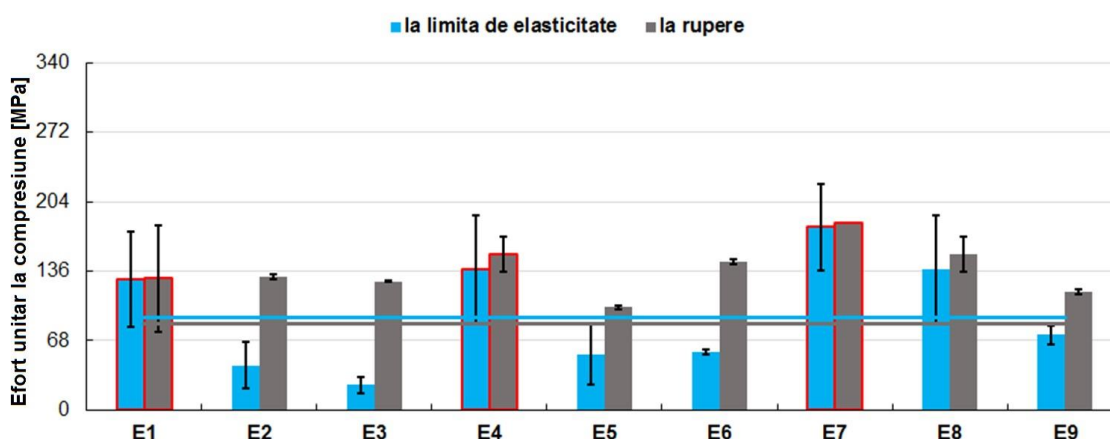


Figura 32. Efortul unitar la compresiune a materialelor E.

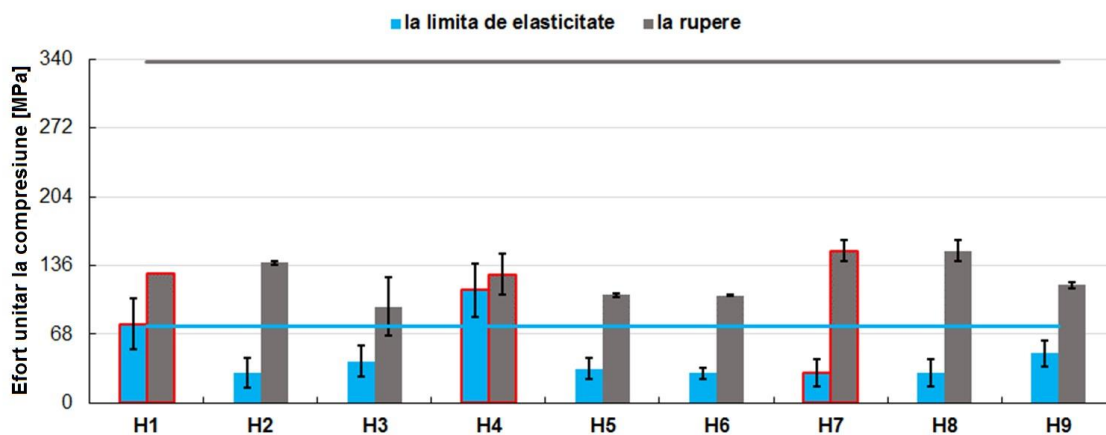


Figura 33. Efortul unitar la compresiune a materialelor H.

După analiza figurilor 31, 32, 33 care cuprind datele experimentale (mediate pe trei epruvete) referitoare la efortul unitar la compresiune se pot deduce următoarele aspecte:

- creșteri semnificative valorii efortului unitar la limita de elasticitate pentru rășina epoxidică Epiphen RE4020 – DE4020 diluată cu oricare dintre cei trei solvenți utilizați (valoarea corespunzătoare rășinii nemodificate este reprezentată prin linia continuă de culoare mai deschisă);

- în cazul rășinii epoxidice C singura valoare mai mare a efortului unitar la limita de elasticitate este prezentată de polimerul diluat cu 1 metil – 2 piroolidonă, în timp ce prezența N, N dimetilformamidei pare a nu modifica valoarea parametrului;

- în cazul rășinii epoxidice HT o ușoară creștere este dată de diluarea cu 1-4 dioxan în timp ce, ca și în cazul rășinii epoxidice C, N,N dimetilformamida nu modifică, practic valoarea parametrului;

- în marea majoritate a materialelor studiate valoarea efortului unitar la limita de elasticitate pentru materialele modificate cu soluții de amidon și, respectiv glucoză, sunt inferioare valorii parametrului corespunzătoare rășinii epoxidice modificate (singurele excepții fiind materialul E8 modificat cu soluție de amidon în 1 metil – 2 piroldonă și materialele C5 și C6 modificate cu soluții de amidon, respectiv, glucoză în 1-4 dioxan) semnălând o pierdere de elasticitate a acestor materiale;

- în cazul materialelor C5 și C6 este interesant faptul că prezența agenților organici, amidon și glucoză, corectează efectele prezenței solventului (1-4 dioxan);

- în aceea ce privește efortul unitar la rupere se poate constata cu ușurință faptul că valorile acestui parametru pentru toate materialele modificate sunt inferioare, respectiv, valorii prezentate de rășina nemodificată (liniile de culoare mai închisă din reprezentările de mai sus).

Conform figurii 34 aferente materialelor C5, C8, E4, E7, H2, H7 se observă capacitatea acestora de a reveni la forma inițială.

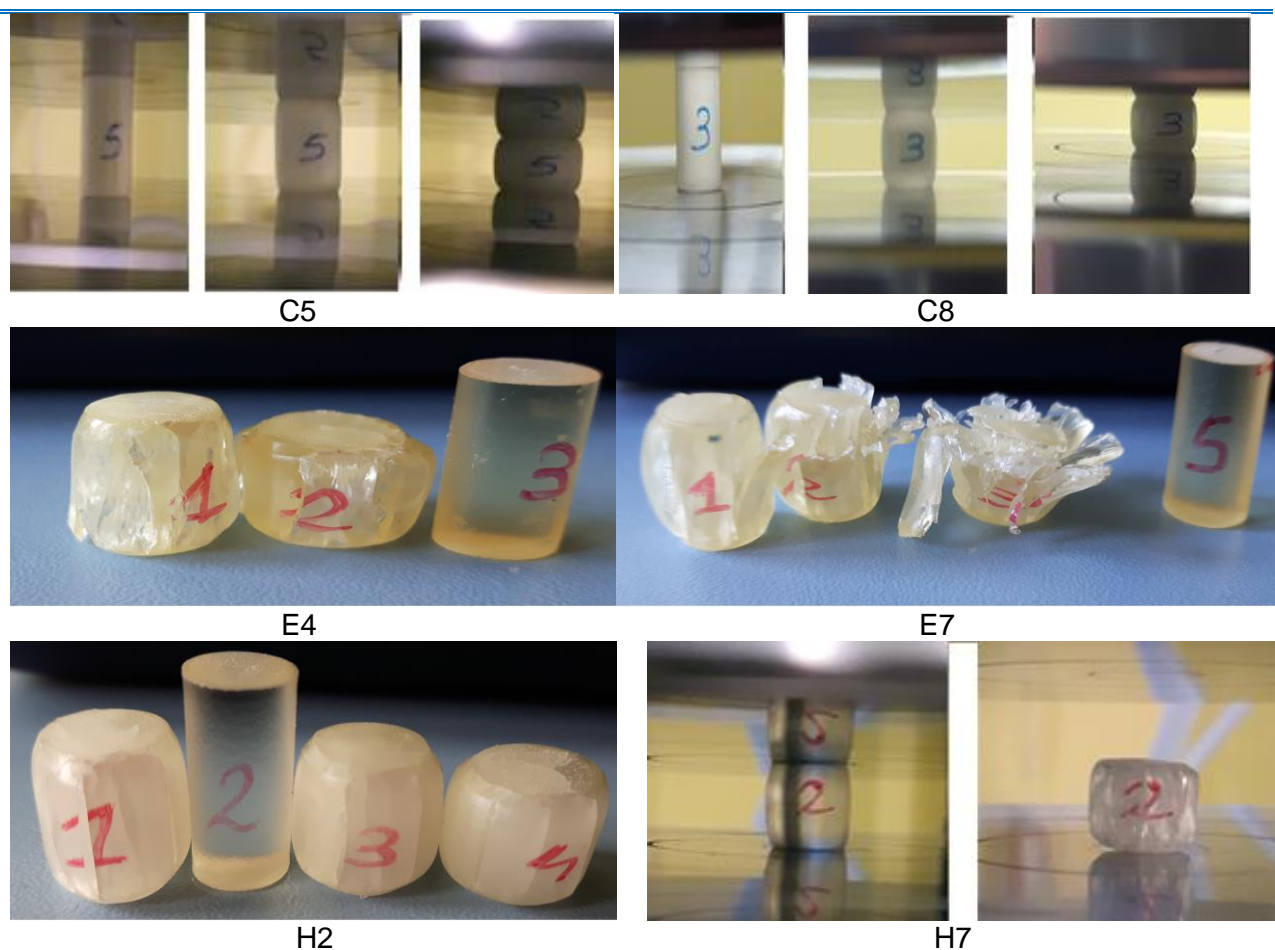


Figura 34. Comportarea materialelor la compresiune.

Mai jos sunt graficele pentru deformația de compresiune la limita de elasticitate și la rupere a materialelor modificate cu agenți organici.

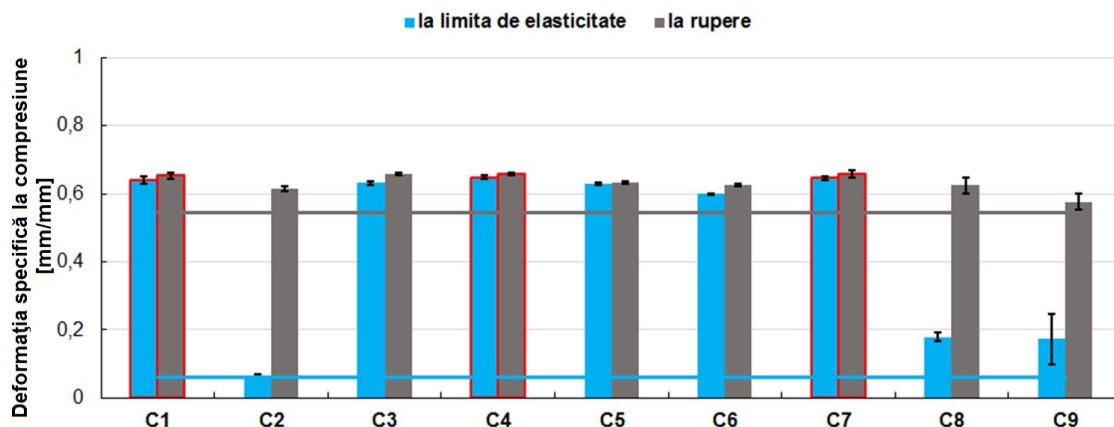


Figura 35 Deformația la compresiune materialelor C.

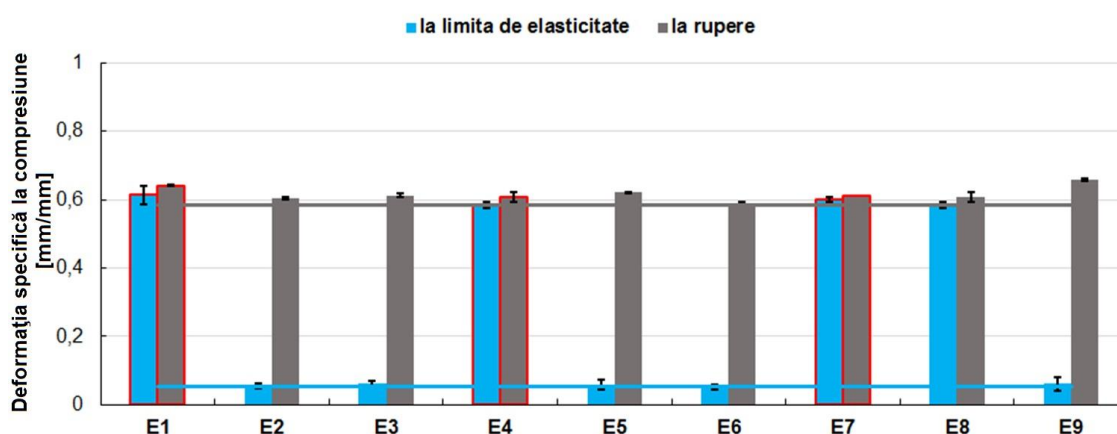


Figura 36. Deformația la compresiune a materialelor E.

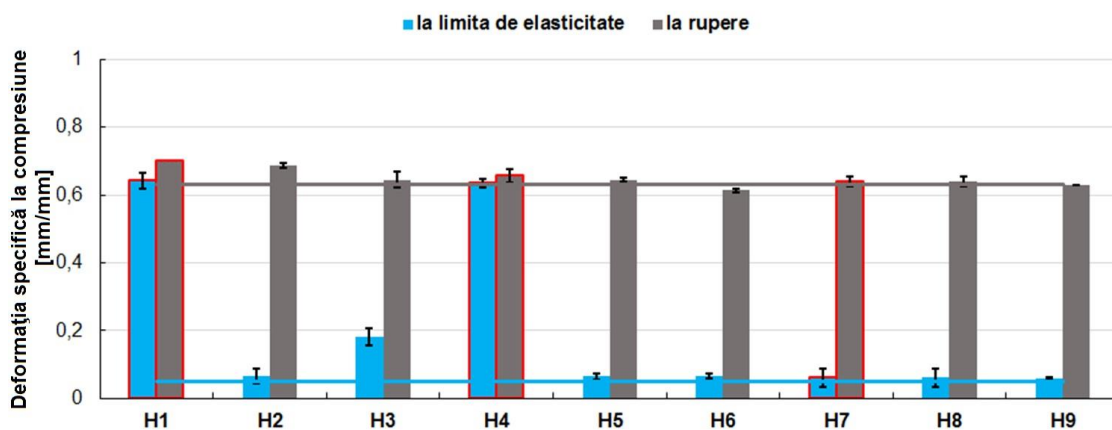


Figura 37. Deformația la compresiune a materialelor H.

Conform figurilor 35, 36 și 37 aferente deformației de compresiune a materialelor, se observă că deformația la compresiune la limita de elasticitate a crescut față de materialul de referință în cazul materialelor C1, C3, C4, C5, C6, C7, E1, E4, E7, E8, H1, H4. Cu alte cuvinte, diluarea matricelor epoxidice cu solvenții utilizați în acest studiu ridică nivelul de deformabilitate al materialelor de bază (care sunt casante) chiar dacă aceasta nu înseamnă că materialele respective nu sunt deformate plastic, adică distrugerea completă a materialului (prin

compresiune) apare mai târziu (după o deformare mult mai mare) a epruvetei. Singura excepție de la acest comportament este aceea a rășinii epoxidice HT diluată cu 1 metil – 2 piroolidonă.

Mai jos, în figura 38, se poate observa capacitatea de a reveni la forma inițială (bineînțeles cu efecte vizibile în ceea ce privește fisurile), a materialelor E1, E7 și H1 supuse testului de compresiune. La materialul H1 tendința este mult mai evidentă față de materialul E1 (ambele fiind polimeri diluați cu N,N dimetilformamidă) în tip ce la Materialul E7 (diluat cu NMP) există o tendință de revenire a așchiilor încă nedesprinse la pozițiile lor inițiale. În cadrul studiului nu au fost făcute studii referitoare la factori care influențează viteza de revenire.

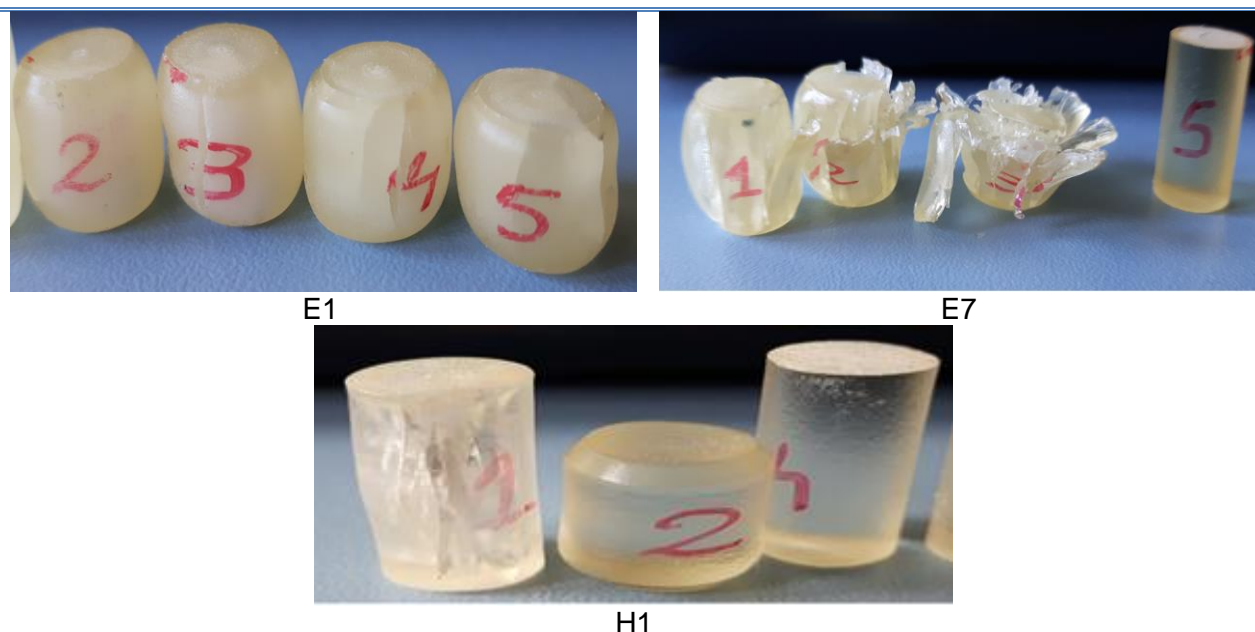


Figura 38. Imagini ale materialelor ce își revin la forma inițială.

