



UNIUNEA EUROPEANA



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013

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



**Teză de doctorat**

**Evaluarea performanțelor mecanice, termice și  
tribologice ale compozitelor poliesterice cu  
grafen oxidat și grafit**

Doctorand

Ing. Ec. Marian Baștiurea

Președinte

Prof. Univ. Dr. Ing. Iulian Gabriel Bîrsan

Conducător științific

Prof. Univ. Dr. Ing. Gabriel Andrei

Referenți științifici

Prof. Univ. Dr. Ing. Andrei Tudor

Prof. Univ. Dr. Ing. Anton Hadăr

Prof. Univ. Dr. Fiz. Adrian Cîrciumaru

**Seria I6: Inginerie mecanică Nr.30**

**Galați**

**2015**



UNIUNEA EUROPEANA



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013

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**

|   |     |
|---|-----|
| Introducere .....   | III |
| Cap.1 Stadiul actual al cercetărilor.....   | 6   |
| 1.1 Proprietățile mecanice ale grafenului.....  | 7   |
| 1.2 Proprietăți termice ale grafenului .....  | 7   |
| 1.3 Proprietăți tribologice ale grafenului.....   | 7   |
| 1.4 Compozite polimerice cu grafen .....  | 8   |
| Cap.2 Materiale și metode .....   | 9   |
| 2.1 Tipurile de compozite elaborate.....  | 9   |
| Cap.3 Testarea mecanică a compozitelor poliesterice .....                                     | 10  |
| 3.1 Testul de încovoiere în trei puncte.....  | 10  |
| 3.2 Concluzii .....   | 11  |
| Cap.4 Caracterizarea termică a compozitelor poliesterice .....                                | 13  |
| 4.1 Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC).....   | 13  |
| 4.1.1 Concluzii .....   | 15  |
| 4.2 Analiză termomecanică (TMA).....  | 15  |
| 4.2.1 Concluzii .....   | 17  |
| 4.3 Analiza mecanică în regim dinamic (DMA) .....   | 18  |
| 4.3.1 Rezultate și discuții .....   | 18  |
| 4.3.2 Concluzii .....   | 23  |
| 4.4 Analiza termogravimetrică (TGA).....  | 24  |
| 4.4.1 Rezultate și discuții .....   | 24  |
| 4.4.2 Concluzii .....   | 25  |
| Cap.5 Comportarea la uzură a compozitelor poliesterice.....                                   | 26  |
| 5.1 Metoda folosită în studiul tribologic.....  | 26  |
| 5.2 Studiul coeficientului de frecare .....   | 27  |
| 5.2.1 Coeficientul de frecare funcție de conținut .....                                       | 27  |
| 5.2.2 Concluzii .....   | 31  |
| 5.3 Rata de uzură specifică .....   | 32  |
| 5.4 Stabilitatea procesului de frecare.....   | 37  |
| 5.5 Influența durtății compozitelor studiate asupra comportării la uzură .....                | 38  |
| 5.6 Apariția și implicațiile filmului de transfer și a celui de- <i>al treilea corp</i> ..... | 40  |
| 5.7 Fenomenul de <i>stick-slip</i> .....  | 41  |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 5.8   | Evaluarea procesului de uzură prin imagini SEM .....          | 43 |
| 5.9   | Concluzii .....   | 45 |
| Cap.6 | Concluzii generale, contribuții originale și perspective..... | 48 |
| 6.1   | Concluzii generale .....                                      | 48 |
| 6.2   | Contribuții personale.....                                    | 49 |
| 6.3   | Direcții ulterioare de cercetare .....                        | 50 |
|       | Listă lucrări publicate și prezentate .....                   | 51 |
|       | Bibilografie .....  | 54 |

## Introducere

Necesitatea reducerii consumului de resurse energetice, susținută de politica actuală de valorificare a energiei verzi, a produs o schimbare fundamentală în strategia de dezvoltare economică globală.

Una din direcțiile de acțiune a fost înlocuirea pieselor metalice, grele, cu piese din materiale compozite, mai ușoare. Compozitele polimerice cele mai performante sunt folosite în industria aerospațială, unde prima aplicație a materialelor compozite în tehnica rachetelor a constituit-o carcasa motorului treptei finale de propulsie a proiectilelor de tipul Vanguard. În industria navală, compozitele polimerice sunt folosite pentru protecția părții submerse a navelor, suprafața acesteia fiind expusă unor șocuri de presiune ridicată ale apei sărate. În industria auto s-a reușit construirea de autoturisme care să conțină aproape 60% compozite polimerice. Dacă inițial s-a dorit reducerea consumului de energie, în timp s-au descoperit compozite polimerice care au proprietăți mecanice, termice și tribologice superioare metalelor. Astfel, compozitele polimerice au devenit importante nu numai datorită greutății reduse dar și datorită proprietăților superioare pe care le demonstrează.

Prima utilizare a materialelor carbonice ca aditivi pentru compozitele polimerice a fost sub formă de fibră de carbon, primul compozit fiind un amestec de fibră celulozică și fibră de carbon. Ulterior s-a folosit fibră de grafit tot în combinație cu fibră celulozică. Dezvoltarea tehnologică a condus la folosirea aditivilor micrometrici, cu rolul de transfer al unor proprietăți îmbunătățite compozitelor polimerice.

În ultima perioadă, datorită dezvoltării nanotehnologiei, se constată tendința de a se folosi în locul aditivilor micrometrici, aditivi nanometrici. Nanomaterialele aduc îmbunătățiri ale proprietăților compozitelor deoarece ele dispun de o suprafață specifică mare în comparație cu microfaza matricei. Nanofaza de contact între cele două materiale modifică comportamentul matricei în toate tipurile de încercări mecanice, devenind o regiune critică în orice material compozit.

Prezentul studiu are ca scop identificarea unor noi compozite polimerice cu matrice poliesterică și grafen și caracterizarea mecanică a acestora. De ce poliesterul? Rașina poliesterică este printre cele mai utilizate materiale polimerice în toate industriile. Avantajele poliesterului sunt: prețul scăzut, rezistența mecanică bună, densitatea scăzută, rezistența la UV, rezistența la acizi, hidrofobie. Dezavantajul major este că poliesterul nu se poate recicla.

De ce grafenul oxidat? Deoarece în ultimii ani au fost descoperite metode de obținere mai simple și dezvoltarea tehnologiei permite testarea mai ușoară a acestuia. Este considerat unul din cele mai rezistente materiale de pe planetă, cu proprietăți termice și tribologice foarte bune.

Grafitul a fost ales ca element de referință pentru grafenul oxidat, deoarece grafenul este stratul elementar de atomi de carbon din compoziția grafitului. Grafitul este de fapt o suprapunere de straturi de grafen.

Obiectivul tezei este de a dezvolta o nouă clasă de compozite polimerice cu grafen și caracterizarea mecanică, termică și tribologică a acestora. Studiul este prezentat pe parcursul a șase capitole.

Primul capitol conține o scurtă prezentare a polimerilor, a poliesterului și a compozitelor polimerice. Grafenul și grafenul oxidat sunt introduse printr-o prezentare a metodelor de obținere și de caracterizare morfologică a acestora. Sunt prezentate proprietățile mecanice, termice și tribologice ale grafenului, precum și influența acestora în compozitele pe care le formează împreună cu polimerii.

Al doilea capitol prezintă materialele folosite în teste și metodele de obținere a acestora. De asemenea, sunt prezentate și câteva aspecte morfologice ale materialelor folosite în obținerea compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit. În finalul capitolului sunt prezentate simbolurile compozitelor folosite pentru a ușura prezentarea rezultatelor testelor.

În capitolul al treilea sunt prezentate testele mecanice efectuate pe compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit. Compozitele au fost testate prin metoda încovoierii în trei puncte. Acest test a permis studierea comportamentului compozitelor solicitate la încovoiere la diferite viteze de aplicare a sarcinii. În urma testelor, au fost determinate tensiunea de rupere la încovoiere, deformația specifică la rupere prin încovoiere precum și modulu de elasticitate a compozitelor. Rezultatele au prezentat creșteri pentru aceste valori, ceea ce înseamnă că atât grafenul oxidat cât și grafitul au îmbunătățit performanțele compozitelor pe care le-au format cu poliesterul. În sfârșitul capitolului sunt prezentate și câteva imagini de microscopie electronică pe suprafața de rupere a compozitelor în care se poate observa dispersia aditivilor.