În diagramele următoare (figurile 39, 40, 41) sunt redată valorile modulelor de elasticitate la compresiune ale materialelor din cele trei clase și se poate observa imediat faptul că toate materialele modificate prezintă valori reduse ale acestui parametru comparativ cu rășina de bază.

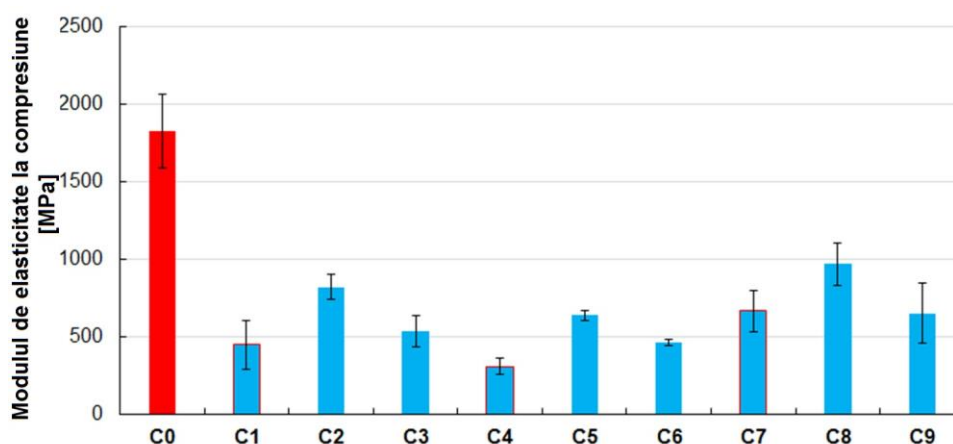


Figura 39 Modul de elasticitate la compresiune pentru materialele C.

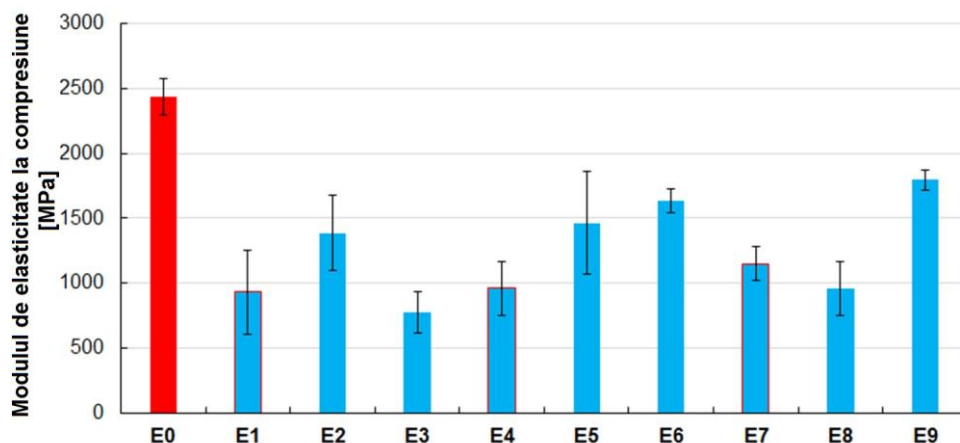


Figura 40. Modul de elasticitate la compresiune pentru materialele E.

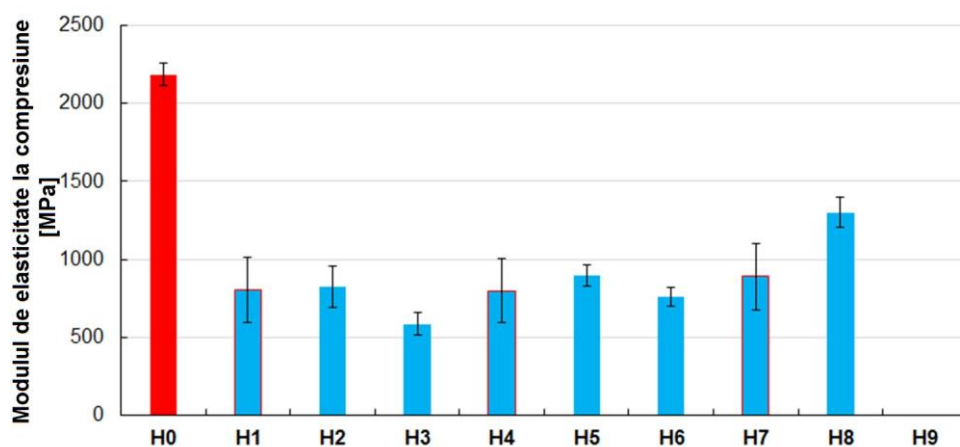


Figura 41 Modulul de elasticitate la compresiune pentru materialele H.

Rezultatele testelor de compresiune pot fi rezumate în următoarele:

- modulele de elasticitate la compresiune ale materialelor polimerice modificate au valori mult inferioare celor corespunzătoare polimerilor de bază și cele mai înalte valori corespund rășinii epoxidice Epiphen RE4020 - DE4020;

- eforturile unitare la limita de elasticitate ale materialelor diluate sunt mai mari decât cele ale rășinii de bază pentru rășina E dar, pentru rășinile C și H acestea au aceeași valoare pentru materialele diluate cu N,N dimetilformamidă pentru aceste două rășini singurele sisteme diluate cu valori mari ale parametrului sunt H4 (diluat cu 1-4 dioxan) și C7 (diluat cu 1 metil – 2 piroolidonă);

- pentru unele dintre materialele testate au fost observate tendințe de revenire la forma inițial (chiar dacă epruvetele sunt fisurate și, în unele cazuri, fisurile se întind până la margine probei);

- diluarea polimerilor sau modificarea acestora cu soluții de amidon și glucoză crește nivelul de deformabilitate;

- modulul de elasticitate la compresiune prezintă valori scăzute pentru materialele modificate în raport cu valorile modulului de elasticitate la compresiune al polimerului de bază și cele mai mari valori corespund rășinii epoxidice Epiphen RE4020 – DE4020.

### 6.3.2. Proprietățile mecanice la încovoiere în trei puncte

Testul de încovoiere în trei puncte a materialelor compozite a fost realizat conform standardului BS EN ISO 178:2003, specific testelor pentru materialele plastice. Epruvetele testate au fost cilindrice având diametrul de 8mm, lungimea totală de 110 mm iar distanța dintre reazeme de 64 mm.



Pentru fiecare material format au fost testate câte cinci epruvete, mai jos în figurile 42, 43, 44 sunt curbele obținute în urma testelor de încovoiere pentru materialele formate cu matrice epoxidică C, E și H pentru a vedea comportamentul acestora raportat la materialul de referință. Se poate observa (figura 42) că în cazul materialelor formate pe baza rășinii epoxidice C sunt decelabile toate modurile de rupere la încovoiere ale materialelor plastice. Astfel, materialul C2 se rupe pe zona liniară, materialele C8 și C9 se rup imediat ce au trecut în zona de curgere, materialul C0 se rupe după o curgere îndelungată, materialul C1 nu se rupe. În cazul rășinilor E și H ruperile (dacă au loc) au loc după curgeri (poate cu excepția materialului E8) și, în cazul acestor rășini, sunt mult mai multe materialele care nu se rup prin încovoiere.

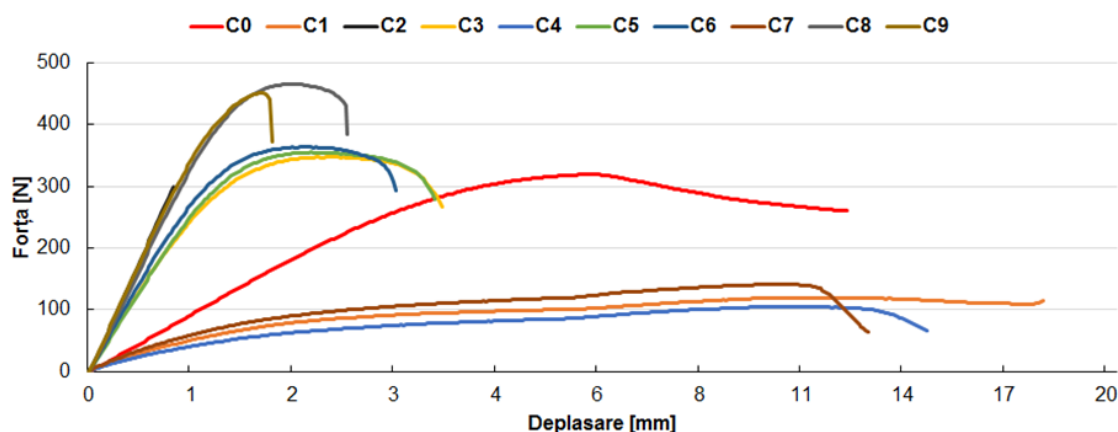


Figura 42. Curbele testului de încovoiere pentru materialele C.

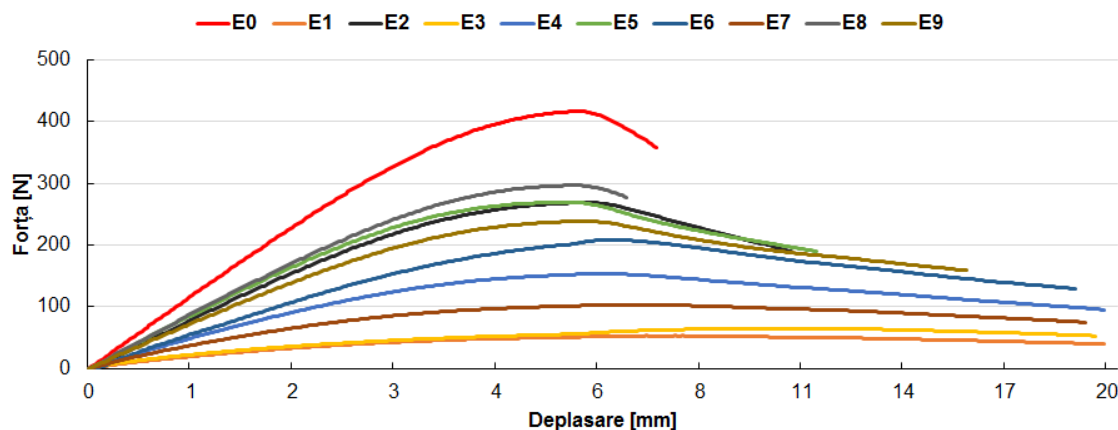


Figura 43. Curbele testului de încovoiere pentru materialele E.

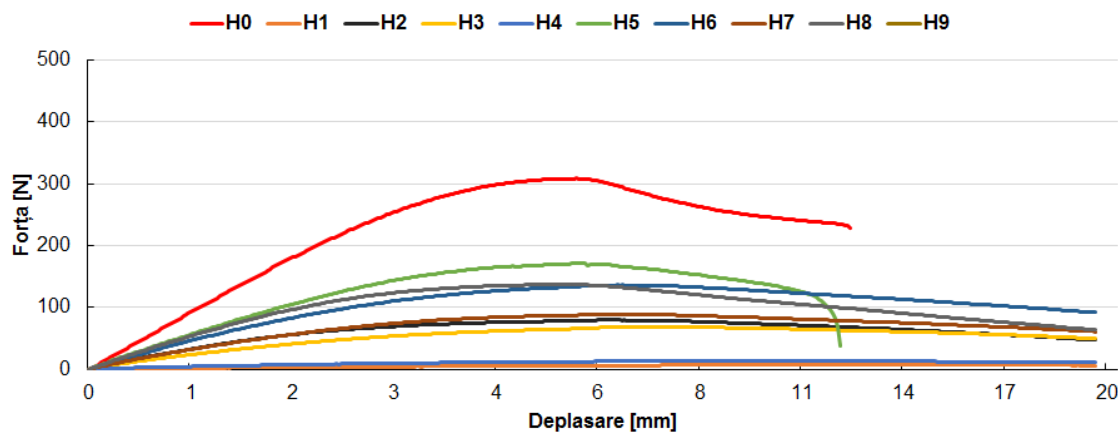


Figura 44. Curbele testului de încovoiere pentru materialele H.

Așa cum se va arăta ulterior, în fapt, nu au loc curgeri de material (specifice materialelor plastice) deformațiile rezultate fiind, uneori, elastice (în sensul că materialele revin la forma și dimensiunile inițiale) așa după cum au fost prezentate și în cazul testelor de compresiune (ca și în acel caz, nu au fost analizați factorii care determină viteza de revenire).

În diagramele de mai jos sunt prezentate valorile efortului unitar de încovoiere la limita de elasticitate și la încărcarea maximă (date fiind faptul că nu toate materialele s-au rupt prin încovoiere și faptul că unele dintre epruvetele testate au sărit dintre reazeme în timpul testului).

În cazul materialelor formate pe baza rășinii epoxidice C toate materialele modificate cu soluții de amidon sau glucoză prezintă valori superioare ale efortului unitar la încovoiere față de materialele diluate (în cazul aceluiași solvent).

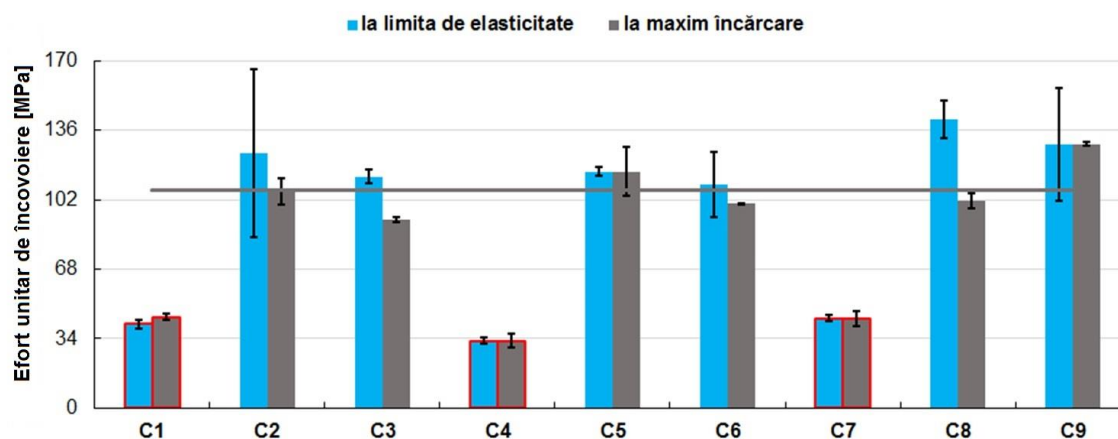


Figura 45. Efortul unitar de încovoiere pentru materialele C.

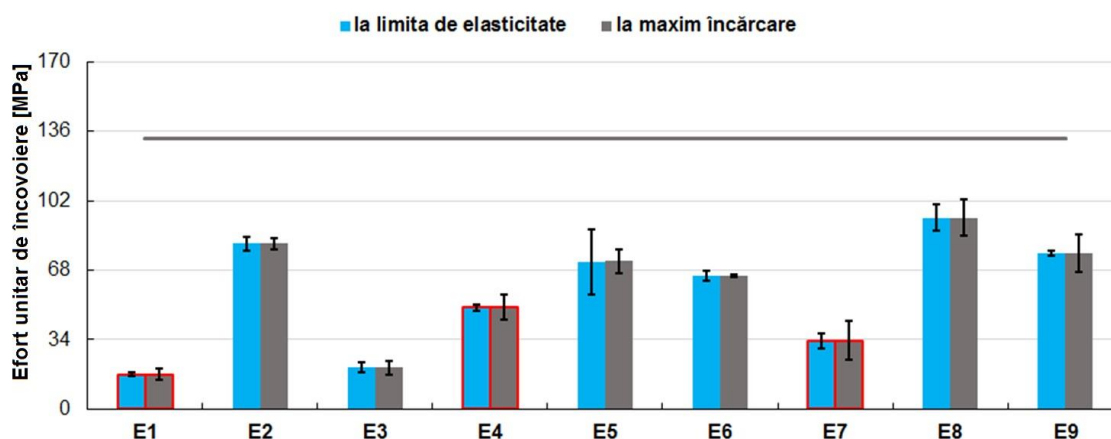


Figura 46. Efortul unitar de încovoiere pentru materialele E.

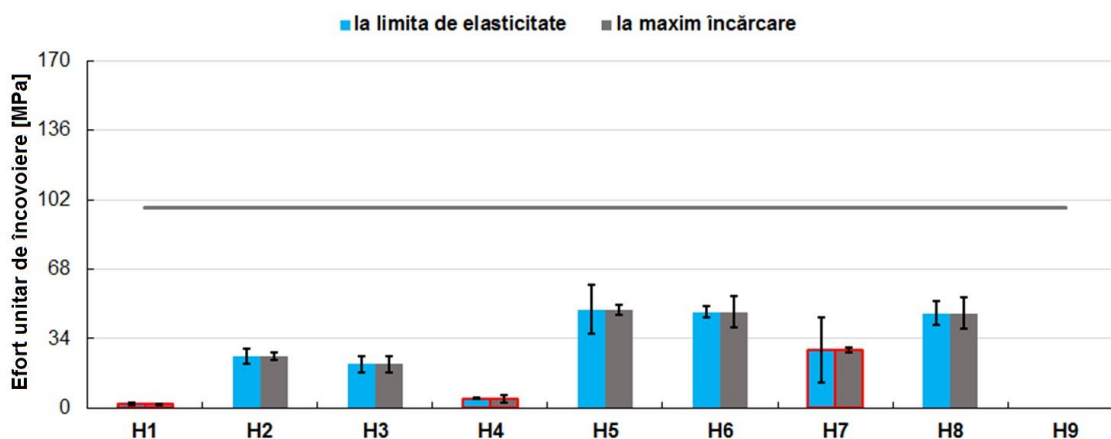


Figura 47. Efortul unitar de încovoiere pentru materialele H.