Următorul capitol, al patrulea, cuprinde o serie de teste în scopul caracterizării termice a compozitelor studiate. Primul test, calorimetria diferențială de baleiaj, a fost aplicat în vederea studiului influenței aditivilor asupra căldurii specifice a compozitelor studiate. Analiza termomecanică a permis studierea influenței aditivilor asupra coeficientului termic de dilatare liniară a compozitelor poliesterice. Analiza mecanică în regim dinamic a fost folosită în studierea modificării comportamentului elastic sau plastic în funcție de temperatură a compozitelor testate. Aditivii folosiți au condus la creșterea căldurii specifice, la scăderea coeficientului termic de dilatare liniară și au modificat foarte puțin comportamentul elastic sau plastic al compozitelor. Aceste trei metode au permis studierea influenței aditivilor asupra temperaturii de tranziție sticloasă. Aditivii au condus la creșterea temperaturii de tranziție sticloasă în toate compozitele studiate. Ultima metodă, analiza termogravimetrică, studiază pierderea de masă a compozitelor în funcție de temperatură. Nu s-a observat o influență semnificativă a aditivilor asupra pierderii de masă și a etapelor de descompunere termică în niciun compozit.

Capitolul următor, al cincilea, cuprinde testarea tribologică a compozitelor. S-a studiat dependența coeficientului de frecare de viteza de alunecare și de sarcină. În urma testelor s-a vădit că pentru anumite concentrații de aditivi, aceștia au micșorat valorile coeficientului de frecare. Rata de uzură specifică a compozitelor

este influențată de aditivi și s-au determinat concentrațiile de aditivi și parametrii de testare pentru care aceasta este mai redusă. Stabilitatea frecării a fost studiată deoarece ajută în alegerea unui material cu un comportament constant în timpul frecării, indiferent de viteza de alunecare sau sarcină. Imaginile de microscopie electronică pe suprafața de uzură și pe inelul metalic au permis studierea filmului de transfer și a comportamentului la uzură a compozitelor. Microduritatea compozitelor a furnizat informații care au venit în completarea observațiilor obținute în urma testelor tribologice.

Ultimul capitol prezintă concluziile finale în cazul testelor efectuate pe compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit. S-a stabilit intervalul optim de concentrații de aditivi pentru care aceștia îmbunătățesc performanțele compozitelor formate împreună cu poliesterul. Sunt prezentate contribuțiile personale ale autorului și direcțiile de cercetare viitoare.

Galați,

Ec. Ing. Baștiurea Marian

Septembrie 2015

## Cap.1 Stadiul actual al cercetărilor

Poliesterul este unul din cei mai folosiți polimeri în industrie. Producția de poliester a crescut de la 11 mil tone în 2010 [1] la 31 mil tone în 2014 [2]. Avantajele poliesterului sunt: prețul scăzut, rezistența, densitatea scăzută, rezistența la UV, rezistența la acizi, hidrofob. Dezavantajele principale ale poliesterului sunt: reciclare dificilă și nu este prietenos cu mediul. Se reciclează doar mecanic prin re folosire ca element de adaos în ciment, beton [3–9], nicio reciclare chimică nefiind disponibilă comercial [10].

Grafenul este numele dat unui strat de atomi de carbon dispuși în plan într-o rețea hexagonală. Are două dimensiuni(2D), grosimea stratului fiind doar de un atom de carbon, neglijabilă comparativ cu celelalte două dimensiuni [11]. Grafenul a intrat în atenția lumii științifice după decernarea premiului Nobel pentru Fizică în 2010 colectivului condus de K. Novoselov și A. Geim. Este materialul de bază pentru toate structurile grafite: fullerene (0D), nanotuburi(1D) sau grafit(3D) după cum se poate observa în fig.1.3. Grafenul este foarte ușor,  $1\text{m}^2$  cântărind doar 0,77 mg. Teoretic, grafenul a fost studiat din anii 1962 de Hanns – Peter Boehm cel care l-a și dat numele adăugând sufixul –en la baza cuvântului grafit.

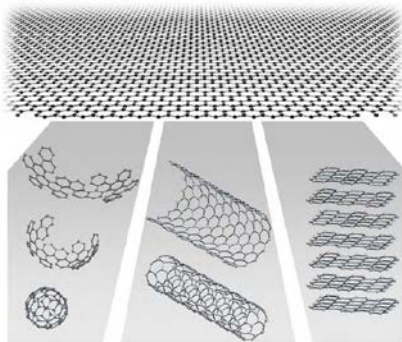


Fig. 1.1 Grafenul și formele derivate: fullerene, nanotuburi și grafit[11]

Starea naturală a grafenului este sub formă de grăunte, foarte multe straturi de grafen cuplate prin legături Van der Waals. Se pune problema numărului de straturi pînă la care se vorbește de grafen și de la care începe să se vorbească de grafit. Acest număr se consideră a fi 10 straturi atomice. Pentru a putea folosi grafenul în amestecuri cu alte substanțe, trebuie slăbite legaturile dintre straturile atomice de grafen.



## 1.1 Proprietățile mecanice ale grafenului

După nanotuburile de carbon, grafenul este considerat a avea cea mai mare valoare a modului de elasticitate  $E=1$  TPa, valoare de câteva ori mai mare decât a oțelului ( $E= 0,21$  TPa), însă considerând că acest material are doar două dimensiuni, s-a calculat valoarea unui modul de elasticitate  $E^{2D}=3,41$  TPa [12]. Valoarea rezistenței de rupere la tracțiune  $\sigma=130$  GPa, și deformația specifică  $\epsilon=0.25\%$ , au fost măsurate prin AFM [13]. Pentru modulul de forfecare a fost măsurată valoarea  $G=0,408$  TPa [12].

## 1.2 Proprietăți termice ale grafenului

Conductivitatea termică a grafenului este deosebit de mare ajungând până la  $5000$  W/mK față de cupru  $400$  W/mK sau oțel carbon  $43$  W/mK și o depășește pe cea a nanotuburilor de carbon (single wall  $\approx 3500$  W/mK și multi wall  $\approx 3000$  W/mK) [14].

## 1.3 Proprietăți tribologice ale grafenului

Pentru a studia comportamentul la uzură a grafenului sau folosit valori ale forțelor mai mici de  $250$  nN, pentru a nu cauza ruperea grafenului. Comportamentul la uzură a grafenului poate fi afectat de numărul de straturi de grafen, astfel un număr redus de straturi (1-4) au un comportament diferit la frecare decât un număr mai mare (13-16). Grafenul care are un număr de straturi mai mare de 5 se comporta la frecare precum grafitul. Grafenul folosit pentru determinarea comportamentului la uzură a fost depozitat pe un substrat de Si prin metoda exfolierii mecanice.

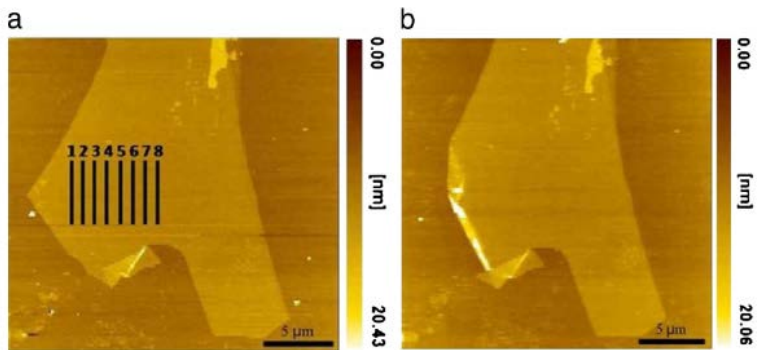


Fig. 1.2 Imagine AFM a grafenului a) înainte și b) după testul de uzură [15].

Utilizându-se AFM a fost studiat comportamentul la frecare al grafenului folosindu-se încărcări cu valori cuprinse între  $30$  și  $-5$  nN. Grafenul folosit a avut grosimea de  $6$  nm, probele având între  $6$  și  $15$  straturi de grafen. În figura 1.2 este prezentată imaginea obținută prin AFM a grafenului folosit în experiment [15].

Imaginea grafenului înainte și după testul de uzură este prezentată în figura 1.2. În figura 1.12 sunt prezentate piste de uzură folosite în experiment. Cele 8 linii au o lungime de 5 $\mu$ m și sunt trasate la o distanță între ele de 1 $\mu$ m. Vârful AFM a parcurs 100 de cicluri sub diferite valori ale încărcărilor de la 10 la 3 $\mu$ N. Pista 1 corespunde încărcării de 10  $\mu$ N iar pista 8 încărcării cu 3 $\mu$ N. În figura 1.16b este prezentată suprafața grafenului după parcurgerea a 100 de cicluri pe fiecare pistă. Imaginea relevă că anumite zone ale grafenului au fost rupte sau îndoite de-a lungul direcției de aplicare a forței.