Toate materialele de tip C (figura 45) modificate cu soluții ale agenților organici prezintă valori ale efortului unitar la încovoiere la încărcarea maximă comparabile cu valoarea aceluiași parametru pentru rășina epoxidică nemodificată. În cazul rășinii E (figura 46) valorile acestui parametru (pentru materialele modificate cu soluții) sunt situate undeva la jumătatea valorii efortului unitar la încărcarea maximă a polimerului în timp ce, pentru rășina H (figura 47) valorile sunt inferioare net valorii corespunzătoare a efortului unitar la încărcare maximă pentru polimer. În cazul aceluiași polimer, H, se poate constata că pentru materialul H9, parțial nu au putut fi realizate determinări (materialul este mult prea moale) situația fiind asemănătoare pentru rășina epoxidică HT diluată cu primii doi solvenți, N,N dimetilformamidă și, respectiv, 1-4 dioxan. Pentru un astfel de material este foarte interesantă analiza modului în care realizează interfață cu alte elemente de armare (fibre sau țesături din fibre) deoarece, plasat în interiorul unui material stratificat, ar putea contribui la sporirea rezistenței la șoc.

În figurile 48, 49, 50 sunt reprezentate datele obținute pentru deformația specifică la încovoiere a materialelor analizate – la limita de elasticitate și la încărcarea maximă. Raportat la valoarea deformației specifice la încărcarea maximă a polimerului toți polimerii diluați prezintă valori mai mari ale parametrului – aproape duble pentru rășina epoxidică C (indiferent de tipul solventului), ușor crescute pentru rășina epoxidică Epiphen RE4020 - DE4020 și, în cazul rășinii epoxidice HT, lucrurile stau puțin diferit fiecare solvent producând efecte diferite (dar cu valori superioare ale deformației specifice față de valoarea deformației specifice la încărcare maximă la încovoiere a polimerului).

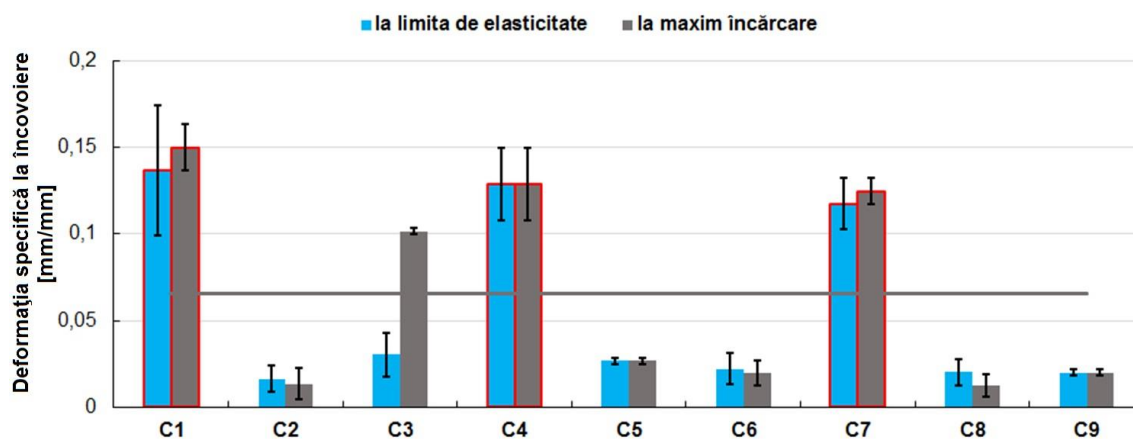


Figura 48. Deformația specifică la încovoiere pentru materialele C.

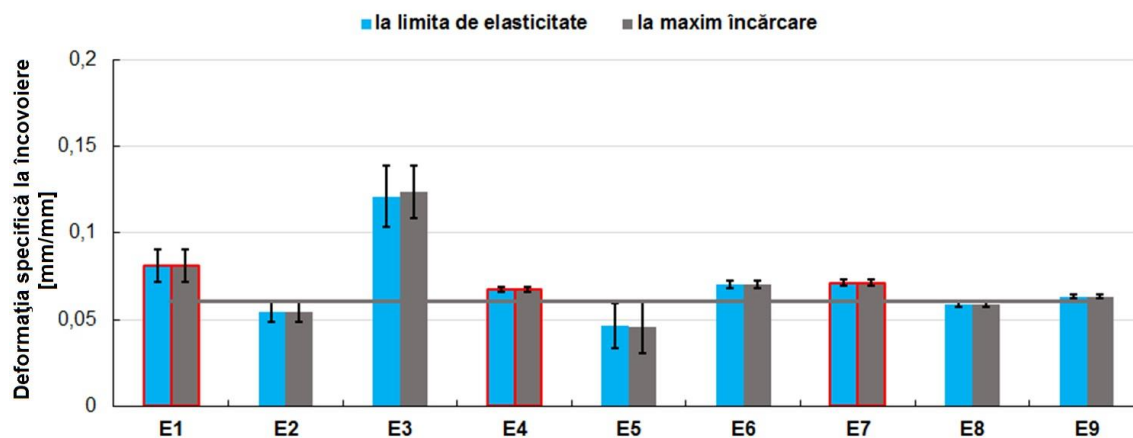


Figura 49. Deformația specifică la încovoiere pentru materialele E.

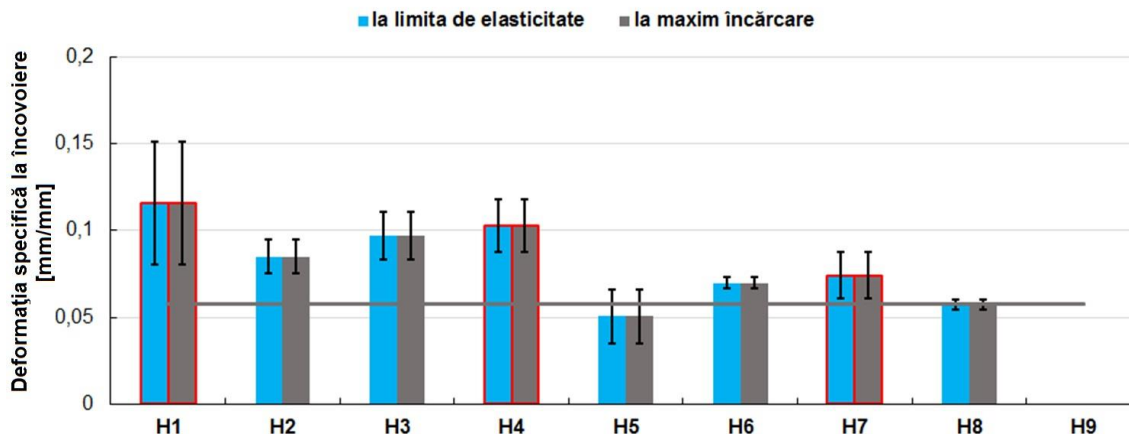


Figura 50. Deformația specifică la încovoiere pentru materialele H.

Conform figurilor 48, 49, 50 putem spune că deformația specifică la încovoiere la limita de elasticitate corespunde valorii de maxim încărcare pentru toate materialele testate. Din aceste teste se observă materialele care își revin la forma inițială, din deplasarea mare față de materialul de referință. Deci putem concluziona că alegerea agenților de modificare DMF, 1,4-D și NMP a dus la formarea unor materiale cu memorie a formei.

În ceea ce privește modulul de elasticitate la încovoiere (figurile 51, 52, 53) se poate observa că, în cazul rășinii epoxidice C, materialele modificate cu soluții de amidon sau glucoză prezintă valori mai mari ale parametrului decât cele corespunzătoare rășinii sau rășinii diluate (de 3-4 ori mai mari).

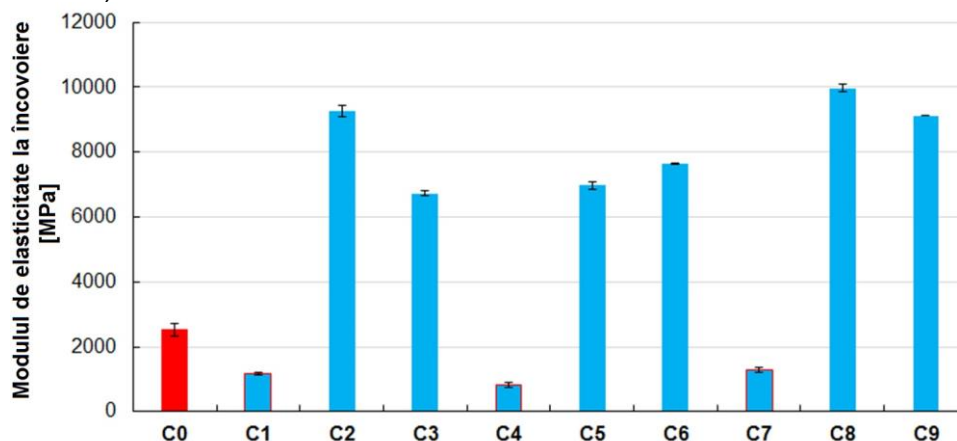


Figura 51. Modulul de elasticitate la încovoiere pentru materialele C.

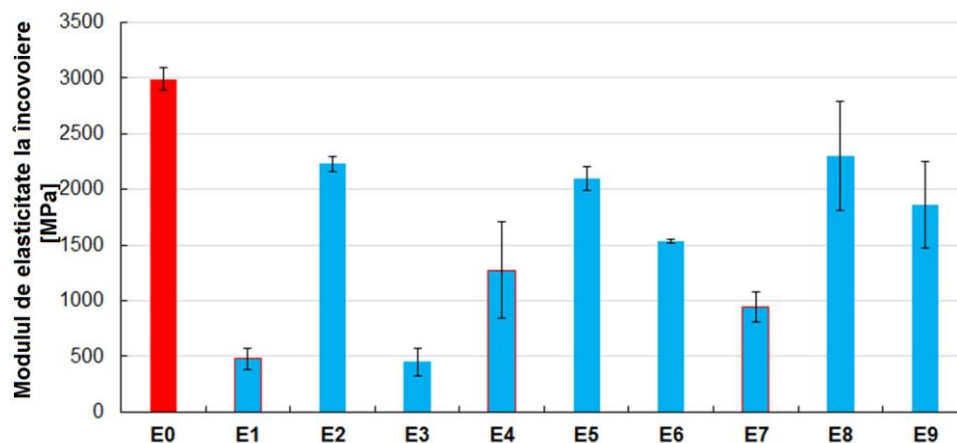


Figura 52. Modulul de elasticitate la încovoiere pentru materialele E.

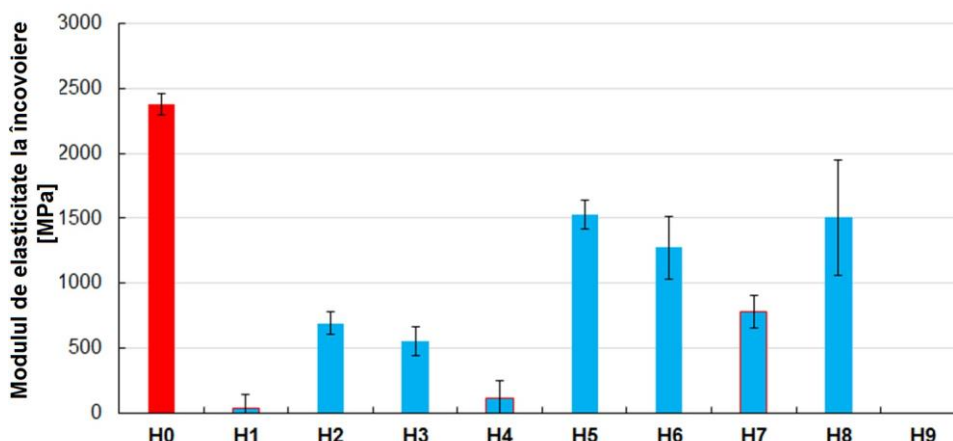


Figura 53. Modulul de elasticitate la încovoiere pentru materialele H.

Conform figurilor 51, 52, 53 se poate observa că pentru materialele C modificate cu solvenți, C1, C4, C7 (DMF, 1,4-D, NMP) valorile modulului de elasticitate sunt mult mai mici decât ale materialului de referință lucru de altfel observat din valoarea deplasării, pe când materialele aditivate cu soluție C2, C3, C5, C6, C8, C9 au valori mai mari. Deci pentru materialul C conținutul de aditivi din soluție (amidon, glucoză) a crescut semnificativ modulul de elasticitate față de materialul de referință.

Testele de încovoiere în trei puncte au evidențiat următoarele aspecte:

- diluarea polimerului conduce, fără nicio excepție la reducerea drastică a valorii modulului de elasticitate la compresiune;
- în cazul rășinii epoxidice C materialele formate prin modificarea rășinii de bază cu soluții de amidon sau glucoză determină o creștere de trei până la cinci ori a modulului de elasticitate la încovoiere față de valoarea parametrului înregistrată pentru polimerul nemodificat;
- în cazul celorlalți doi polimeri, de asemenea, diluarea conduce la reducerea modulului de elasticitate la încovoiere dar utilizarea soluțiilor de amidon sau glucoză nu aduc efectele din cazul rășinii epoxidice C;
- din punctul de vedere al încovoierii în trei puncte rășina C este mai vulnerabilă la 1-4 dioxan (cea mai drastică reducere a modulului de elasticitate) în timp ce celelalte două rășini sunt mai vulnerabile la N,N dimetilformamidă;
- ca și în cazul compresiunii materialul H9 este prea moale pentru a putea fi testat în condițiile experimentale setate pentru analize;
- cum materialele prezintă o caracteristică de încărcare la încovoiere care prezintă un punct de maxim ce coincide cu limita de elasticitate valorile efortului unitar și, respectiv, ale deformațiilor specifice ale polimerilor au valori egale pentru fiecare polimer în parte (fie că e vorba de măsurare la limita de elasticitate, fie că e vorba de încărcarea maximă) astfel că în reprezentările respectivelor parametri pentru materialele modificate nu apare decât o linie ce corespunde parametrului pentru polimer;
- ca și în cazul compresiunii (fără ca de această dată să apară fisuri ale epruvetelor) există materiale care după testare revin la forma inițială după scurgerea unui anumit interval de timp (o analiză a factorilor care influențează viteza de revenire nu a fost efectuată).

### 6.3.3. Proprietățile mecanice la tracțiune

Toate testele au fost efectuate prin setarea unei anumite viteze de înaintare a bacului superior al mașinii de teste (aceeași pe care s-au realizat testele de compresiune și cele de încovoiere). În figurile 54, 55, 56 sunt redată curbele încărcare-deformare pentru materialele testate la tracțiune și se pot observa comportamente diferite ale materialelor, unele se rup pe zona de elasticitate (materiale fragile H0) altele se rup imediat după zona de elasticitate, altele au un comportament de tip curgere (cu rupere în final, spre deosebire de testele de încovoiere).

Varietatea profilurilor curbelor de încărcare la tracțiune este un indicator suficient de expresiv pentru amplasarea modificărilor induse de solvenți sau de soluțiile de amidon sau glucoză în acești solvenți utilizați ca agenți de modificare pentru proprietățile polimerilor.

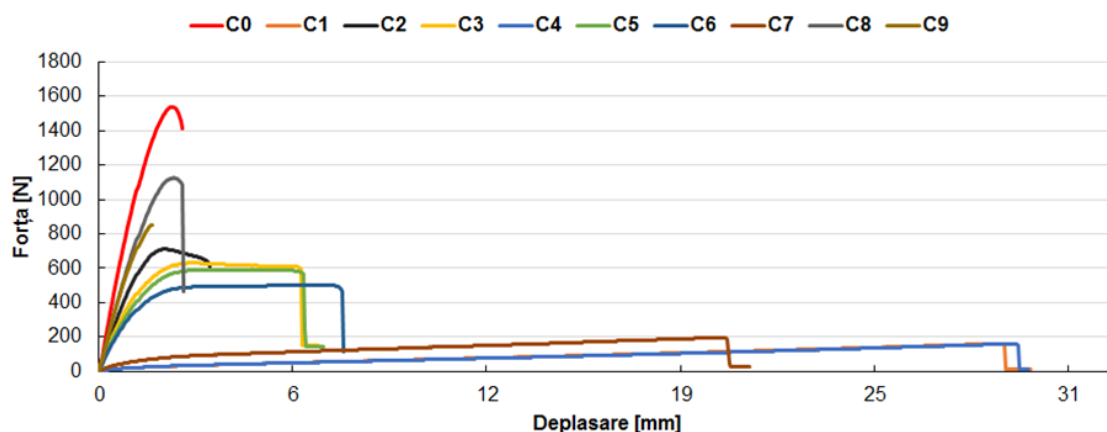


Figura 54. Curbele testelor de tracțiune pentru materialele C.

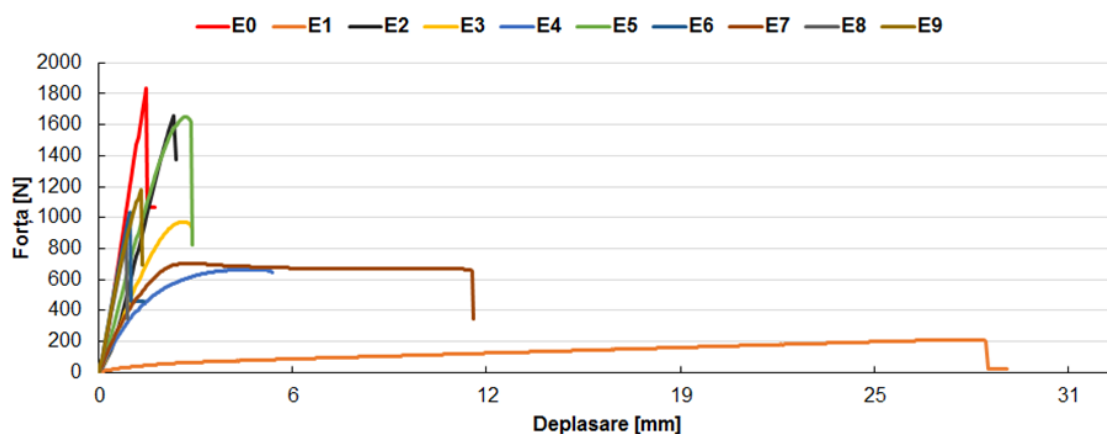


Figura 55. Curbele testelor de tracțiune pentru materialele E.