### 1.4 Compozite polimerice cu grafen

Cercetătorii au testat diferite compozite formate între polimeri și grafen. Grafenul are aceleași proprietăți mecanice ca nanotuburile de carbon dar are proprietăți electrice și termice superioare, având și o suprafață specifică mai mare (2620 m<sup>2</sup>/g) [16].

Sunt câteva dificultăți de depășit pentru a putea obține compozite polimer-grafen:

- a) funcționalizarea fulgilor de grafen;
- b) dispersia omogenă în material fără aglomerarea grafenului în material;
- c) amestecarea efectivă a grafenului cu polimerul de bază;
- d) înțelegerea structurii și proprietăților zonei de contact între grafen și polimer;
- e) controlarea plierii, mototolirii, îndoirii fulgului de grafen.

## Cap.2 Materiale și metode

Grafitul a fost achiziționat de la KOH-I-NOOR (Cehia), are puritatea de 99,99% și dimensiunea medie a grăunților 50μm. Acesta a fost folosit la prepararea grafenului oxidat, metoda fiind elaborată în cadrul Laboratorului de Chimie Anorganică, Facultatea de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Rășina folosită a fost poliester ortoftalic nesaturat cu 40% stiren, achiziționat de la Rompolimer sub denumirea comercială ENYDINE H68372, fișa tehnică fiind prezentată în anexa A2.

### 2.1 Tipurile de compozite elaborate

În studiul compozitelor poliester cu grafit sau grafen oxidat s-au folosit două șiruri de concentrații ale grafenului oxidat sau grafitului. Primul șir de concentrații pentru compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit a avut incrementul de 0,05%, notate pe parcursul tezei cu Seria I, obținându-se astfel următoarele materiale compozite, codificările fiind prezentate în tabelul 2.1:

Tab. 2.1 Materialele folosite și acronimile lor din seria I de compozite

| Denumire                                    | Simbol  |
|---|---------|
| poliester                                   | P       |
| compozit poliesteric cu 0,05% grafit        | G 0,05  |
| compozit poliesteric cu 0,1% grafit         | G 0,1   |
| compozit poliesteric cu 0,15% grafit        | G 0,15  |
| compozit poliesteric cu 0,05% grafen oxidat | GO 0,05 |
| compozit poliesteric cu 0,1% grafen oxidat  | GO 0,1  |
| compozit poliesteric cu 0,15% grafen oxidat | GO 0,15 |

### Cap.3 Testarea mecanică a compozitelor poliesterice

#### 3.1 Testul de încovoiere în trei puncte

Testele au fost efectuate pe mașina de încercări Instron 8850 fabricată de Instron IST Ceast Buehler Hardness Division și aflată în dotarea Laboratorului de Polimeri al Universității “Dunărea de Jos” din Galați. Testele au fost efectuate cu patru valori ale vitezei de incarcare. Vitezele au fost alese conform ISO 178, având valorile 1mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min și 20 mm/min. Fiecare test a fost efectuat folosind cinci epruvete pentru fiecare compozit. Distanța dintre reazeme a fost stabilită la L=30 mm. Dimensiunile medii în secțiune pentru epruvete sunt 8,8 x 4,4 mm. Rezultatele testelor sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tab. 3.1 Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte pentru seria I

|         | v=1 mm/min    |        |                 | v=5 mm/min    |        |                 | v=10 mm/min   |        |                 |
|---------|---------------|--------|-----------------|---------------|--------|-----------------|---------------|--------|-----------------|
|         | $\sigma_{fB}$ | E      | $\epsilon_{fB}$ | $\sigma_{fB}$ | E      | $\epsilon_{fB}$ | $\sigma_{fB}$ | E      | $\epsilon_{fB}$ |
|         | [MPa]         | [MPa]  | [%]             | [MPa]         | [MPa]  | [%]             | [MPa]         | [MPa]  | [%]             |
| P       | 56,7          | 3175,1 | 2,3             | 44,1          | 2427,5 | 1,4             | 55,0          | 2905,9 | 1,2             |
| G 0,05  | 65,6          | 2149,2 | 2,8             | 51,9          | 2402,6 | 2,2             | 40,5          | 2396,1 | 1,7             |
| G 0,1   | 59,5          | 2241,7 | 2,3             | 58,4          | 2489,1 | 2,3             | 59,7          | 2583,4 | 2,3             |
| G 0,15  | 66,9          | 2322,7 | 3,0             | 44,4          | 2332,6 | 1,9             | 45,2          | 2582,5 | 1,7             |
| GO 0,05 | 57,0          | 2478,4 | 2,0             | 50,4          | 2521,3 | 2,0             | 45,2          | 2570,2 | 1,7             |
| GO 0,1  | 51,9          | 2681,7 | 2,3             | 36,5          | 2872,7 | 1,0             | 52,1          | 2809,7 | 1,4             |
| GO 0,15 | 50,7          | 2488,7 | 1,9             | 59,0          | 2811,6 | 1,9             | 50,5          | 2854,4 | 1,7             |

După cum se poate observa în figura 3.1, tensiunea de rupere la încovoiere este mai mare în cazul tuturor compozitelor poliesterice cu grafit în comparație cu valoarea obținută pentru poliester. Valorile obținute pentru compozitele poliesterice cu grafit sunt mai mari cu valori cuprinse între 5% și 18% în comparație cu valorile obținute pentru poliesterul pur.

În testele de încovoiere efectuate cu viteza v=10 mm/min (fig. 3.2) se observă că G 0,05 și G 0,15 prezintă tensiuni de rupere la încovoiere mai mici cu 26% respectiv 18% în comparație cu valoarea obținută pentru poliester. Toate compozitele cu grafit oxidat prezintă valori mai mici cuprinse între 5% și 18% pentru tensiunea de rupere la încovoiere în comparație cu valoarea obținută pentru poliester.

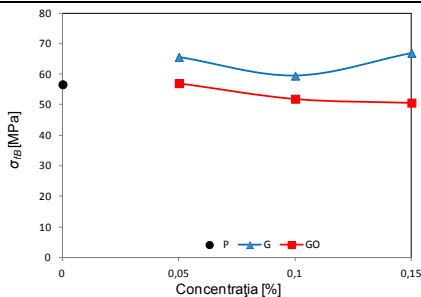


Fig. 3.1 Tensiunea de rupere la încovoiere în funcție de concentrație pentru poliester și compozitele poliestere cu grafen oxidat sau grafit ( $v=1$  mm/min)

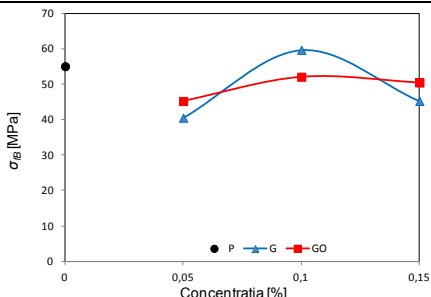


Fig. 3.2 Tensiunea de rupere la încovoiere în funcție de concentrație pentru poliester și compozitele poliestere cu grafen oxidat sau grafit ( $v=10$  mm/min)

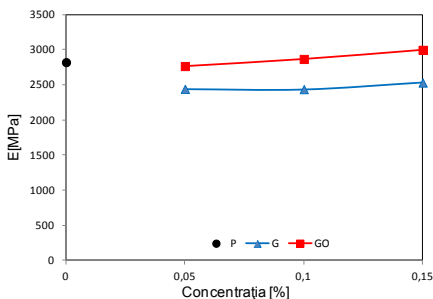


Fig. 3.3 Modulului de elasticitate în funcție de concentrație pentru poliester și compozitele poliestere cu grafen oxidat și grafit ( $v=20$  mm/min)

Dacă se analizează toate rezultatele obținute pentru modulul de elasticitate și prezentate în figura 3.3, se observă că toate compozitele poliester cu grafen oxidat au valorile modulului de elasticitate mai mari decât compozitele poliester cu grafit

Toate compozitele poliester cu grafit prezintă valori pentru modulul de elasticitate apropiate de valoarea obținută pentru poliesterul pur.

### 3.2 Concluzii

Aditivarea poliesterului cu grafen oxidat conduce la creșterea tensiunii de rupere la încovoiere doar pentru viteze mari de testare ( $v=20$  mm/min). Valorile creșterii sunt cuprinse între 36% pentru GO 0,1 și 61% pentru GO 0,15.

Aditivarea poliesterului cu grafit conduce la creșterea tensiunii de rupere la încovoiere în trei din patru viteze de testare. Viteza  $v=10$  mm/min este singura viteză pentru care compozitele poliestere cu grafit prezintă pentru tensiunea de rupere la încovoiere, valori inferioare și superioare celei obținute pentru poliester.

Compozitul G 0,1 prezintă pentru toate testele efectuate valori mai mari pentru tensiunea de rupere la încovoiere, în comparație cu valorile obținute pentru poliester. Creșterile sunt cuprinse între 5% pentru testul efectuat cu viteza  $v=1$  mm/min și 38% pentru testul efectuat cu viteza  $v=20$  mm/min.

Compozitul GO 0,15 este singurul compozit poliesteric cu grafen oxidat care prezintă valori mai mari pentru tensiunea de rupere la încovoiere în comparație cu compozitul G 0,15, în testele efectuate cu valorile vitezei 5 mm/min, 10 mm/min, 20 mm/min.

Aditivarea cu grafen oxidat a poliesterului conduce la creșterea modulului de elasticitate doar pentru vitezele 5 mm/min și 20 mm/min. Creșterile sunt cuprinse între 4% pentru GO 0,05 și 18% pentru GO 0,1.

Aditivarea cu grafit a poliesterului conduce la scăderea modulului de elasticitate în aproape toate testele efectuate. Singura creștere a valorii modulului de elasticitate, 3%, se observă pentru compozitul G 0,1 testat la  $v=5$  mm/min. Toate compozitele poliester cu grafen oxidat prezintă valori mai mari pentru modulul de elasticitate în comparație cu valorile obținute pentru compozitele poliester cu grafit.

Aditivarea cu grafen oxidat a poliesterului conduce la creșterea deformației specifice la rupere pentru compozitele GO 0,05 și GO 0,15 testate cu vitezele 5 mm/min, 10 mm/min și 20 mm/min. Creșterile sunt cuprinse între 13% (GO 0,1 testat la  $v=10$  mm/min) și 41% (GO 0,05 testat la  $v=5$  mm/min).

Toate compozitele poliester cu grafit prezintă valori mai mari pentru deformația specifică la rupere în comparație cu valorile obținute pentru poliester. Creșterile sunt cuprinse între 2% (G 0,1 testat la  $v=1$  mm/min) și 85% (GO 0,1 testat la  $v=10$  mm/min).

Compozitele poliester cu grafit prezintă valori mai mari pentru deformația specifică la rupere mai mari în comparație cu valorile obținute pentru compozitele poliester cu grafen oxidat.

## Cap.4 Caracterizarea termică a compozitelor poliesterice

### 4.1 Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)

Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC - Differential Scanning Calorimetry) este o tehnică pentru studiul termic al polimerilor, atunci când sunt încălziți. DSC este utilizată în general pentru studiul tranzițiilor termice ale polimerilor. Se pot astfel determina :

- temperatura de tranziție vitrosă ( $T_g$ );
- temperatura de topire/cristalizare, respectiv căldura de topire/cristalizare.

În cadrul studiului, căldura specifică a fost determinată pentru următoarele materiale: poliester, grafen oxidat, grafit și compozitele acestora. Testele au fost efectuate pe aparatul DSC-1 fabricat de Mettler Toledo aflat în dotarea Laboratorului de polimeri din cadrul Universității "Dunărea de Jos" Galați (fig.4.2b). Ciclul de testare cuprinde încălzire de la 30°C la 220°C cu viteza de încălzire 10°C/min, menținere timp de 3 min la 220°C, răcire de la 220°C la 30°C, cu viteza de răcire 10°C/min. Probele au fost cântărite atât înainte cât și după testare cu balanță analitică AB204-S/FACT de la Mettler Toledo, cu precizia 10<sup>-4</sup>g. Pentru a avea rezultate cât mai mai precise, măsurarea valorilor căldurii specifice s-a efectuat la intervale de 0,3°C.

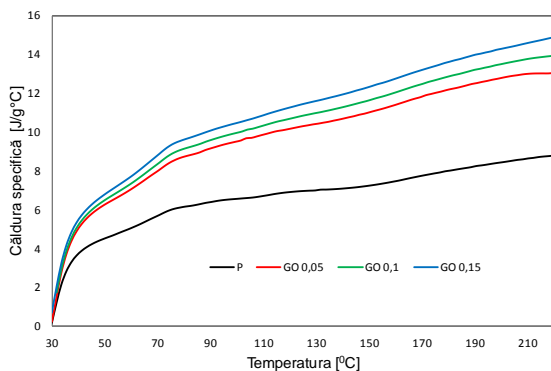


Fig. 4.1 Căldura specifică în funcție de temperatură pentru poliester și compozitele poliesterice cu grafen oxidat, în procesul de încălzire

În figura 4.1 se observă că pentru toate compozitele poliester cu grafen oxidat căldura specifică este superioară valorilor obținute în cazul poliesterului. Cele mai mari valori au fost obținute pentru compozitul GO 0,15.

În figura 4.2 sunt prezentate valorile căldurii specifice pentru compozitele poliesterice cu grafit. Pentru toate compozitele poliesterice cu grafit căldura specifică este superioară valorilor obținute în cazul poliesterului. Valorile cele mai mari sunt obținute pentru compozitul G 0,15.

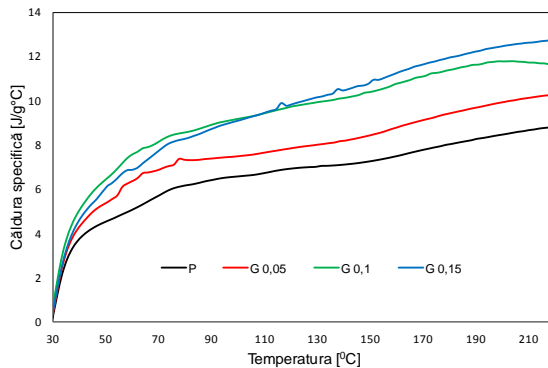


Fig. 4.2 Căldura specifică în funcție de temperatură pentru poliester și compozitele poliesterice cu grafit în procesul de încălzire

Pentru toate compozitele studiate valorile căldurii specifice sunt mai mari pentru compozitele poliesterice cu grafen oxidat comparativ cu compozitele poliesterice cu grafit. Acest fapt se datorează legăturilor formate între grafenul oxidat, grafit și poliester. Între grafenul oxidat și poliester se pot forma legături de hidrogen și Van der Waals, în timp ce între grafit și poliester se pot forma doar legături Van der Waals. Legăturile de hidrogen se formează între grupările carbonil și carboxil ale grafenului oxidat și grupările esterice ale poliesterului. Legăturile de hidrogen sunt mai puternice decât legăturile Van der Waals dar mult mai puțin numeroase decât acestea.

Tab. 4.1 Valorile  $T_g$  pentru poliester și compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit

|         | $T_g$     |        |
|---------|-----------|--------|
|         | încălzire | răcire |
|         | [°C]      |        |
| P       | 53,31     | 55,15  |
| GO 0,05 | 64,28     | 56,41  |
| GO 0,1  | 67,42     | 58,36  |
| GO 0,15 | 68,04     | 59,01  |
| G 0,5   | 54,62     | 57,99  |
| G 0,15  | 55,45     | 57,53  |
| G 0,15  | 60,71     | 57,7   |

Se observă că pentru aceeași concentrație, valorile  $T_g$  sunt mai mari pentru compozitele poliesterice cu grafen oxidat comparativ cu cele ale compozitelor poliesterice cu grafit, atât în ciclul de încălzire cât și în ciclul de răcire (tab.4.1). Diferențele dintre valorile  $T_g$  pentru ciclul de încălzire și ciclul de răcire se



datorează faptului că în timpul procesului de încălzire are loc fenomenul de piroliză a oxigenului din grupările hidroxil, carboxil, carbonyl și a pierderii de umiditate, generând gaze ca CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [17],[18].

Prin această eliminare de gaze se rup o parte din legăturile de hidrogen formate între grafenul oxidat și poliester și legăturile Van der Waals formate între grafit sau grafen oxidat cu poliesterul. Legăturile chimice formate între grafenul oxidat sau grafit și poliester reduc mișcările moleculare ale lanțului poliestic în timpul procesului de încălzire. Se observă că grafenul oxidat și grafitul prin efectul de ranforsare a compozitelor poliesterice, duc la reducerea pierderii de masă în timpul procesului de încălzire. În compozitele poliesterice cu grafen oxidat, pierderile de masă sunt mai mari datorită grupărilor hidroxil, carboxil și carbonil care prin încălzire se generează gaze ca CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [17],[18],[19],[20].