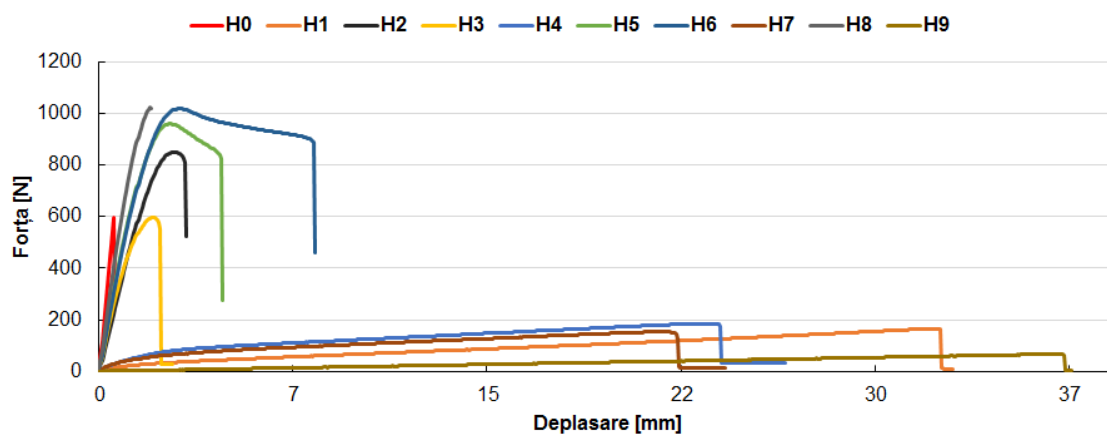


Figura 56. Curbele testelor de tracțiune pentru materialele H.

Pentru fiecare material format au fost testate câte patru epruvete rezultatele prezentate mai sus fiind curbele obținute după medierea rezultatelor individuale. Mediile, alături de analiza statistică a datelor obținute sunt realizate în mod direct de aplicația soft-ware care controlează mașina de teste.

Cum era de așteptat, materialele moi prezintă valori ridicate ale deformației specifice la tracțiune, așa după cum se poate remarca din datele redade în figurile 57, 58 și 59. În această categorie de materiale se încadrează rășina epoxidică C diluată cu oricare dintre cei trei solvenți și, în mod asemănător rășina epoxidică HT.

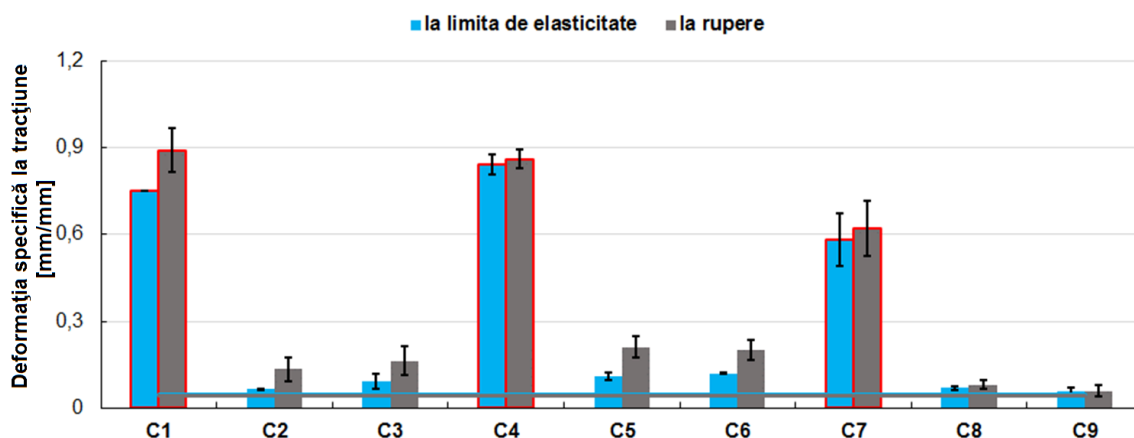


Figura 57. Deformația specifică la tracțiune pentru materialele C.

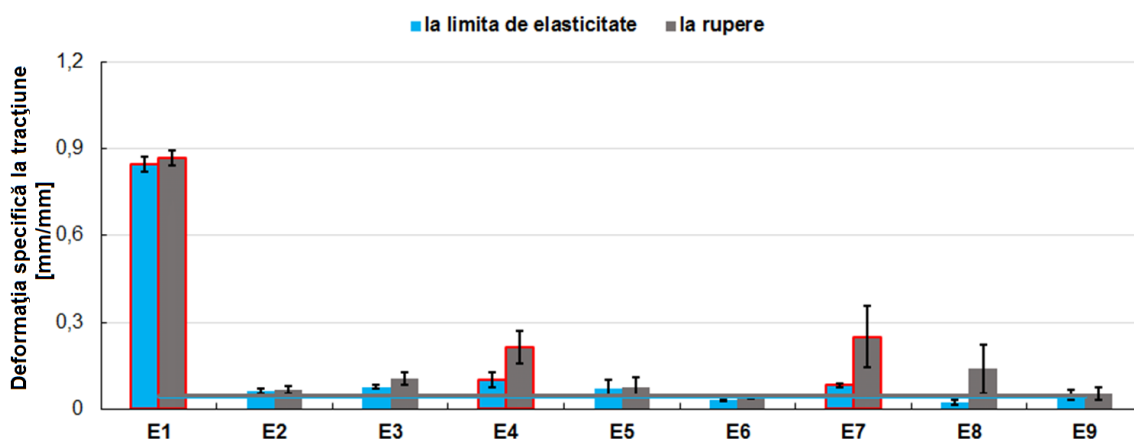


Figura 58. Deformația specifică la tracțiune pentru materialele E.

În cazul rășinii epoxidice Epiphen numai N,N dimetilformamida produce o înmuiere dramatică a polimerului. În cazul oricăreia dintre cele trei rășini utilizarea soluțiilor de amidon sau glucoză reduce parametrul studiat la valori comparabile cu cele ale deformației specifice la tracțiune a polimerului (și în acest caz deformația specifică la tracțiune la limita de elasticitate și cea la rupere au valori apropiate).

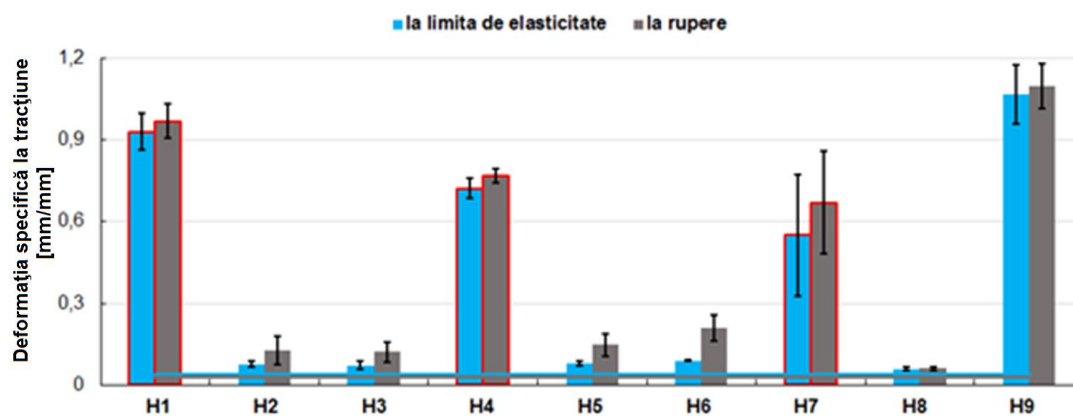


Figura 59. Deformația specifică la tracțiune pentru materialele H.

În ceea ce privește deformația la tracțiune la limita de elasticitate și, respectiv, la rupere, conform figurilor 57, 58, 59 se poate observa că valorile cele mai mari se ating pentru materialele aditivite cu solvenți, respectiv C1, C4, C7, E1, E7, H1, H4, H7. Singurul material modificat cu soluție (NMP cu glucoza) care se comporta diferit este H9, care de altfel are și cea mai mare valoare a deformației specifice dintre toate materialele din categoria materialelor formate cu rășină epoxidică de tip H.

Analiza efortului unitar la tracțiune (de asemenea la limita de elasticitate și, respectiv, la rupere) - figurile 60, 61, 62 - relevă faptul că numai în cazul a trei materiale modificate valoarea acestui parametru este superioară efortului unitar la limita de elasticitate și aici este vorba despre H5, H6 și H8 materiale modificate cu soluții (1-4 dioxan și amidon pentru H5, 1-4 dioxan și glucoză pentru H6 și 1 metil – 2 piroolidonă pentru E8).

Toate celelalte materiale modificate prezintă valori ale efortului unitar la limita de elasticitate inferioare valorii corespunzătoare polimerului. În ceea ce privește efortul unitar la rupere, în cazul materialelor care au la bază rășinile E și H cele modificate cu soluții de amidon prezintă valori ale parametrului mai mari decât cele corespunzătoare polimerului de bază. În cazul rășinii C nu există nici un material care să atingă performanțele polimerului de bază dar materialele modificate cu soluții de amidon sau glucoză în 1 metil – 2 piroolidonă au performanțe mai bune.

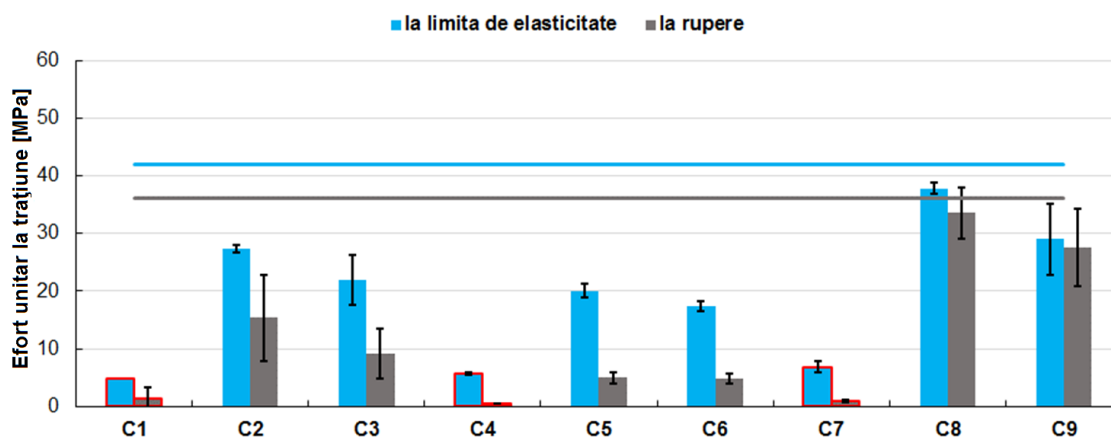


Figura 60. Efort unitar la tracțiune a materialelor C.

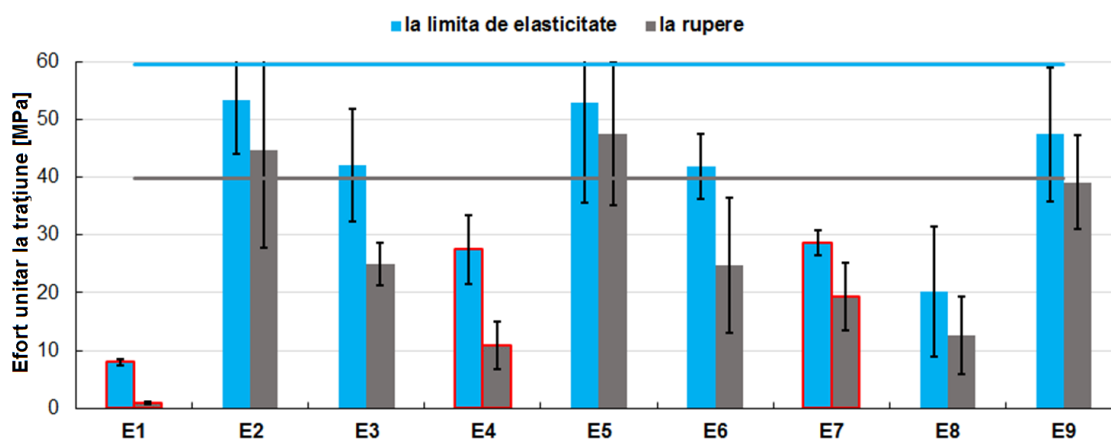


Figura 61. Efort unitar la tracțiune a materialelor E.



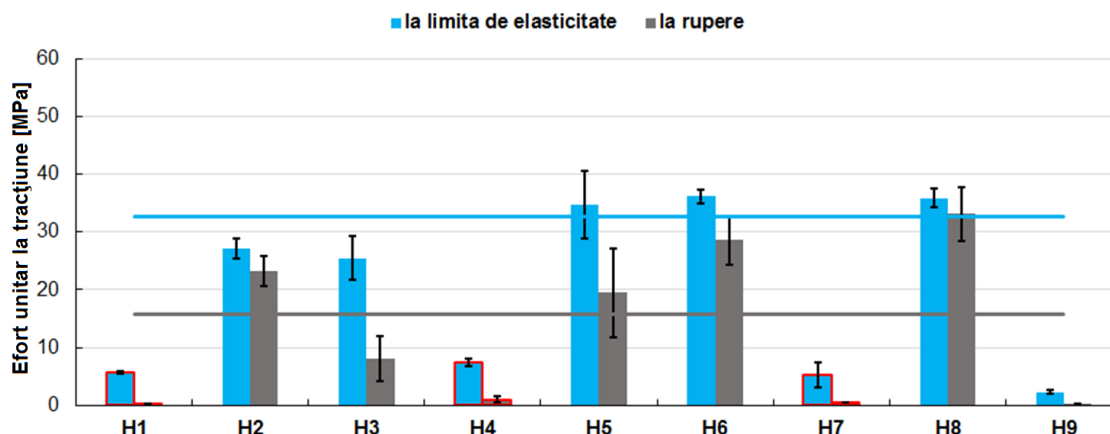


Figura 62. Efort unitar la tracțiune a materialelor H.

Datele referitoare la modulele de elasticitate la tracțiune ale materialelor studiate sunt prezentate în figurile 63, 64 și 65. În mod normal, dat fiind faptul că materialele sunt obținute prin omogenizarea solventului sau a soluției agentului organic în amestecul prepolimeric, materialele ar trebui să fie omogene și izotrope și, în acest caz modulele de elasticitate la tracțiune ar trebui să fie egale numeric cu cele de elasticitate la compresiune. Prima observație este legată de faptul că, în cazul polimerilor, valorile modulului la tracțiune sunt de aproximativ două ori mai mici decât cele ale modulului de elasticitate la compresiune.

În cazul rășinilor C și H solvenții produc înmuierea materialului (cel mai puțin 1 metil – 2 priolidona) diferențele dintre valorile modulului de elasticitate la tracțiune ale acestor materiale și valorile aceluiași parametru pentru polimerii de bază fiind de aproape două ordine de mărime.

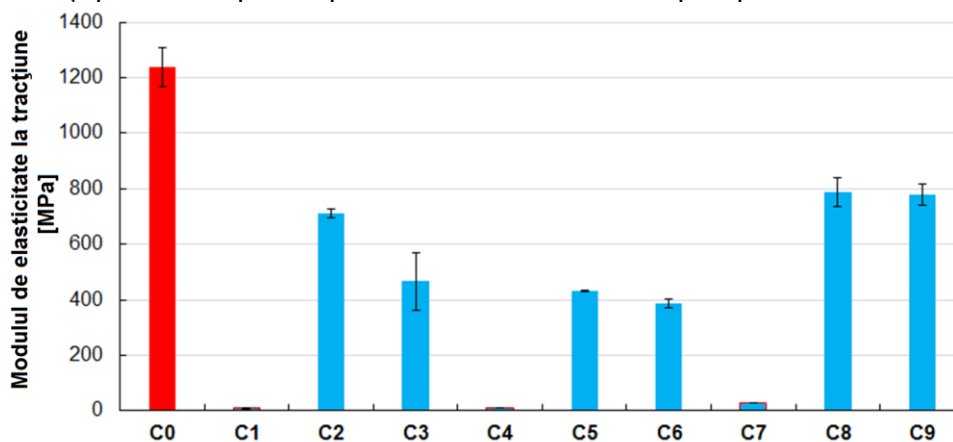


Figura 63. Modulul de elasticitate la tracțiune a materialelor C.

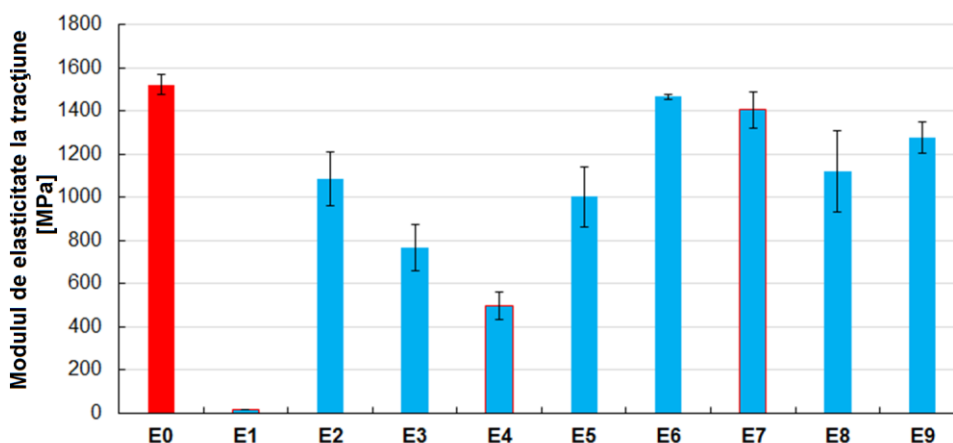


Figura 64. Modulul de elasticitate la tracțiune a materialelor E.