#### 4.1.1 Concluzii

Căldura specifică a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit a fost studiată atât în procesul de încălzire și cât și în procesul de răcire. Pentru toate compozitele a fost observată creșterea căldurii specifice comparativ cu căldura specifică a poliesterului. Această creștere a căldurii specifice pentru compozitele poliester cu grafen sau grafit permite acestora să fie utilizate în regimuri termice mai mari decât regimul termic în care ar putea funcționa piesele din poliester. Dintre compozitele poliesterice cu grafen oxidat cea mai mare a căldură specifică se obține pentru compozitul GO 0,15 atât în procesul de încălzire cât și răcire. În procesul de încălzire, la temperatura de 33<sup>0</sup>C, căldura specifică a compozitului GO 0,15 este mai mare cu 49% în comparație cu căldura specifică a poliesterului.

G 0,15 este compozitul poliester cu grafit cu valoarea cea mai mare a căldurii specifice. În procesul de încălzire, la temperatura de 33<sup>0</sup>C, căldura specifică a compozitului G 0,1 este mai mare cu 36% în comparație cu căldura specifică a poliesterului.

Toate compozitele poliesterice cu grafen oxidat au căldura specifică mai mare decât a compozitelor poliesterice cu grafit.

Cea mai mare valoare a T<sub>g</sub> este obținută pentru compozitul GO 0,15, T<sub>g</sub>=68,04°C. Toate compozitele poliesterice cu grafen oxidat au T<sub>g</sub> mai mari decât valorile obținute în cazul compozitelor poliesterice cu aceeași concentrație de grafit. Cea mai mare valoare a temperaturii de tranziție sticloasă pentru compozitele poliester/grafit, T<sub>g</sub>=60,71°C, este obținută pentru compozitul G 0,15.

Pierderile de masă din compozite sunt inferioare valorilor determinate în cazul poliesterului. Dacă se compară valorile pierderii de masă pe categorie de aditiv, compozitele poliesterice cu grafen oxidat, prezintă valori inferioare compozitelor poliesterice cu grafit.

#### 4.2 Analiză termomecanică (TMA)

Analiza termomecanică este folosită pentru studierea dilatării diferitor polimeri sub acțiunea temperaturii și a efectelor temperaturilor în structura acestora.

Valorile coeficientului termic de dilatare liniară sunt mai mici la temperaturi aflate sub temperatura de tranziție sticloasă în comparație cu valorile obținute la temperaturi peste tranziție sticloasă. Aceasta se explică prin mobilitatea sporită a lanțurilor polimerice la temperaturi superioare temperaturii de tranziție sticloasă [21].

Pentru testare s-a folosit aparatul TMA/SDTA 840 de la firma METTLER TOLEDO. Grosimea probelor a fost măsurată înainte de testare. Grosimea probelor a fost de 4 mm. Asupra probei de analizat a fost aplicată forța de 0,02 N pentru a nu se deplasa în timpul testării. Pentru fiecare concentrație s-au testat 5 probe. Ciclul de testare cuprinde încălzire de la 30°C la 230°C cu viteza de încălzire 10°C/min, menținere timp de 3 min la 230°C, răcire de la 230°C la 30°C, cu viteza de răcire 10°C/min. Testul TMA determină doar temperatura de început a tranziției sticloase, tranziția sticloasă desfășurându-se pe un interval. Testul a fost efectuat conform standardului ASTM E831. Se poate calcula coeficientul de dilatare liniară ca valoare medie pe intervalul de temperatură studiat, sau se poate studia coeficientul de dilatare liniară pe intervalul de temperaturi situate sub  $T_g$  și pe intervalul de temperaturi situate deasupra  $T_g$ .  $T_g$  se poate determina și pe curba de răcire.

Delimitarea clară a intervalelor de măsurare a coeficienților de dilatare termică liniară în intervalul de temperatură situat sub  $T_g$  și peste aceasta, s-a realizat prin determinarea  $T_g$  pentru fiecare compozit în parte. Valorile determinate se află în Tab.4.3. Diferențele mari între valorile obținute prin cele două metode, DSC și TMA, se datorează mărimilor fizice diferite care sunt studiate. Întrucât temperatura de tranziție sticloasă este cuprinsă în intervalul 53-69°C, CTDL a fost determinate pe intervalele complementare 30-50°C și 70-230°C. Valorile acestuia sunt prezentate împreună cu valorile pe tot intervalul de temperatură studiat în tabelul 4.4.

Din tabelul 4.4 se poate observa scăderea coeficientului de dilatare liniară cu creșterea concentrației de aditivi. Cele mai mari scăderi se manifestă în compozitele poliester cu grafen oxidat. Atât grafitul cât și grafenul oxidat influențează pozitiv stabilitatea dimensională a compozitelor pe care le formează cu poliesterul. Această influență în reducerea valorilor CTDL, subliniază efectul de ranforsare pe care grafenul oxidat și grafitul îl au în matricea poliesterica prin legăturile chimice pe care le formează cu poliesterul și datorită conductivității termice mari pe care aceștia o au, ajutând la eliminarea căldurii din compozit.

Valorile coeficientului de dilatare liniară sunt mai mici pentru intervalul de temperatură situat sub  $T_g$  comparativ cu valorile determinate pentru temperaturi peste  $T_g$ . Aceste diferențe sunt confirmate și de teste pe compozite poliesterice cu alți aditivi [22] și sunt puse pe seama mobilității crescute a lanțurilor poliesterice la temperaturi mari.

Tab. 4.2 Valorile Tg determinate prin metodele DSC și TMA, în cazul compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit

|         | Tg    |       | Tg     |       |       | Tg |  |
|---------|-------|-------|--------|-------|-------|----|--|
|         | DSC   | TMA   | DSC    | TMA   |       |    |  |
|         | [°C]  | [°C]  | [°C]   | [°C]  |       |    |  |
| P       | 55,27 | 54,14 |        |       |       |    |  |
| GO 0,02 | 62,64 | 59,32 | G 0,02 | 65,06 | 56,92 |    |  |
| GO 0,04 | 73,25 | 61,86 | G 0,04 | 62,67 | 57,9  |    |  |
| GO 0,06 | 76,41 | 63,25 | G 0,06 | 61,83 | 59,26 |    |  |
| GO 0,08 | 56,64 | 65    | G 0,08 | 74,33 | 60,45 |    |  |
| GO 0,1  | 70,82 | 65,8  | G 0,1  | 61,05 | 63,45 |    |  |

Tab. 4.3 Valorile CDTL determinate pentru toate materialele studiate

|         | CDTL      |          |          |         |          |          |
|---------|-----------|----------|----------|---------|----------|----------|
|         | încălzire |          |          | răcire  |          |          |
|         | 30-50°C   | 70-230°C | 30-230°C | 30-50°C | 70-230°C | 30-230°C |
| P       | 279,69    | 596,19   | 509,13   | 538,31  | 655,63   | 648,93   |
| GO 0,05 | 268,38    | 582,44   | 500,58   | 526     | 644,95   | 642,58   |
| GO 0,1  | 262,84    | 555,53   | 436,49   | 520,94  | 630,97   | 633,25   |
| GO 0,15 | 242,92    | 540,8    | 424,61   | 490,96  | 613,04   | 625,49   |
| G 0,05  | 271,77    | 591,54   | 502,58   | 528,41  | 651,62   | 646,54   |
| G 0,1   | 266,69    | 573,27   | 464,7    | 528,5   | 648,39   | 645,28   |
| G 0,15  | 243,4     | 550,51   | 445,12   | 501,54  | 644,24   | 635,08   |

#### 4.2.1 Concluzii

Temperatura de tranziție sticloasă a tuturor compozitelor este mai mare în comparație cu valoarea obținută pentru poliester. Cea mai mare valoare a Tg pentru compozite se obține în cazul GO 0,15, Tg= 63,4°C care este mai mare cu 16% (9°C) în comparație cu valoarea obținută pentru poliester. În cazul compozitelor poliesterice cu grafit cea mai mare valoare a Tg se obține pentru compozitul G 0,15, Tg=59,4°C care este mai mare cu 8% (5°C) în comparație cu valoarea obținută pentru poliester. Creșterea temperaturii de tranziție sticloasă este importantă prin prisma folosirii compozitelor poliester cu grafen oxidat sau grafit în regimuri de temperatură mai ridicate.

Coeficientul termic de dilatare liniară scade cu creșterea concentrației de grafen oxidat sau grafit. Valoarea medie a coeficientului de dilatare liniară cea mai mică în procesul de încălzire, se obține pentru GO 0,15,  $\alpha=424,61 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , care este cu 17% mai mică în comparație cu a poliesterului. Cea mai mică valoare a coeficientului de dilatare liniară pentru compozitele poliesterice cu grafit se obține pentru G 0,15  $\alpha=445,12 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , care este cu 13% mai mică în comparație cu a poliesterului.