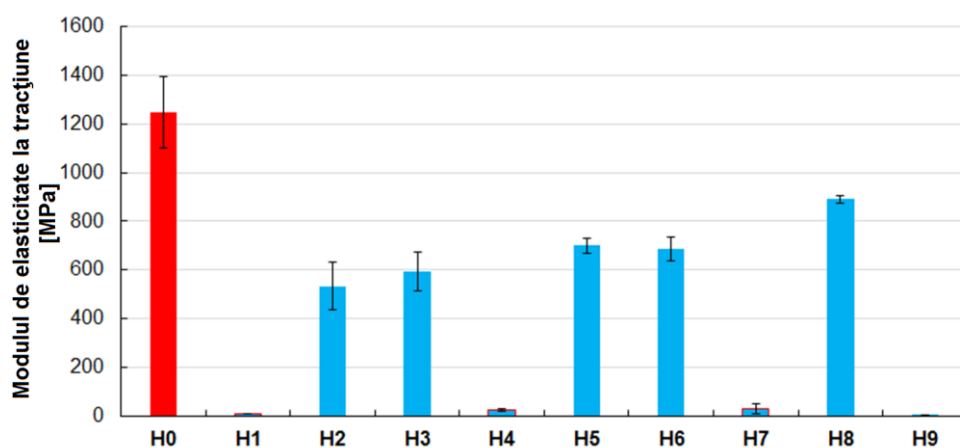


Figura 65. Modulul de elasticitate la tracțiune a materialelor H.

Pentru rășinile C și H materialele modificate cu soluții prezintă modulele de elasticitate mult mai mari decât materialele diluate. În cazul rășinii E numai N,N dimetilformamida conduce la o valoare extrem de scăzută a modulului, în timp ce 1 metil – 2 piroolidona conduce la obținerea unui material cu modul de elasticitate comparabil cu cel al polimerului de bază. Ca și în cazul rășinilor C și H soluțiile de amidon și glucoză în N,N dimetilformamidă și 1-4 dioxan produc, și în cazul rășinii E, creșteri ale modulului de elasticitate la tracțiune dar, în cazul solventului NMP soluțiile conduc la scăderea modulului de elasticitate față de polimerul diluat.

Un alt parametru urmărit în timpul testelor de tracțiune a fost energia la rupere. Acest parametru ar putea fi utilizat pentru a descrie în termeni mecanici coeziunea dintre diferitele componente ale materialelor (sau cum prezența solvenților sau a soluțiilor reduc coeziunea rețelelor polimerului Ceea ce este important de observat în figurile 66, 67 și 68 este faptul că, în general, materialele modificate (mai moi) prezintă energii la rupere mult superioare celor corespunzătoare polimerilor nemodificați. Cea mai mare valoare, în acest sens este regăsită în cazul materialului H6. Există și două excepții de la acest tip de evoluție, și anume, materialele E6 (1-4 dioxan și glucoză) și E8 (1 metil – 2 piroolidonă și amidon).

Pentru rășina epoxidică Epiphen RE4020 – DE4020 este vizibil faptul că energia la rupere este mai mare pentru materialul diluat față de oricare dintre materialele modificate cu soluții de amidon sau glucoză în același diluant. În cazul rășinilor C și H valori mai mari ale energiei la rupere pentru materialul modificat cu soluție decât materialul diluat se întâlnesc numai în cazul utilizării 1-4 dioxanului ca solvent.

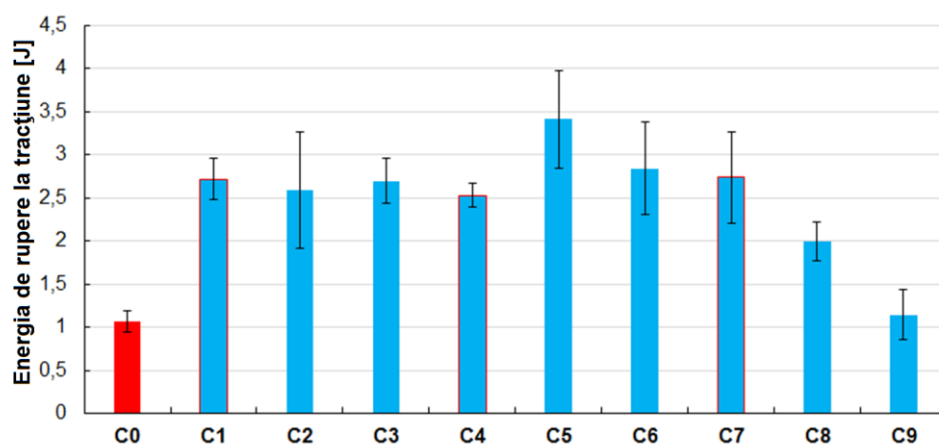


Figura 66. Energia de rupere la tracțiune a materialelor C.

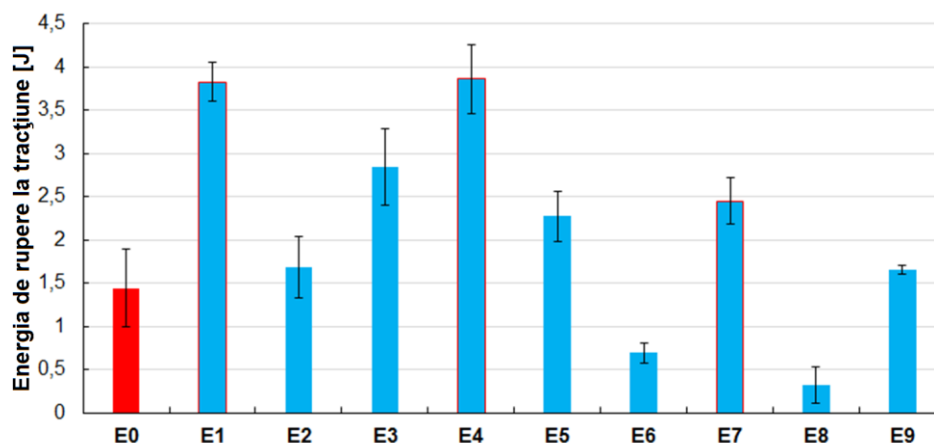


Figura 67. Energia de rupere la tracțiune a materialelor E.

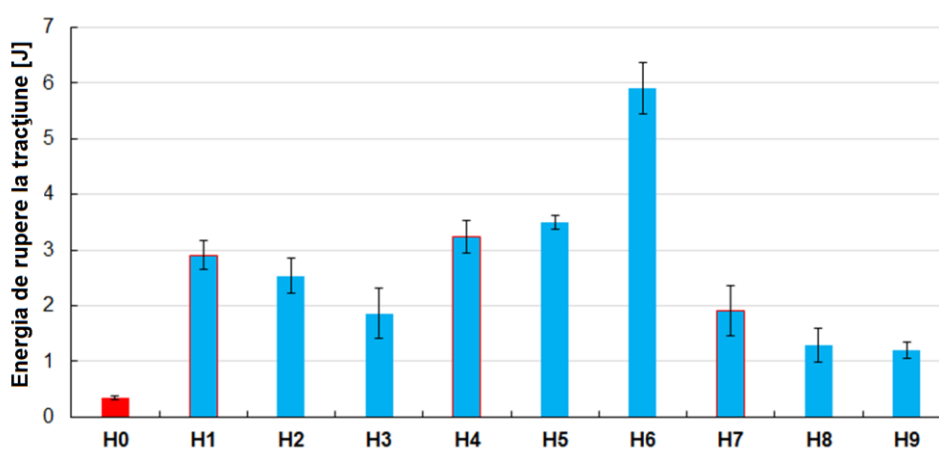


Figura 68. Energia de rupere la tracțiune a materialelor H.

Energia la rupere a materialelor formate este semnificativ mai mare decât a materialelor de referință, astfel putem concluziona că materialele alese pentru a modifica cele trei rășini epoxidice de tip C, E și H au îmbunătățit acest parametru. Singurele materiale care au valori sub materialul de referință sunt E6 și E8.

În figurile 69, 70, 71 sunt reprezentate valorile pentru încărcarea maximă toate materialele formate și testate (fiecare valoare reprezentând valoarea medie obținută după analiza statistică a datelor obținute). Pentru rășina epoxidică Epiphen RE4020 – DE4020 se poate observa că rezistența maximă la tracțiune corespunde polimerului de bază în timp ce cele mai mici valori corespund polimerului diluat. Pentru fiecare material obținut prin modificarea rășinii de bază cu soluții de amidon sau glucoză valorile parametrului sunt mai înalte decât cele corespunzătoare polimerului diluat cu solventul în care a fost realizată soluția de amidon sau glucoză.

În cazul rășinii epoxidice C situația este asemănătoare singura excepție fiind legată de faptul că materialul C8 (modificat cu soluție de amidon în 1 metil – 2 piroldonă) are rezistență mai mare chiar decât polimerul de bază. Pentru rășina H valorile rezistenței la tracțiune ale materialelor modificate cu soluții sunt în general mai mari decât valoarea rezistenței la tracțiune a polimerului de bază (excepțiile sunt H3, modificat cu N, N dimetilformamidă și glucoză și H9 modificat cu 1 metil – 2 piroldonă și glucoză și care este, după cum a fost arătat deja, cel mai moale material format).

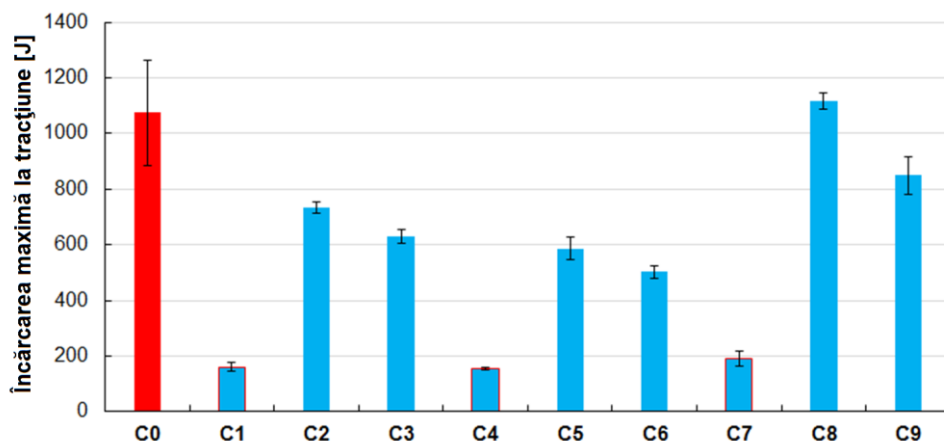


Figura 69. Încărcarea maximă în cadrul testelor de tracțiune a materialelor C.

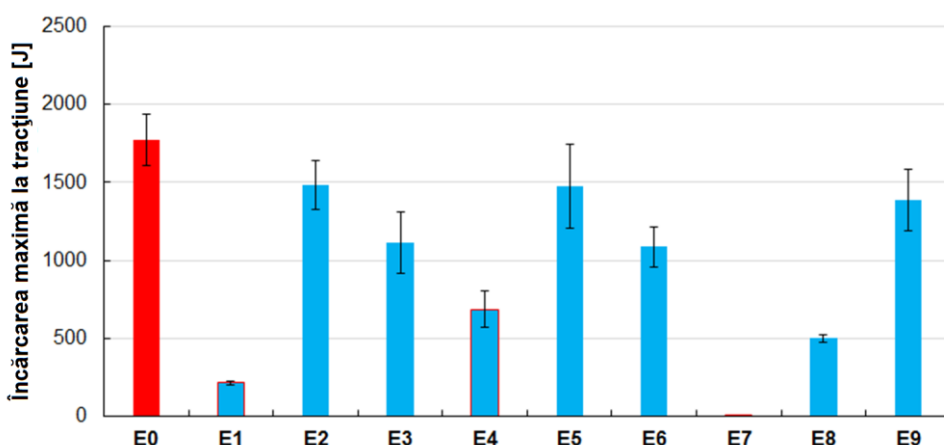


Figura 70. Încărcarea maximă în cadrul testelor de tracțiune a materialelor E.

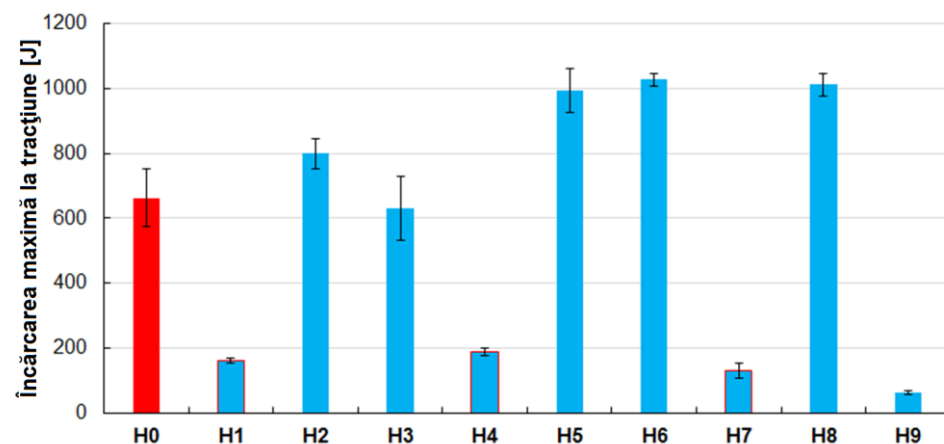


Figura 71. Încărcarea maximă în cadrul testelor de tracțiune a materialelor H.

#### 6.4. Proprietăți electromagnetice ale materialelor compozite modificate cu agenți organici

Primul parametru analizat este permitivitatea electrică de volum a materialelor care a fost realizată la trei valori diferite ale frecvenței semnalului de măsurare (măsurarea având loc prin echilibrarea unei punți în regim sinusoidal). În cazul materialelor de tip C se poate constata o creștere a valorii permitivității de suprafață cu frecvența de măsurare. În cazul materialelor de tip E valoarea parametrului pare a nu depinde de valoarea frecvenței de măsurare (chiar dacă există mici variații ce pot fi puse pe seama abaterilor de la planeitate ale probelor testate). Pentru materialele H datele indică o ușoară descreștere cu frecvența a permitivității dielectrice (figurie 72 - 74).

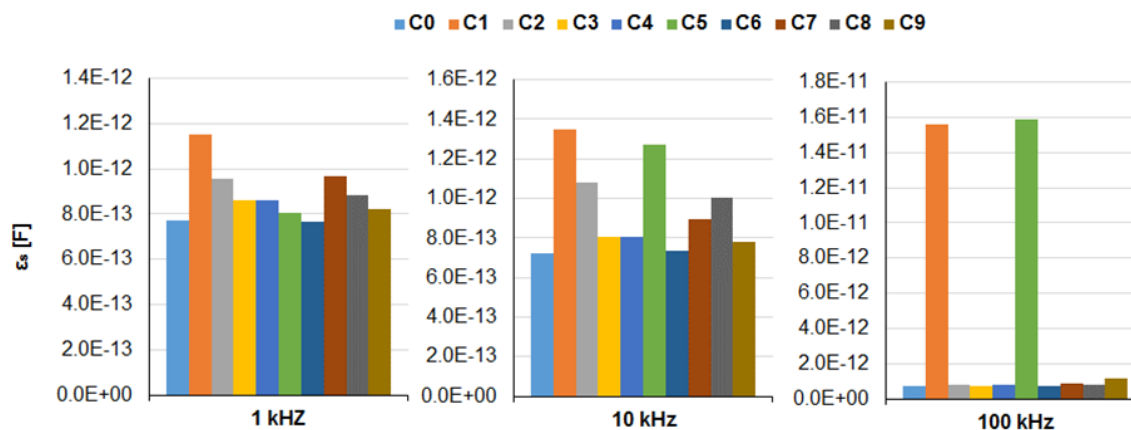


Figura 72. Permitivitatea dielectrică de suprafață a materialelor C.

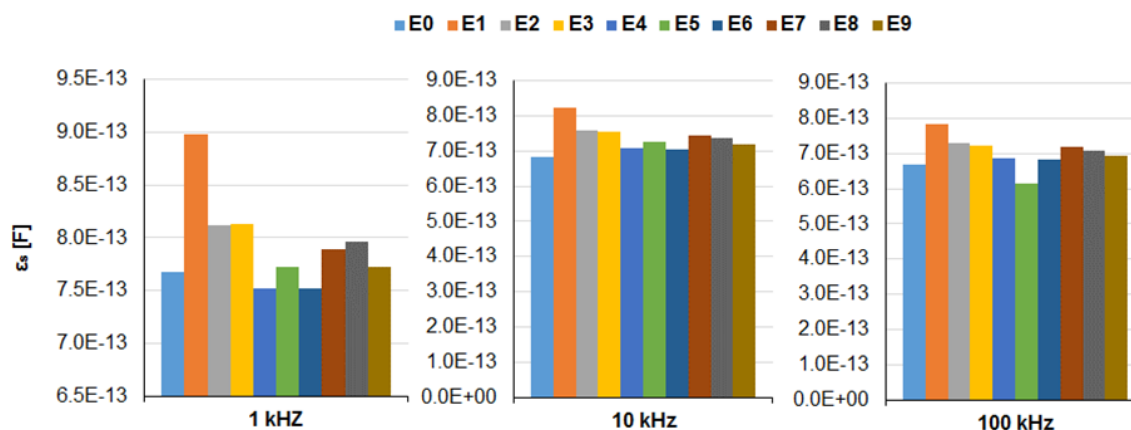


Figura 73. Permitivitatea dielectrică de suprafață a materialelor E.

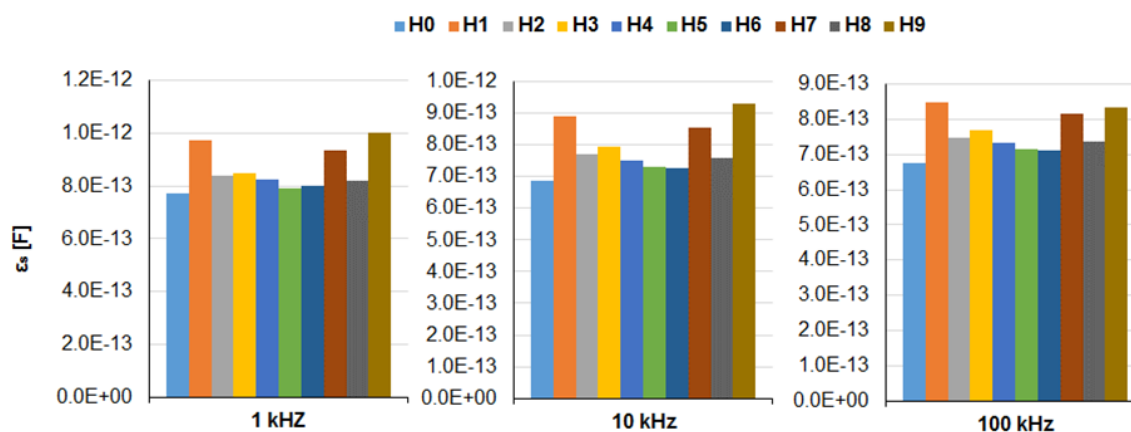


Figura 74. Permitivitatea dielectrică de suprafață a materialelor H.

În cazul conductivității electrice de suprafață (figurile 114 -116) se poate observa un comportament de tip conductivitate negativă (la două dintre frecvențele de măsurare) ale unora dintre materialele de tip C. Pentru materialele de tip E și de tip H se pot observa creșteri ușoare ale conductivității electrice de suprafață odată cu creșterea frecvenței de măsurare. Rezultatele obținute impun derularea unor analize mult mai atent controlate și cu mult mai multe date de intrare (chiar dacă pentru fiecare parametru evaluat au fost făcute peste două mii de înregistrări automate ale datelor din timpul măsurătorilor). Unele dintre efectele observate s-ar putea datora

impurităților de pe suprafețele probelor sau abaterilor de la planeitate ale probelor sau ale componentelor sistemului de măsurare (figurile 75 – 77).

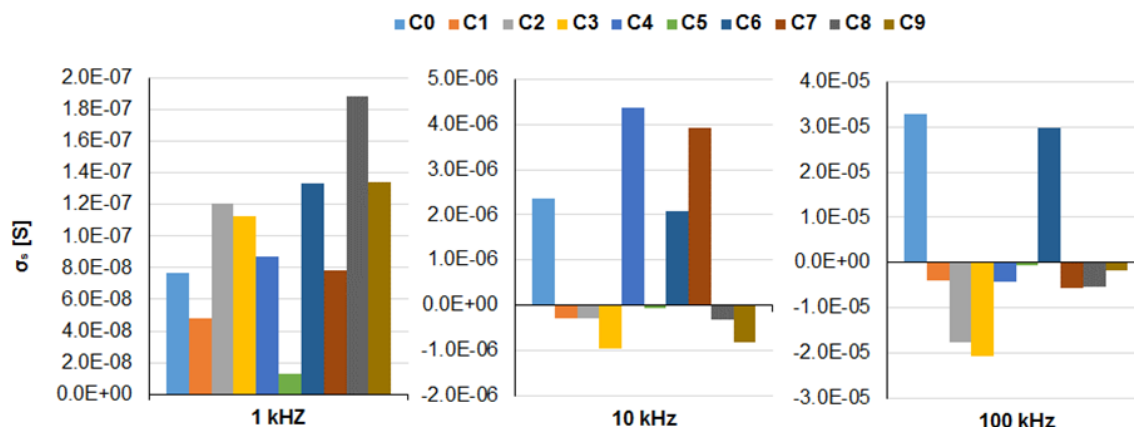


Figura 75. Conductivitatea electrică de suprafață a materialelor C.

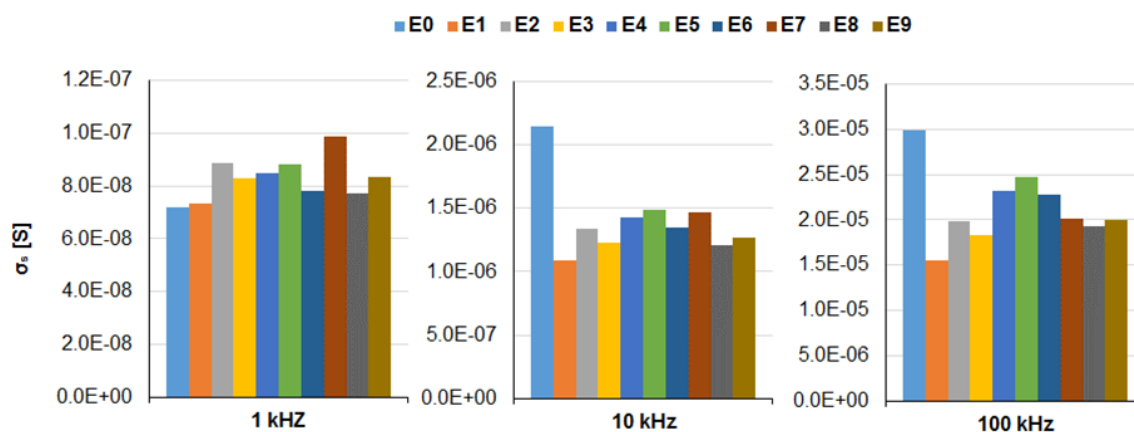


Figura 76. Conductivitatea electrică de suprafață a materialelor E.

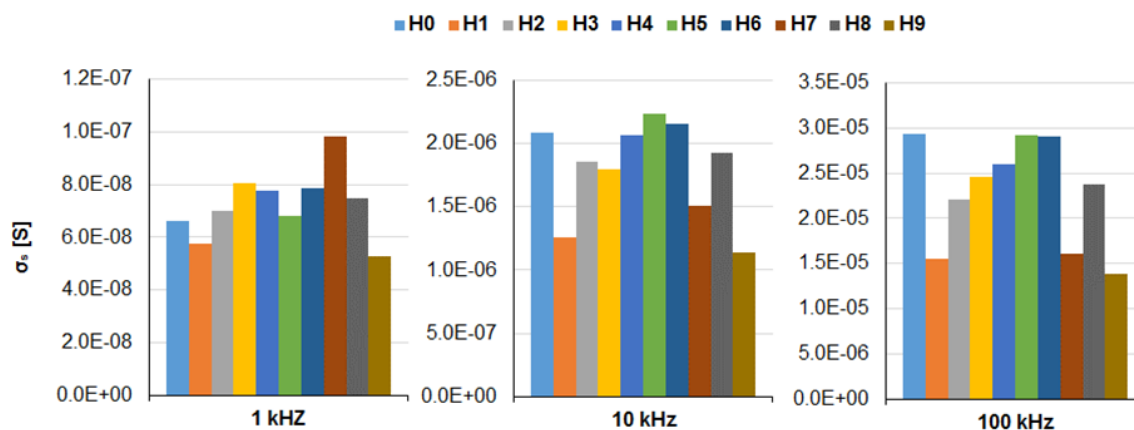


Figura 77. Conductivitatea electrică de suprafață a materialelor H.

Din datele obținute, prezentate grafic în figurile 75, 76, 77 pentru conductivitatea electrică de suprafață a materialelor se pot observa următoarele:

- pentru materialele E, agenții de modificare scad conductivitatea electrică a materialelor în raport cu materialul de referință;

- pentru materialele C, la fel, valoarea conductivității scade față de materialul de referință, iar sub valoarea de 0 ajung toate materialele formate mai puțin de C6;

- la materialele H, pentru majoritatea testelor efectuate conductivitatea electrică scade, mai puțin la trei materiale unde se vede o creștere H4, H5 și H6, deci putem spune că solventul 1,4-D crește valoarea conductivității electrice, mai mare chiar decât cea a polimerului de bază (la oricare dintre frecvențele de măsurare).

În ceea ce privește permitivitatea dielectrică de volum a materialelor formate (figurile 78, 79, 80) se poate remarca o scădere a valorii acestui parametru în funcție de frecvența de măsurare, mai accentuată pentru materialele de tip H și pentru materialele de tip C. De asemenea, se poate observa că, în general cele mai mari valori ale parametrului sunt atinse de polimerii diluați cu N, N dimetilformamidă.

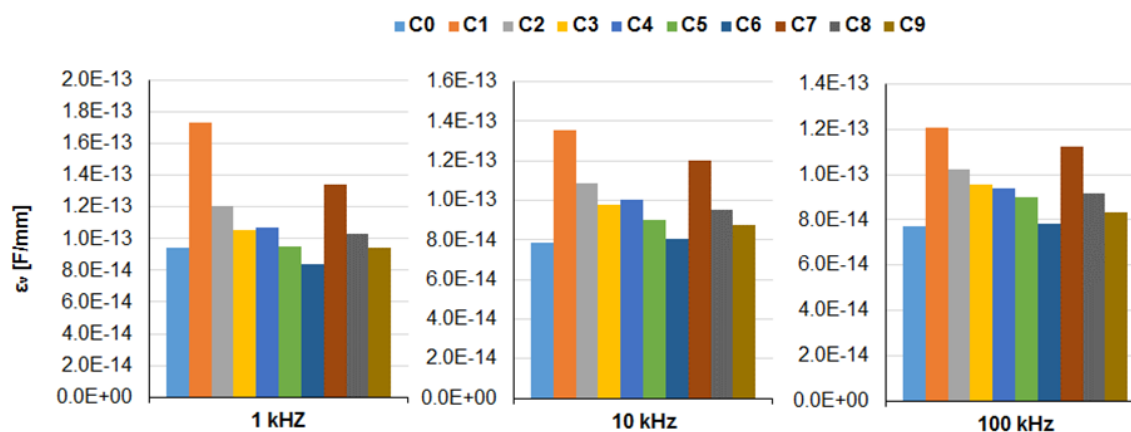


Figura 78. Permitivitatea dielectrică la volum a materialelor C.

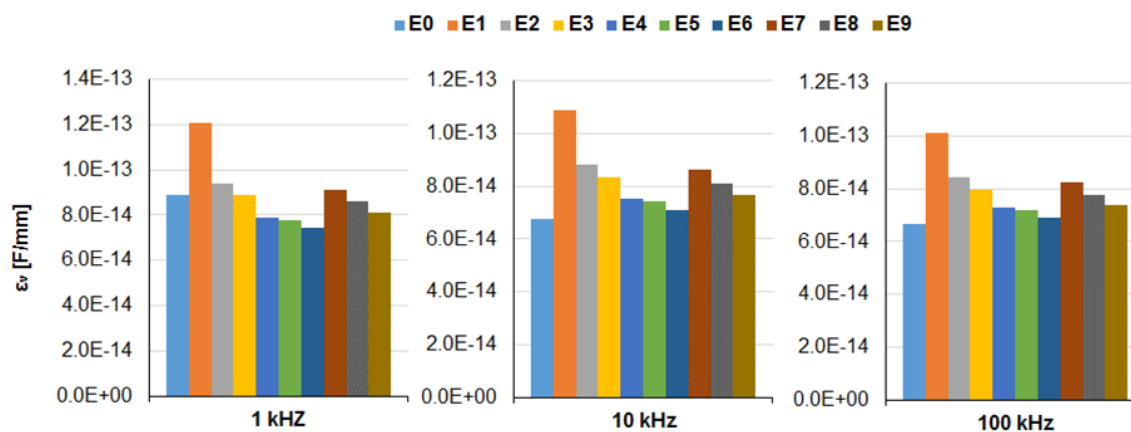


Figura 79. Permitivitatea dielectrică la volum a materialelor E.

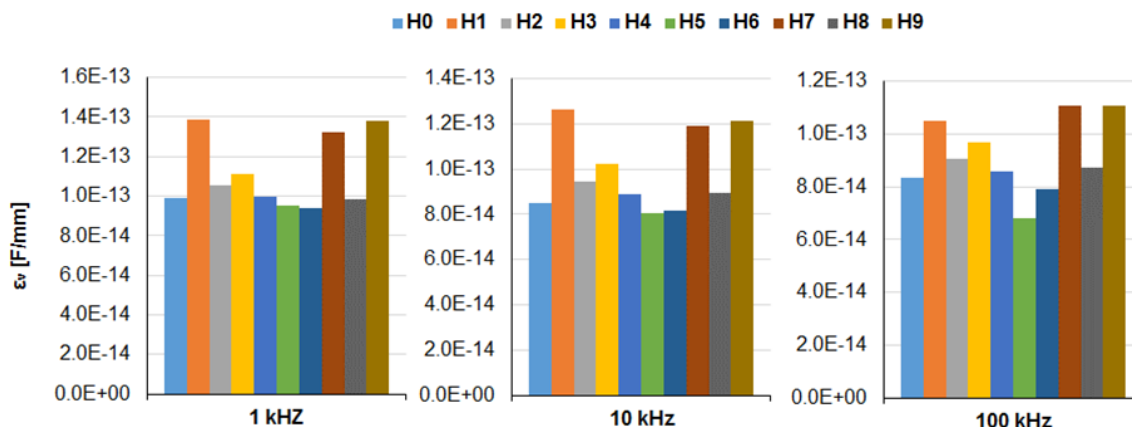


Figura 80. Permitivitatea dielectrică la volum a materialelor H.

Valori relativ ridicate, comparativ cu celelalte materiale se observă și în cazul în care fiecare dintre polimerii analizați a fost diluat cu NMP și chiar, pentru rășina epoxidică HT cu soluție de glucoză în 1 metil – 2 piroolidonă.

Pe baza metodei electrotehnice de determinare a parametrilor electromagnetici ai materialului a fost evaluată și permeabilitatea magnetică a materialelor (figurile 81 – 83) și se poate remarca faptul că valorile obținute sunt negative. Metoda electrotehnică nu garantează însă validitatea datelor ci oferă doar o imagine de ansamblu a comportamentului materialului ca și cum acest ar fi un element de circuit. Valorile negative - dacă se vor confirma - vor reprezenta un punct de pornire pentru eventuala realizare a unor metamateriale.

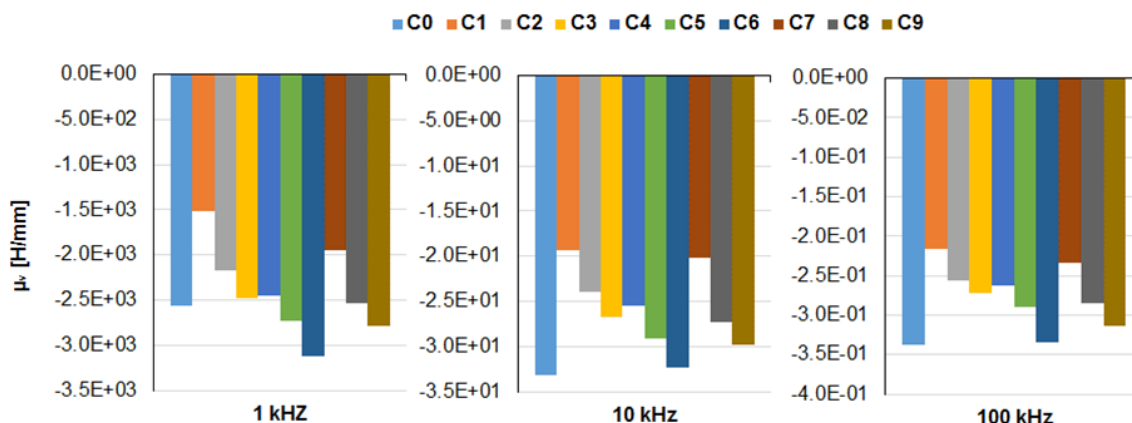


Figura 81. Permeabilitatea magnetică de volum a materialelor C.

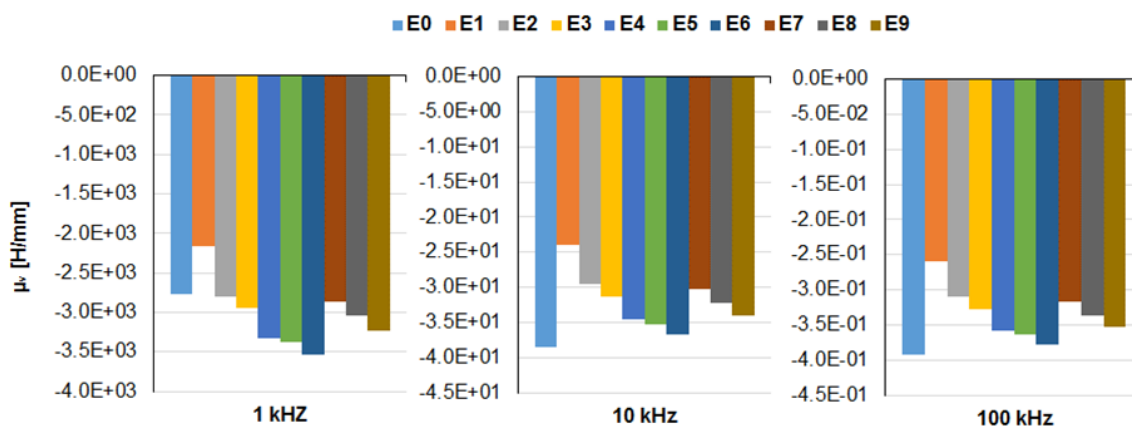


Figura 82. Permeabilitatea magnetică de volum a materialelor E.