Valorile coeficientului termic de dilatare liniară măsurate pe intervalele de temperatură 30-50<sup>0</sup>C și 70-230<sup>0</sup>C, scad de asemenea, cu creșterea concentrației de grafen oxidat sau grafit. Valorile coeficientului de dilatare liniară obținute pentru intervalul 30-50<sup>0</sup>C sunt mai mici în comparație cu valorile obținute pentru intervalul 70-230<sup>0</sup>C, atât în procesul de încălzire cât și în procesul de răcire. Cea mai mică valoare a CTDL, determinată atât în procesul de încălzire cât și în procesul de răcire, se obține pentru GO 0,15. Valorile  $\alpha=242,92 \mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ , în procesul de încălzire și  $\alpha=490,96 \mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ , în procesul de răcire măsurate în intervalul de temperatură 30-50<sup>0</sup>C sunt mai mici cu 15% respectiv 9% în comparație cu valorile obținute pentru poliester.

Compozitul poliesteric cu grafit cu cea mai mică valoare a CTDL este G 0,15, în intervalul de temperatură 30-50<sup>0</sup>C,  $\alpha=243,4 \mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$  în procesul de încălzire și  $\alpha=501,54 \mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$  în procesul de răcire, valori cu 14% respectiv 8% mai mici în comparație cu valorile poliesterului. Coeficientul termic de dilatare liniară este mai mic sub T<sub>g</sub> în comparație cu valorile obținute peste T<sub>g</sub> datorită faptului că mișcarea lanțurilor polimerice este mai mare la temperaturi peste T<sub>g</sub> datorită spațiilor libere dintre ele care apar datorită încălzirii.

### 4.3 Analiza mecanică în regim dinamic (DMA)

DMA este o tehnică utilizată pentru a investiga structura și proprietățile mecanice în regim dinamic ale materialelor polimerice în general, dar nu restrictiv. Aceasta caracterizează răspunsurile mecanice ale materialelor prin monitorizarea variației proprietăților în raport cu temperatura și/sau frecvența de oscilație. Analiza DM este utilizată pentru a studia procesele de relaxare moleculară (temperatură de tranziție vitroasă și tranziții secundare), precum și pentru a determina proprietățile mecanice de curgere (de exemplu, modulul de stocare, modulul de pierdere). Proprietățile mecanice dinamice ale probelor au fost determinate utilizând un aparat "Dynamic Mechanical Analyzer" DMA Q800, fabricat de TA Instruments. Rezultatele măsurătorilor au fost prelucrate cu ajutorul aplicației software Universal Analysis 2000. Testele au fost efectuate conform standardului ASTM E1640.

Setările pentru măsurători au fost următoarele: atmosfera de lucru: în aer; modul de lucru ales a fost "DMA Multi-Frequency – Strain"; mod de măsurare: încovoiere în dublă consolă; frecvența de oscilație: 1 Hz; amplitudinea oscilației (deformării): 20  $\mu\text{m}$ ; deformația impusă 0,06%; intervalul de temperatură: 25 – 250<sup>0</sup>C; programul de temperatură: încălzire cu viteză constantă (temperature ramp); viteza de încălzire=3<sup>0</sup>C/min; dimensiunile epruvetelor, impuse de clema pentru încovoiere în dublă consolă: lungimea= 60 mm; lățimea=11 mm; grosimea= 5 mm.

#### 4.3.1 Rezultate și discuții

##### Modulul de stocare E'

În diferite compozite cu grafen, creșterea valorii modulului de stocare se datorează prezenței fulgilor de grafen care limitează mișcările lanțului polimeric [17,23–29] și a lipsei ramificării lanțului molecular poliesteric [30]. De asemenea, un factor de creștere a modulului de stocare a poliesterului este îmbătrânirea materialului care duce la limitarea mișcării lanțului poliesteric, acesta devenind mai rigid cu trecerea timpului [31]. Un alt factor care influențează rigiditatea polimerului și implicit modulul de stocare este scăderea lungimii lanțului polimeric și a numărului de particule rigide din matricea polimerică [32]. Scăderea modulului de stocare peste temperatura de tranziție sticloasă ( $T_g$ ) este pusă pe seama creșterii mobilității moleculare [33–38].

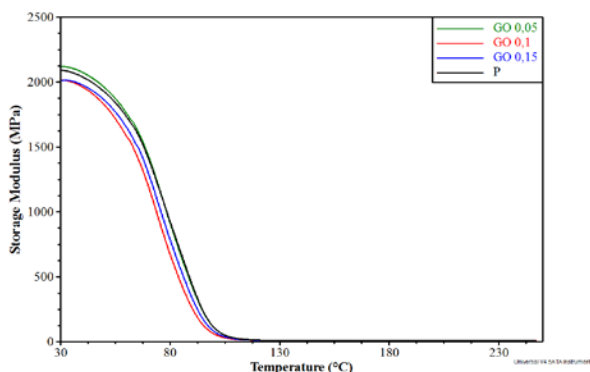


Fig. 4.3 Determinarea modulului de stocare pentru poliester și compozitele poliesterice cu grafen oxidat

În figurile 4.3 și 4.4 se pot distinge trei zone: zona elastică, cuprinsă în intervalul de temperatură  $30^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ , unde modulul de stocare scade lent. A doua zonă este cuprinsă în intervalul de temperaturi  $50^{\circ}\text{C}$ - $90^{\circ}\text{C}$ , în care modulul de stocare scade abrupt. A treia zonă corespunde domeniului plastic al materialelor, unde modulul de stocare este aproape nul. Din figura 4.3 se observă că modulul de stocare nu are o dependență puternică față de conținutul de grafen oxidat. Singura concentrație pentru care modulul de stocare al compozitului este mai mare decât al poliesterului este GO 0,05. Rezultate similare pentru concentrații mai mari de 0,1% au fost obținute în cazul compozitului poliesteric cu nanotuburi de carbon [39].

O explicație a scăderii  $E'$  poate fi pusă pe seama deteriorării legăturilor chimice dintre grafenul oxidat și poliester [40].

O altă explicație este că în timpul fabricării compozitelor, tendință de aglomerare a grafenului oxidat este mai puternică pentru concentrațiile de 0,1% și 0,15%, iar legăturile chimice formate cu lanțul poliesteric sunt mai slabe. Aceeași tendință este manifestată și în intervalul de temperatură  $50^{\circ}\text{C}$ - $90^{\circ}\text{C}$ . Figura 4.4 relevă creșterea valorii modulului de stocare în intervalul de temperaturi sub  $T_g$ , cu excepția compozitului G 0,1. Cele mai mari valori ale modulului de stocare se observă pentru compozitul G 0,05. Acest lucru se datorează legăturilor chimice dintre grafit și lanțul poliesteric.

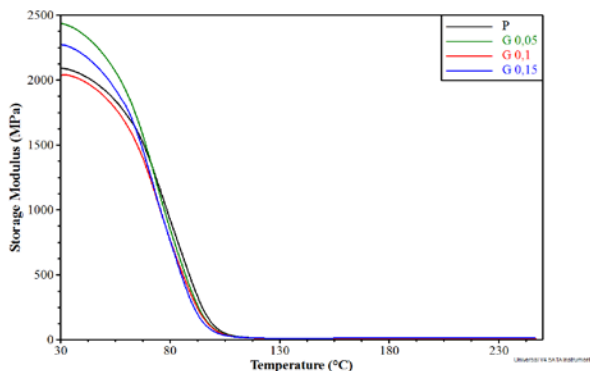


Fig. 4.4 Determinarea modulului de stocare pentru poliester și compozitele poliesterice cu grafit

Din figurile 4.3 și 4.4 se observă că valorile modulului de stocare cresc pentru concentrații mici ale grafenului și grafitului în compozite. Acest fapt demonstrează că legăturile chimice grafen oxidat - poliester și grafit - poliester cresc comportamentul elastic al compozitelor chiar și pentru concentrații mici ale aditivilor.

### Modelare teoretică a modulului de stocare

Folosind ecuația lui Einstein [33],[34],[41],[42] putem compara valorile experimentale ale modulului de stocare cu cele teoretice, relația 4.18:

$$E'_c = E'_m (1 + V_f) \quad (4.18)$$

unde:  $E'_c$  este modulul de stocare al compozitului,  $E'_m$  – modulul de stocare al matricei,  $V_f$  – procentul de volum sau masă al materialului de adaos din compozit. În figura 4.7 sunt reprezentate valorile experimentale și teoretice ale modulului de stocare pentru temperaturile de 50°C, 90°C, 130°C. Simbolul (t) reprezintă valorile teoretice ale modulului de stocare pentru temperaturile respective.