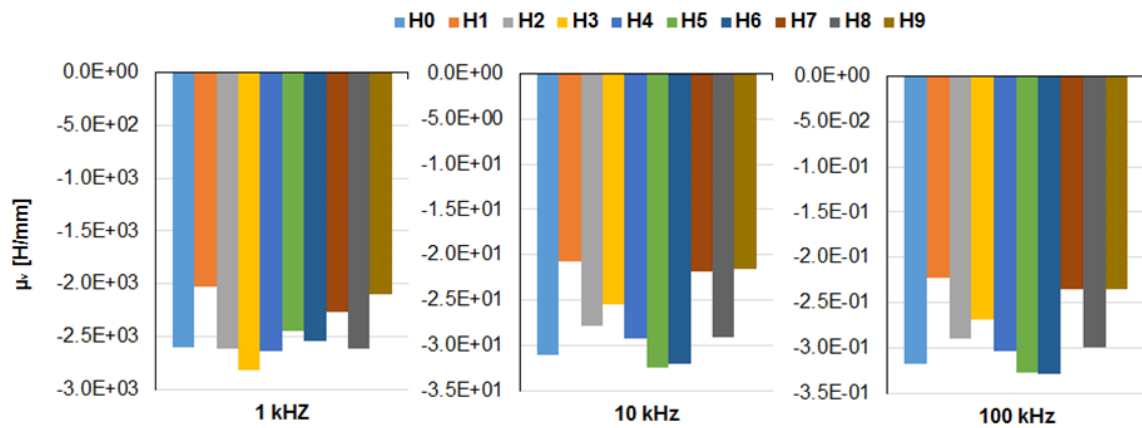


Figura 83. Permeabilitatea magnetică de volum a materialelor H.

Conductivitatea electrică de volum a materialelor formate, urmează – într-oarecare măsură – evoluția conductivității electrice de suprafață prezentată mai sus. Se remarcă faptul că pentru unele dintre materialele de tip C (figura 84) se obțin valori negative ale conductivității electrice. Sunt observabile creșteri ale conductivității electrice de volum cu valoarea frecvenței de măsurare și, în cazul materialelor de tip E și H, valorile maxime ale conductivității corespund polimerilor nemodificați (figurile 85 și 86).

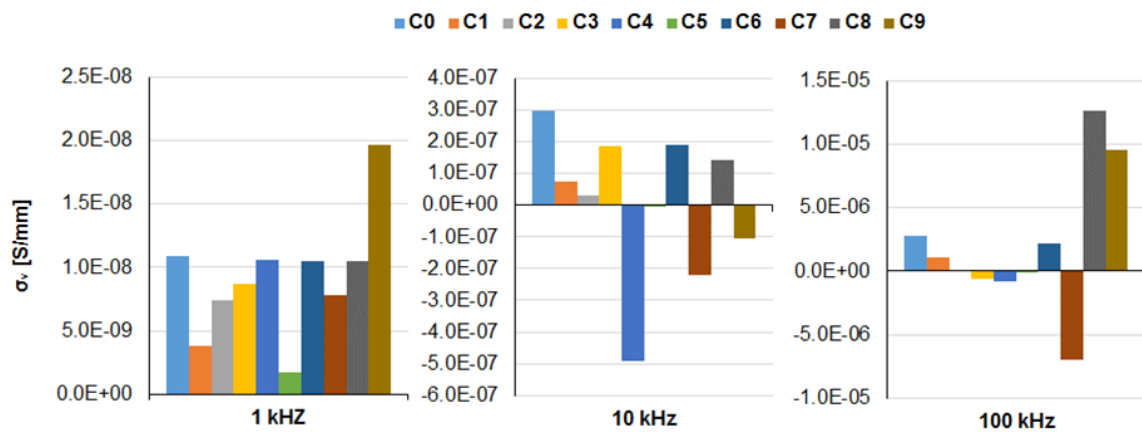


Figura 84. Conductivitatea electrică la volum a materialelor C.

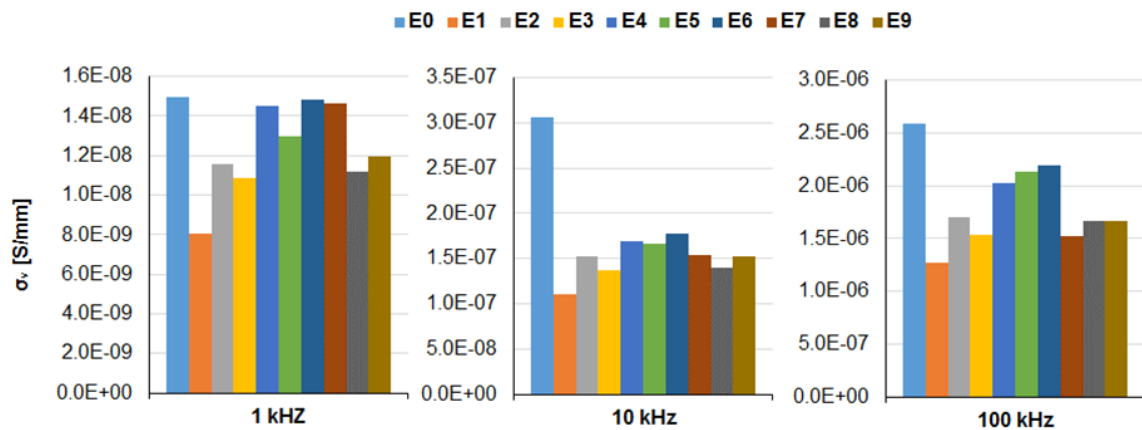


Figura 85. Conductivitatea electrică la volum a materialelor E.

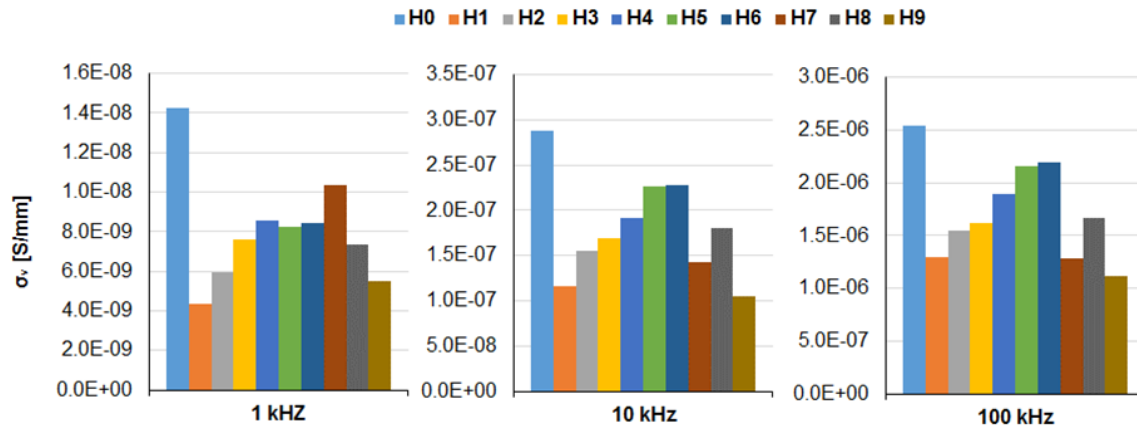


Figura 86. Conductivitatea electrică la volum a materialelor H.

## 7. Concluzii și direcții de cercetare

Prezentul studiu a pornit de la ideea de bază și anume de a forma materiale compozite cu ajutorul celor trei sisteme epoxidice existente în cadrul laboratorului, Epiphen, HT2 și C, prin modificarea acestora cu solvenți anorganici și organici pentru a obține materiale cu proprietăți mecanice și electromagnetice îmbunătățite.

Pentru a reuși să modificăm proprietățile unui material trebuie utilizat la formarea acestuia un alt material sau un cumul de materiale care să poată fi introdus în volumul polimerului și să contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice și electromagnetice ale noului material.

Pentru a obține date relevante și în concordanță cu obiectivul acestui studiu au fost studiate caracteristicile fizico chimice ale aditivilor și solvenților utilizați în formarea noilor materiale.

Astfel pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și electromagnetice ale noului material au fost aleși ca agenți de modificare două tipuri:

- anorganici - un amestec de nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu, al doilea amestec din pulbere de fier și oxid de fier;
- organici – amidonul, glucoza, și trei solvenți DMF, 1,4-D și NMP.

În cazul agenților de modificare anorganici au fost formate șase materiale compozite folosind ca matrice cele trei sisteme epoxidice de tip C, H și E.

Prin urmare în cazul agenților de modificare organici au urmat testele de solubilitate a aditivilor în solvenți și stabilirea cantităților optime pentru a îmbunătăți proprietățile urmărite, astfel pentru derularea testelor experimentale au fost formate 27 materiale, fiecare dintre ele în câte două plăci cu dimensiunea de 140mm x 140mm și șase epruvete cilindrice cu diametrul de 8 mm.

Proprietățile materialelor compozite formate au fost supuse următoarelor teste:

- teste termice (coeficientul de dilatare termică, căldura specifică) pentru materiale modificate cu agenți anorganici;
- caracterizarea imaginilor SEM a materialelor compozite formate cu agenți anorganici;
- teste de compresiune (Solicitarea de compresiune în zona lineară, deformația la compresiune în zona lineară, solicitarea la rupere, deformația la rupere și modulul de elasticitate);
- teste de încovoiere (solicitarea de încovoiere maximă, modulul de elasticitate)
- teste de tracțiune (deformație specifică la tracțiune în zonă lineară, efortul unitar la tracțiune în zonă lineară, deformație specifică de tracțiune la rupere, efortul unitar de tracțiune la rupere, modulul de elasticitate, energia la rupere, încărcarea maximă la rupere);
- teste tribologice (coeficientul de frecare și rata de uzură);
- teste electromagnetice (permitivitatea dielectrică pe suprafață și volum, conductivitatea electrică pe suprafață și volum și permeabilitatea magnetică).

În urma testelor putem trage următoarele concluzii :

1. Analiza termomecanică efectuată cu scopul determinării coeficientului de dilatare liniară al materialelor compozite obținute prin modificarea celor trei tipuri de rășini epoxidice cu fier și oxid de fier și, respectiv, nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu a pus în evidență următoarele:

- în general, coeficientul de dilatare al polimerului folosit ca matrice prezintă valori mai mici decât valorile coeficientului de dilatare al materialelor modificate;
- primul ciclu termic al metodei utilizate pentru determinarea coeficientului de dilatare poate fi interpretat ca un tratament de consolidare al materialului;
- polimerii prezintă, pe primul segment de încălzire, în intervalul de temperatură 60-70°C puncte critice care dispar după încălzirea la 180°C;

- punctele critice apar pe primul segment de încălzire și pentru materialele modificate cu nichel dar acestea sunt deplasate spre dreapta (spre intervalul de temperatură 70-80 °C);

- matricele polimerice modificate cu fier și oxid de fier, prezintă – pe primele segmente de încălzire – comportamente diferite față de matricele polimerice și de materialele modificate cu nichel ceea ce poate conduce la concluzia că au loc interacțiuni de natură chimică între componentele sistemelor epoxidice (cel mai probabil bisfenolul A) și pulberile dispersate;

- valorile coeficienților de dilatare (determinări finale – ultimul segment de răcire) nu respectă vreo regulă dat fiind faptul că în cazul rășinilor C și E cel mai mare coeficient de dilatare este prezentat de materialele modificate cu nichel iar, în cazul rășinii HT de cele modificate cu fier;

- modificarea celor trei sisteme epoxidice de tip C, E și H cu agenți anorganici a dus la modificarea coeficientului de dilatare a materialelor în raport cu materialul de referință, astfel putem spune că matricele epoxidice de tip C și E, modificate cu pulbere de nichel se comprimă cu 13% respectiv 40% mai mult iar dilatarea maximă a matricei epoxidice de tip H modificată cu pulbere de nichel se găsește pe intervalul de temperatura 80 - 140°C.

- combinația și cantitatea de pulberi anorganice alese pentru modificarea materialelor cu matrice epoxidică de tip C este benefică. În cazul matricelor epoxidice de tip E și H doar amestecul pulberilor de nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu mărește valoarea căldurii specifice;

- 

2. Analiza DSC a materialelor propuse spre utilizare ca electrozi ai bateriilor structurale, comparativ cu polimerii utilizați ca matrice a pus în evidență următoarele aspecte:

- valorile parametrului căldură specifică sunt mai mari pe primul ciclu al testului decât cele corespunzătoare de pe al doilea ciclu, pentru fiecare polimer în parte;

- în general polimerii prezintă o dependență liniară lentă a căldurii specifice de valoarea temperaturii la care aceasta este determinată;

- - materialele modificate cu fier și oxid de fier prezintă valori ale căldurii specifice inferioare celor ale polimerului de bază ceea ce, pe de o parte, poate fi explicat pe baza existenței unor reacții chimice între agenții utilizați pentru modificarea proprietăților și polimeri în faza dispersiei acestor agenți și, pe de altă parte, confirmă faptul că, în acest caz nu se poate aplica regula amestecurilor;

- - materialele modificate cu nichel, oxid de nichel, zinc și hidroxid de litiu prezintă cele mai mari valori ale căldurii specifice;

- - trebuie realizate analize chimice detaliate pentru a identifica reacțiile chimice ce au loc la dispersia fierului și oxidului de fier în amestecul pre-polimeric al sistemelor epoxidice.

3. Analiza structurală SEM a materialelor modificate cu agenți anorganici relevă faptul că agenții utilizați pentru modificarea proprietăților polimerilor produc modificări care afectează comportamentul matricelor la solicitări mecanice conducând la morfologii diferite ale zonelor de fractură, astfel a pus în evidență următoarele aspecte :

- . în cazul materialelor modificate cu nichel, oxid de nichel, azotat de nichel, zinc și hidroxid de litiu se pot observa aglomerări ale agenților și organizări ale acestora în formațiuni cu aspect de coral;

- în cazul materialelor ce conțin pulbere de fier și oxid de fier, nu se creează o legătura bună între matricea epoxidică și agentul de modificare, observându-se aglomerări ale pulberii, ceea ce poate afecta proprietățile tribologice și influența proprietățile electrice;

4. Analiza tribologică efectuată asupra celor trei rășini epoxidice modificate cu solvenți și, respectiv, cu soluții de amidon și glucoză a evidențiat următoarele:

- regimul tranzitoriu se desfășoară (pentru fiecare material testat și pentru fiecare regim) în cel mult primii patru metri de alunecare;

- valorile coeficientului de frecare la alunecare dintre pinii realizați din rășinile epoxidice nemodificate pe discul de oțel sunt practic constante pentru fiecare tip de polimer și pentru fiecare regim al sistemului tribologic;

- adăugarea solvenților sau soluțiilor de amidon sau glucoză în cei trei solvenți în matricele polimerice conduc la înmuierea matricelor cu efecte asupra evoluției coeficienților de frecare dintre materialul testat și oțel;
- în cazul materialelor realizate pe baza rășinii epoxidice E (Epiphen RE4020-DE4020) profilurile evoluțiilor coeficienților de frecare sunt aproape identice și sunt mai grupate pentru regimul R1 decât în cazul celorlalte două rășini;
- pentru toate materialele testate se constată că la regimurile cu forță mare de încărcare și viteză mică de alunecare apar dispersii mari ale valorilor coeficienților de frecare;
- în cazul rășinii epoxidice C, N,N dimetilformamida modifică cel mai puțin comportamentul tribologic al materialelor;
- 1-4 dioxanul produce cele mai mari modificări ale comportamentului tribologic al rășinii Epiphen RE4020-DE4020, ca și în cazul rășinii epoxidice HT;
- cele mai mici rate de uzură prin frecare sunt observabile în cazul materialelor bazate pe rășina E, urmate de cele bazate pe rășina H și, în cele din urmă, de materialele bazate pe rășina C.

5. Rezultatele testelor de compresiune pot fi rezumate în următoarele:

- modulele de elasticitate la compresiune ale materialelor polimerice modificate au valori mult inferioare celor corespunzătoare polimerilor de bază și cele mai înalte valori corespund rășinii epoxidice Epiphen RE4020 - DE4020;
- eforturile unitare la limita de elasticitate ale materialelor diluate sunt mai mari decât cele ale rășinii de bază pentru rășina E dar, pentru rășinile C și H acestea au aceeași valoare pentru materialele diluate cu N,N dimetilformamidă pentru aceste două rășini singurele sisteme diluate cu valori mari ale parametrului sunt H4 (diluat cu 1-4 dioxan) și C7 (diluat cu 1 metil – 2 pirolidonă);
- pentru unele dintre materialele testate au fost observate tendințe de revenire la forma initială (chiar dacă epruvetele sunt fisurate și, în unele cazuri, fisurile se întind până la margine probei);
- diluarea polimerilor sau modificarea acestora cu soluții de amidon și glucoză crește nivelul de deformabilitate;
- modulul de elasticitate la compresiune prezintă valori scăzute pentru materialele modificate în raport cu valorile modulului de elasticitate la compresiune al polimerului de bază și cele mai mari valori corespund rășinii epoxidice Epiphen RE4020 – DE4020.

6. Testele de încovoiere în trei puncte au evidențiat următoarele aspecte:

- diluarea polimerului conduce, fără nicio excepție la reducerea drastică a valorii modulului de elasticitate la compresiune;
- în cazul rășinii epoxidice C materialele formate prin modificarea rășinii de bază cu soluții de amidon sau glucoză determină o creștere de trei până la cinci ori a modulului de elasticitate la încovoiere față de valoarea parametrului înregistrată pentru polimerul nemodificat;
- în cazul celorlalți doi polimeri, de asemenea, diluarea conduce la reducerea modulului de elasticitate la încovoiere dar utilizarea soluțiilor de amidon sau glucoză nu aduc efectele din cazul rășinii epoxidice C;
- din punctul de vedere al încovoierei în trei puncte rășina C este mai vulnerabilă la 1-4 dioxan (cea mai drastică reducere a modulului de elasticitate) în timp ce celelalte două rășini sunt mai vulnerabile la N,N dimetilformamidă;
- ca și în cazul compresiunii materialul H9 este prea moale pentru a putea fi testat în condițiile experimentale setate pentru analize;
- cum materialele prezintă o caracteristică de încărcare la încovoiere care prezintă un punct de maxim ce coincide cu limita de elasticitate valorile efortului unitar și, respectiv, ale deformațiilor specifice ale polimerilor au valori egale pentru fiecare polimer în parte (fie că e vorba de măsurare la limita de elasticitate, fie că e vorba de încărcarea maximă) astfel că în reprezentările respectivelor parametri pentru materialele modificate nu apare decât o linie ce corespunde parametrului pentru polimer;

- ca și în cazul compresiunii (fără ca de această dată să apară fisuri ale epruvetelor) există materiale care după testare revin la forma inițială după scurgerea unui anumit interval de timp (o analiză a factorilor care influențează viteza de revenire nu a fost efectuată).

7. Testele de tracțiune au evidențiat următoarele aspecte :

- modificarea rășinilor epoxidice C și E cu solvent sau soluție nu a crescut valoarea efortului unitar la tracțiune în zona lineară, materialele la care se vede o îmbunătățire față de materialul de referință H0 sunt H5, H6, H8;

- prin reprezentarea grafică a datelor obținute pentru solicitarea de tracțiune la rupere se observă că materialele formate doar cu solvenți, a scăzut valoarea acestui parametru pentru toate cele trei rășini, singurele materiale care au depășit valoarea materialului de referință fiind E2, E5, H2, H5, H6 și H8. Astfel putem spune că o îmbunătățire a acestui parametru se datorează soluțiilor formate din DMP cu amidon, 1,4-D cu amidon și glucoză, iar soluția formată din NMP cu amidon reacționează bine doar când s-a folosit ca matrice rășina epoxidică H. În condițiile în care valori îmbunătățite avem doar la materialele ce au în componență amidon și glucoză putem spune că cei doi aditivi modifică proprietatea de bază a materialelor;

- energia la rupere a materialelor formate este semnificativ mai mare decât a materialelor de referință, astfel putem concluziona că materialele alese pentru a aditiva cele trei rășini au îmbunătățit acest parametru. Singurele materiale care au valori sub materialul de referință sunt E6 și E8.

8. Teste electromagnetice au evidențiat următoarele :

- conform datelor reprezentate grafic pentru permitivitatea dielectrică a materialelor formate putem spune că efectul aditivilor crește valoarea acestui parametru la toate frecvențele și pentru toate materialele formate comparativ cu materialul de referință.

- conductivitatea electrică a materialelor pe suprafață putem spune că pentru materialele E, C, valoarea conductivității scade față de materialul de referință, sub valoarea de 0 la toate materialele formate mai puțin la C6, astfel acestea au devenit materiale mai bune izolatoare decât materialul de referință. La materialele H, pentru majoritatea testelor efectuate conductivitatea electrică scade, mai puțin la trei materiale unde se vede o creștere H4, H5 și H6, deci putem spune că solventul 1,4-D crește valoarea conductivității electrice;

- permitivitatea dielectrică la volum a materialelor compozite formate a crescut în cazul materialelor E, C și H doar pentru frecvențele de 10 și 100 Hz, iar la frecvența de 1Hz a scăzut la materialele E4, E5, E6 și E9, C6, H5 și H6;

- permeabilitatea magnetică la volum a materialelor compozite păstrează proprietatea de bază a rășinii de material diamagnetic, deși conform valorilor obținute pentru materialele modificate se vede o creștere a acestor valori;

- singurele materiale formate și testate la care se observă o creștere semnificativă a conductivității electrice sunt materialele C8 și C9.

Din toate concluziile aferente fiecărui parametru studiat în cadrul acestei teze putem conchide că obiectivele lucrării au fost realizate și materialele care corespund sunt :

- materialul C5 – rezistivitate electrică negativă pe volum la frecvența de 100 Hz – mai bun izolator decât materialul de referință și implicit decât argintul  $1,5 \cdot 10^{-8}$  sau cuprul  $1,7 \cdot 10^{-8}$ , modulul de elasticitate la încovoiere crescut, deci se poate folosi ca separator la formarea bateriilor între catod și anod;

- H2, H5, H6 datorită efortului unitar de tracțiune la rupere ridicat;

- materiale care au capacitatea de a reveni la forma inițială (memorie a formei);

- după testele de încărcare electrică a materialelor modificate cu agenți anorganici, turnate sub formă de plăci, datorită faptului că acestea nu s-au încărcat, deducem că nu a avut loc absorbție de electrolit în materialul compozit deoarece acesta nu e suficient de poros și astfel a fost un eșec;

Pentru studii ulterioare se va urmări următoarele:

- analize pentru identificarea reacțiilor chimice ce se produc între rășinile epoxidice și amestecul de fier și oxid de fier
- determinarea coeficientului de dilatare termică a materialelor modificate cu solvenți organici cu ajutorul dispozitivului TMA ;
- determinarea căldurii specifice a materialelor modificate cu solvenți organici, cu ajutorul dispozitivului DSC;
- efectuarea de teste dinamice a materialelor modificate cu solvenți organici, ce își revin la forma inițială ;
- formarea de noi materiale compozite cu ajutorul cu ajutorul unui nou tip de matrice epoxidică (de tip L), cu solvenții organici folosiți la acest studiu;
- caracterizarea proprietăților mecanice, tribologice și electromagnetice a materialelor compozite formate cu matrice epoxidică de tip L.

*“Rezultatele prezentate in aceasta lucrare au fost obținute cu sprijinul Ministerului Fondurilor Europene prin Programul Operational Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/159/1.5/S/ 132397*

*The work has been funded by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Ministry of European Funds through the Financial Agreement POSDRU/159/1.5/S/132397.”*



## 8. Lista lucrărilor publicate și prezentate la conferințe naționale și internaționale

### Articole ISI :

- G. Mișu, I. Mihalache, M. Bodor, O. Mircea, I. Graur, Tribological characterization of modified epoxy systems, Mater. Plast., vol. 53, no. 2, 2016, ISSN: 00255289

### Articole BDI :

- I.G. Bîrsan, M. Bunea, **G. Mișu**, A. Cîrciumaru, The electromagnetic proprieties of hibrid composites, Nr. 2 al revistei The Annals of " Dunarea de Jos" University of Galați, fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083x, 2015
- I. Graur, **G. Mișu**, V. Bria, A. Cîrciumaru, I.G. Bîrsan, Compressive Behavior of Ultrasonicated Starch/Carbon black/Epoxy Composites, Nr. 2 al revistei The Annals of " Dunarea de Jos" University of Galați, fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453 – 083x, 2015

### Prezentări conferințe :

- M.Bunea, C. Munteniță, A. Căpățînă, **G. Mișu**, A. Cîrciumaru, I.G. Bîrsan, The termal behavouir of hibrid composites, Conferința Internațională TEME, 21-23 octombrie 2015 Galați. (poster)
- M. Bunea, C. Munteniță, A. Căpățînă, **G. Mișu**, A. Cîrciumaru, I. G. Bîrsan, THE THERMAL BEHAVIOR OF HIBRID COMPOSITES, International Conference of Young researchers, New trends In environmental and materials engineering, of " Dunarea de Jos" , 2015, Galați
- I. Bosoancu, R. Bosoancu, **G. Mișu**, M. Bodor, C. Muntenita, I. Mihalache, I. Graur, C. Ungureanu, A. Cîrciumaru, V. Bria, *TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF IN SITU NANOSTRUCTURED POLYMERS*, VIII International conference BALTRIB' 2015, 26-27 November 2015, Akademija, Kaunas, Lithuania, (poster)
- M. Bunea, I. Bosoancu, R. Bosoancu, **G. Mișu**, M. Bodor, C. Muntenita, I. Graur, C. Ungureanu, A. Cîrciumaru, V. Bria, *TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF STRATIFIED COMPOSITES*, VIII International conference BALTRIB' 2015, 26-27 November 2015, Akademija, Kaunas, Lithuania, (poster)
- **G. Mișu**, I. Mihalache, I. Graur, C. Ungureanu, V. Bria, Comparative study regarding friction coefficient for three epoxy resins, ROTRIB'16, The 13th International Conference on Tribology, September 22-24, 2016 – Galați, ROMANIA

## 9. Bibliografie

- [1]. W.E. Worrall, *Clay and Ceramic Raw Materials*, Applied Science Publishers Ltd., London (1975).
- [2]. Vlasova, *Polym. Sci.*, 30, 1487–1494 (1988).
- [3]. Ratna, D., *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*, Volume 16, Number 5, ISBN: 978-1-84735-065-7, 2005.
- [4]. Pool, K. V., C. K. H. Dharan, and I. Finnie. "Erosive wear of composite materials." *Wear* 107.1 (1986): 1-12.
- [5]. Kulkarni, S. M. "Influence of matrix modification on the solid particle erosion of glass/epoxy composites." *Polymers & polymer composites* 9.1 (2001): 25-30.
- [6]. Miyazaki, N., and N. Takeda. "Solid particle erosion of fiber reinforced plastics." *Journal of Composite Materials* 27.1 (1993): 21-31.
- [7]. Willett, J. L., and F. C. Felker. "Tensile yield properties of starch-filled poly (ester amide) materials." *Polymer* 46.9 (2005): 3035-3042.
- [8]. Edwards, N. M., J. E. Dexter, and M. G. Scanlon. "Starch participation in durum dough linear viscoelastic properties." *Cereal Chemistry* 79.6 (2002): 850-856.
- [9]. Zhang, D., Hu, P., Xu, Z., Chen, S., Zhang, J., Zhang, A., Miao, M., A novel method for preparation of epoxy resins using thiol-ene click reaction, *J. APPL. POLYM. SCI.*, DOI: 10.1002/APP.42316, 2015.
- [10]. A.J. Moses, *Advanced soft magnetic materials for power applications*, in: H. Kronmuller, S. Parkin (Eds.), *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley-Interscience, New York, 2007.
- [11]. Faris M. AL-Oqla, S.M. Sapuan, T. Anwer, M. Jawaid, M.E. Hoque, *Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials*, Faris M. AL-Oqla, S.M. Sapuan, T. Anwer, M. Jawaid, M.E. Hoque, Volume 206, August 2015, Pages 42–54.
- [12]. K.H.J. Buschow, *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, Elsevier, Oxford, UK, 2005.
- [13]. S. Gimenez, T. Lauwagie, G. Roebben, W. Heylen, O. Van der Biest, *Effects of microstructural heterogeneity on the mechanical properties of pressed soft magnetic composite bodies*, *J. Alloys Comp.* 419 (2006) 299–305.
- [14]. B.V. Neamtu, O. Geoffroy, I. Chicinas, O. Isnard, *AC magnetic properties of the soft magnetic composites based on Supermalloy nanocrystalline powder prepared by mechanical alloying*, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 661–665.
- [15]. B. Slusarek, B. Jankowski, K. Sokalski, J. Szczygłowski, *Characteristics of power loss in soft magnetic composites a key for designing the best values of technological parameters*, *J. Alloys Comp.* 581 (2013) 699–704.
- [16]. Rotheron R. 2003, *Particulate-Filled Polymer Composites* .
- [17]. Callister, D. *Materials Science and Engineering* , 2007 , ISBN: 978-0-471-73696-7

- 
- [18]. (Lee & Kobayashi, 2010), *Polymer Materials. Block-Copolymers, Nanocomposites, Organic/Inorganic Hybrids*.
- [19]. Lawrence, S. St, et al. "Starch-filled ternary polymer composites. II: Room temperature tensile properties." *Polymer Engineering & Science* 44.10 (2004): 1839-1847.
- [20]. Avérous, Luc, and Peter J. Halley. "Biocomposites based on plasticized starch." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3.3 (2009): 329-343.
- [21]. Zhou, Genwen, et al. "Effect of starch granule size on viscosity of starch-filled poly (hydroxy ester ether) composites." *Journal of Polymers and the Environment* 8.3 (2000): 145-150.
- [22]. BeMiller, James N., and Roy L. Whistler, eds. *Starch: chemistry and technology*. Academic Press, 2009, 1984. p. 661–74.
- [23]. Limer, Adam J., et al. "Fluorescently tagged star polymers by living radical polymerisation for mucoadhesion and bioadhesion." *Reactive and Functional Polymers* 66.1 (2006): 51-64.
- [24]. Haddleton, David M, Alex M Heming, and Elizabeth J Kelly. "Atom transfer polymerisation with glucose and cholesterol derived initiators." *New Journal of Chemistry* 23.5 (1999): 477-479.
- [25]. Stenzel-Rosenbaum, Martina H., et al. "Synthesis of poly (styrene) star polymers grown from sucrose, glucose, and cyclodextrin cores via living radical polymerization mediated by a half-metallocene iron carbonyl complex." *Macromolecules* 34.16 (2001): 5433-5438.
- [26]. Mishra, Vivek, and Rajesh Kumar. "Synthesis and characterization of five-arms star polymer of N-vinyl pyrrolidone through ATRP based on glucose." *Carbohydrate polymers* 83.4 (2011): 1534-1540.
- [27]. Saleh-Ghadimi, Laleh, Marziyeh Fathi, and Ali Akbar Entezami. "Heteroarm star-shaped poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) copolymer prepared by glucose core as ATRP initiator." *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 63.5 (2014): 246-255.
- [28]. Kadokawa, Jun-ichi, et al. "Formation of an amylose-polyester inclusion complex by means of phosphorylase-catalyzed enzymatic polymerization of  $\alpha$ -D-glucose 1-phosphate monomer in the presence of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Macromolecules* 34.19 (2001): 6536-6538.
- [29]. B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley IEEE Press, Piscataway, New Jersey, 2009.
- [30]. Chmielarz, Paweł. "Synthesis of  $\alpha$ -d-glucose-based star polymers through simplified electrochemically mediated ATRP." *Polymer* 102 (2016): 192-198.
- [31]. Rapi, Zsolt, et al. "Synthesis and characterization of biobased epoxy monomers derived from d-glucose." *European Polymer Journal* 67 (2015): 375-382.
- [32]. Ohta, Keisuke, et al. "Sulfonated sugar compounds, pharmaceutical compositions which contain the same, and methods of treating tumors with the same." U.S. Patent No. 20,090,209,475. 20 Aug. 2009.
- [33]. Lavilla, C., Alla, A., De Ilarduya, A. M., Benito, E., García-Martín, M. G., Galbis, J. A., & Muñoz-Guerra, S. (2012). Carbohydrate-based copolyesters made from bicyclic acetalized galactaric acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(8), 1591-1604.
- [34]. Dong, Zhen-Qiang, et al. "Redox-and Glucose-Induced Shape-Memory Polymers." *Macromolecular rapid communications* 34.10 (2013): 867-872.
- [35]. Gandini, A. "Epoxy Polymers: New materials and innovations: Pascault JP, Williams RJJ, Eds." (2010).
-

- [36]. Zupancic, Joseph J., et al. "Solvent free epoxy resin compositions containing substituted cyanoguanidines." U.S. Patent No. 5,534,565. 9 Jul. 1996.
- [37]. Chen, Shih-Hsiung, et al. "Preparation and characterizations of asymmetric sulfonated polysulfone membranes by wet phase inversion method." *European Polymer Journal* 45.4 (2009): 1293-1301.
- [38] Chen, Shih-Hsiung, et al. "Effect of the polarity of additional solvent on membrane formation in polysulfone/N-methyl-2-pyrrolidone/water ternary system." *European Polymer Journal* 43.9 (2007): 3997-4007.
- [39]. Rao, P. Srinivasa, et al. "Preparation and performance of poly (vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1, 4-dioxane by pervaporation: comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes." *Separation and purification technology* 48.3 (2006): 244-254.
- [40]. BRIA, Vasile. "Contribuții la studiul proprietăților mecanice ale materialelor compozite armate cu țesături și matrice epoxidică aditivă cu amidon: rezumatul tezei de doctorat. drd." Vasile Bria: 77-93.
- [41]. D. Dima, M. Murărescu , G. Andrei, I. Roman, and A. Cîrciumaru, Studies and researches on the obtaining of polymer/MWCNT-nanocomposite materials with improved electric properties, *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galați*, vol. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, Fascicle II, no. Special Issue, pp. 123-128, 2011.
- [42]. M. Murărescu, D. Dima, G. Andrei, A. Cîrciumaru, and I. Roman, Studies on thermal properties modifications at polyester resins by multiwall carbon nanotubes addition, *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galați*, vol. Mathematics, Physics, Teoretical Mechanics, Fascicle II, no. Special Issue, pp. 129-134, 2011.
- [43]. W. Groenewoud, *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, ISBN: 0-444-50604-7, Elsevier Science B.V., 2001.
- [44]. M. Reading and D. J. Hourston, *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*, ISBN: 1-4020-3750-3, Springer, 2006.
- [45]. R. Riesen, *Application Handbook. Thermal Analysis. Thermosets. Volum 1*, Mettler Toledo Collected Applications, 2006.
- [46]. R. Reisen, *Application Handbook. Thermal analysis. Thermosets. Vol. 2*, Mettler Toledo Collected Applications, 2006.
- [47]. Schmalzel, J. L. "Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays [Book Review]." *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine* 7.3 (2004): 86-87.
- [48]. Friedrich, Klaus, Zhong Zhang, and Alois K. Schlarb. "Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites." *Composites Science and Technology* 65.15 (2005): 2329-2343.
- [49]. Heaney, M. B., *Electrical conductivity and resistivity, Electrical Measurement Signal Processing and Displays*, Volume 24, Issue: 1, pp. 519-568, ISSN 0849317339-9780849317330, 2004.