Valorile experimentale sunt mai mici decât cele calculate, ceea ce subliniază influența nesemnificativă a grafenului oxidat asupra modulului de stocare. Diferențe mici între valorile experimentale și cele teoretice sunt doar în cazul GO 0,05 și pentru temperaturi peste 90°C. Pentru temperaturi aflate în intervalul de 50-90°C apar diferențe între valorile teoretice și experimentale ale modulului de stocare doar pentru GO 0,15 (fig.4.5).

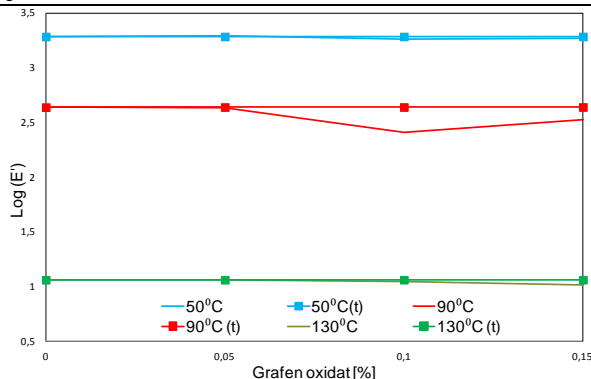


Fig. 4.5 Modulul de stocare în funcție de conținutul de grafen oxidat: comparație între valorile experimentale și cele teoretice

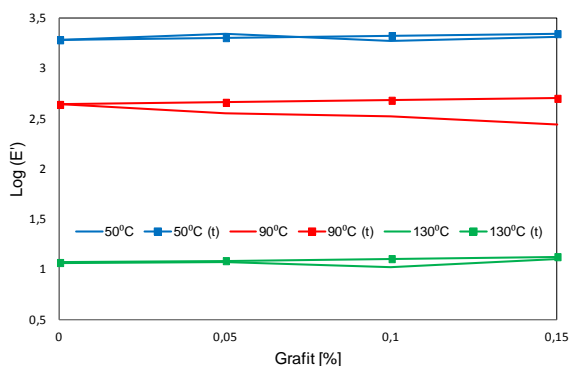


Fig. 4.6 Modulul de stocare în funcție de conținutul de grafit: comparație între valorile experimentale și cele teoretice

Din figura 4.6 rezultă că există aceleași diferențe nesemnificative între valorile teoretice și experimentale pentru modulul de stocare al compozitelor poliesterice cu grafit atât în zona temperaturilor aflate sub temperatura de tranziție sticloasă, cât și după sfârșitul acesteia. Diferențe semnificative apar pentru temperaturi aflate în zona de tranziție sticloasă și pentru concentrația de 0,15% grafit. Figurile 4.5 și 4.6 ilustrează o bună concordanță între valorile experimentale și cele date de modelul teoretic al ecuației Einstein.

În figura 4.7 sunt reprezentate valorile modulului de stocare pentru compozitele poliester-grafen oxidat și poliester-grafit în care influența aditivilor a fost cea mai puternică. Această influență puternică s-a manifestat în compozitele GO 0,05 și G 0,05 până când temperatura compozitelor s-a apropiat de T<sub>g</sub>. Valorile mai mari sunt obținute pentru compozitul G 0,05.

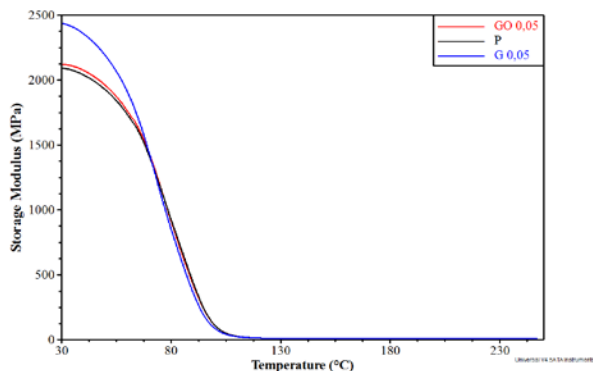


Fig. 4.7 Variația modulului de stocare în funcție de temperatură pentru P, GO 0,05 și G 0,05

### Determinarea temperaturii de tranziție sticloasă prin DMA

Temperatura de  $63,17^{\circ}\text{C}$  este considerată temperatura de început a tranziției sticloase și se notează cu  $T_g$ . Temperatura de  $74,11^{\circ}\text{C}$  este considerată temperatură de mijloc, iar  $77,42^{\circ}\text{C}$  reprezintă temperatura de final a tranziției sticloase, când toată proba a trecut din comportament elastic în comportament plastic [43].

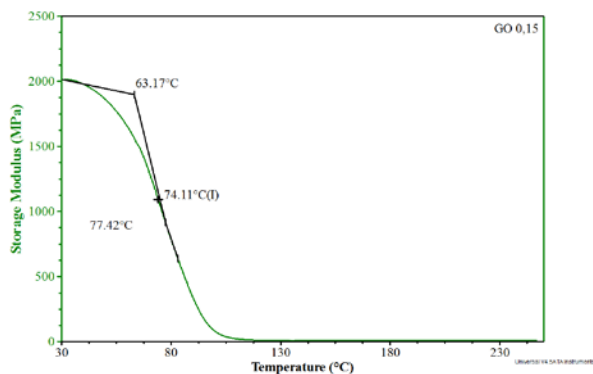


Fig. 4.8 Determinarea  $T_g$  a compozitului GO 0,15 prin metoda DMA

Valorile  $T_g$  determinate pentru toate materialele studiate sunt prezentate în tabelul 4.5. Scăderea  $T_g$  la concentrații mai mari poate fi cauzată de ruperea legăturilor de hidrogen [40] sau de efectul de blocare a mișcării moleculare a compozitului de grafen [17],[44].

Din tabelul 4.5 se observă o creștere a  $T_g$  pentru toate compozitele poliesterice cu grafen și grafit. Acest fapt se datorează efectului de limitare a mișcărilor moleculelor de poliester de către grafen și grafit. Datorită legăturilor de hidrogen dintre grafenul oxidat și poliester, valorile  $T_g$  sunt mai mari pentru



compozitele poliesterice cu grafen oxidat în comparație cu valorile obținute în compozitele poliesterice cu grafit, în care apar numai legături Van der Waals.

Dacă se compară valorile Tg obținute prin cele trei metode prezentate în tabelul 4.14, se observă că nu sunt diferențe foarte mari, aceasta subliniind consistența testelor efectuate.

Tab. 4.4 Valorile temperaturii de tranziție sticloasă pentru compozitele poliester-grafen și poliester-grafit măsurate prin DMA, DSC și TMA

|         | Tg     |                   |                |                   |
|---------|--------|-------------------|----------------|-------------------|
|         | DMA    | DSC               |                | TMA               |
|         | [°C]   | încălzire<br>[°C] | răcire<br>[°C] | încălzire<br>[°C] |
| P       | 53,76  | 53,31             | 55,15          | 54,47             |
| GO 0,05 | 59,83  | 64,28             | 56,41          | 57,3              |
| GO 0,1  | 61,34  | 67,42             | 58,36          | 59,3              |
| GO 0,15 | 63,717 | 68,04             | 59,01          | 63,4              |
| G 0,05  | 56,01  | 54,62             | 57,99          | 56,1              |
| G 0,01  | 57,19  | 55,45             | 57,53          | 57,23             |
| G 0,15  | 59,01  | 60,71             | 57,7           | 59,4              |

#### 4.3.2 Concluzii

Singura concentrație pentru care modulul de stocare al compozitelor poliesterice cu grafen oxidat sau grafit sunt mai mari decât cel al poliesterului este 0,05 %. Modulul de stocare mai mare în GO 0,05 și G 0,05 înseamnă că materialul înmagazinează mai multă energie elastică decât poliesterul. Faptul că doar la concentrații mici (0,05%) în compozite, avem un comportament elastic mai bun decât poliesterul vine în sprijinul testelor de încovoiere în trei puncte efectuate.

Toate compozitele poliesterice cu grafen oxidat sau grafit au modulul de pierdere mai mare în comparație cu valorile obținute pentru poliester, pentru temperaturi situate sub 85°C, domeniu care corespunde sfârșitului de tranziție sticloasă în aproape toate compozitele. Acest fapt înseamnă că toate compozitele înmagazinează mai multă energie de deformare pe care o transformă în energie de vibrație a atomilor și căldură [43].

Valorile factorului de amortizare sunt mai mari în compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit în comparație cu valoarea factorului de amortizare al poliesterului, pentru temperaturi situate sub 85°C. Acest fapt se traduce prin procentul mai mare de energie pierdută sub formă de frecare internă. Valorile mai mari înseamnă că materiile au un comportament plastic mai pronunțat, componenta plastică a deformației fiind mai mare decât componenta elastică [43].

Toate compozitele au valori mai mari pentru Tg în comparație cu valoarea obținută pentru poliester. Cea mai mare valoare este atinsă de compozitul GO 0,15, 59,01°C. Valoarea mai mare a Tg este foarte importantă pentru regimul termic de utilizare a compozitelor, practic acestea își păstrează proprietățile elastice la temperaturi mai ridicate. Temperatura Tg mai ridicată se datorează legăturilor

chimice dintre grafenul oxidat și grafit cu poliester. Grafenul oxidat și grafitul acționând ca factori de limitare a mișcărilor lanțurilor poliesterice sub influența temperaturii.

#### 4.4 Analiza termogravimetrică (TGA)

**Analiza termogravimetrică (TGA)** este o tehnică de analiză termică ce constă în măsurarea schimbărilor masei unei probe odată cu creșterea temperaturii, într-o atmosferă controlată. Analiza termogravimetrică oferă informații complementare și suplimentare analizei diferențiale de baleiaj (DSC). Analiza se poate efectua în aer sau într-o atmosferă inertă precum azot, heliu sau argon pentru a preveni reacțiile de oxidare [45],[46–48].

Instrumentul folosit pentru analiza termogravimetrică a fost TGA Q500 IR, fabricat de TA Universal Analysis; creuzetul folosit a fost din platină, gazul a fost aer de puritate 5.0, intervalul de temperatură 25-600°C și viteza de încălzire 10 °C/minut. Rezultatele au fost prelucrate cu ajutorul aplicației software Universal Analysis de la Mettler Toledo. Testele au fost efectuate conform standardului ASTM E 1131.

DTG (Derivative thermogravimetry) este curba derivată a pierderii de masă în funcție de temperatură, care arată temperatura de început a descompunerii, temperatura maximului ratei de descompunere, temperatura de sfârșit a descompunerii, numărul și conținutul pașilor implicați în degradarea termică a epruvetei.

Compozitele testate prin analiza termogravimetrică sunt poliesterul și compozitele sale cu grafen oxidat și grafit din seria I de compozite.

##### 4.4.1 Rezultate și discuții

În fig.4.11 sunt prezentate pierderile de masă în funcție de temperatură pentru poliester și compozitele poliesterice cu 0,1% grafen oxidat sau grafit. Se observă că atât grafenul oxidat și grafitul nu influențează foarte mult pierderea de masă a compozitelor pe care formează cu poliesterul. Se observă că pierderea de masă la 230°C este apropiată de valoarea obținută prin testarea DSC a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat sau grafit. Studiul pierderii de masă a polimerilor sau termostabilitatea masică a acestora este importantă pentru a se cunoaște intervalul de temperatură până la care pot fi utilizați aceștia fără degradare termică [49].

În figura 4.12 sunt prezentate curbele DTG pentru poliester și compozitele poliesterice cu 0,1% grafen oxidat și grafit. Aditivarea cu grafen oxidat a poliesterului nu modifică numărul de pași (2) de descompunere și temperaturile maximului ratei de descompunere, temperaturile de sfârșit al descompunerii.

Grafitul influențează numărul de pași de descompunere în compozitul format cu poliesterul, astfel se observă pe curba DTG a G 0,1 un vârf la temperatura 206,03°C, ceea ce este în concordanță cu mențiunea anterioară, (fig.4.37).

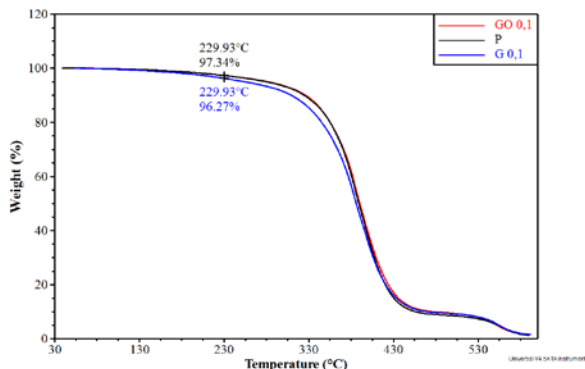


Fig. 4.9 Pierderea masei în funcție de temperatură pentru P, GO 0,1 și G 0,1

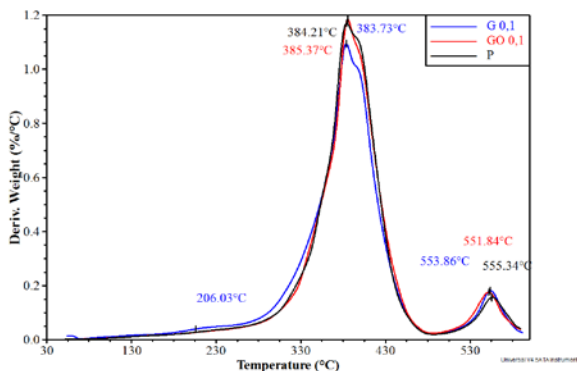


Fig. 4.10 Curba DTG pentru P, GO 0,1 și G 0,1

#### 4.4.2 Concluzii

Grafenul oxidat și grafitul nu influențează semnificativ descompunerea termică a compozitelor pe care le formează cu poliesterul.

Grafitul, în compozitul G 0,1, scade temperatura de început a degradării termice de la valoarea 323<sup>0</sup>C, obținută pentru poliester, la 305<sup>0</sup>C.

Temperaturile la care are loc pierderea a 50% din masa materialului sunt aproape identice pentru toate materialele studiate (383-385<sup>0</sup>C).

Temperatura la care reziduurile sau cenușa mai reprezintă 1-3% din masa inițială este aproape identică pentru toate materialele (551-556<sup>0</sup>C).

## Cap.5 Comportarea la uzură a compozitelor poliesterice

### 5.1 Metoda folosită în studiul tribologic

Metoda de testare tribologică aplicată a fost *block-on-ring*, folosind tribometrul UMT-2, fabricat de CETR® SUA, aflat în dotarea Centrului de cercetare „Mecanica și tribologia stratului superficial” al Facultății de Inginerie, din cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați.

Testul *Block-on-ring* a fost efectuat respectând indicațiile standardelor ASTM G-176 și G 137.

Pentru studiul tribologic al compozitelor au fost folosite drept contrapiesă, inelele exterioare ale rulmenților cu role conice, tip KBS 30202 (DIN ISO 355/720), cu dimensiunile exterioare de  $\varnothing 35 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , realizate din oțel DIN 100Cr6, cu duritatea 60 - 62 HRC și rugozitatea  $R_a = 0,208 \mu\text{m}$  pe inelul exterior.

Tab. 5.1 Parametrii de testare folosiți în testul *block-on-ring*

| Forța de încărcare<br>[N] | Viteza de alunecare<br>[m/s] | Turația<br>[rot/min] | Timpul de testare<br>[min] |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------------|
| F = 5 N                   | 0,25                         | 136,42               | 200                        |
|                           | 0,5                          | 272,84               | 100                        |
|                           | 0,75                         | 409,26               | 66,5                       |
| F= 10N                    | 0,25                         | 136,42               | 200                        |
|                           | 0,5                          | 272,84               | 100                        |
|                           | 0,75                         | 409,26               | 66,5                       |
| F= 15 N                   | 0,25                         | 136,42               | 200                        |
|                           | 0,5                          | 272,84               | 100                        |
|                           | 0,75                         | 409,26               | 66,5                       |

În fiecare test s-a folosit un inel care a fost curățat cu acetonă și uscat în aer. Pe baza studiului literaturii de specialitate, au fost setați parametrii de testare în conformitate cu recomandările manualului de utilizare, valorile forței de testare fiind alese la 5 N, 10 N, 15 N. Vitezele de testare alese au fost 0,25m/s, 0,5m/s, 0,75m/s. Pentru alegerea distanței de testare s-au efectuat câteva teste pe diferite distanțe, de 10 000 m, 7 000 m, 5 000 m și 3 000 m. Observându-se că după aproximativ 1500 m nu mai apar fluctuații importante în valorile coeficientului de frecare, distanța de testare a fost aleasă 3000 m.

Fiecare test s-a efectuat pe un număr maxim de 5 epruvete din fiecare material, dimensiunile acestora fiind  $L \times l \times h = 45 \times 8 \times 4 \text{ mm}$ .

Determinarea ratei de uzură specifice s-a realizat prin calcularea pierderii de masă, probele fiind cântărite înainte și după testare cu balanța AB204-S/FACT (de la Mettler Toledo) cu precizia  $10^{-4} \text{ g}$ . În tabelul 5.1 sunt prezentați parametrii testului *block-on-ring* folosiți pentru testarea fiecărui compozit.

## 5.2 Studiul coeficientului de frecare

Valorile medii pentru coeficientul de frecare pentru fiecare compozit în parte în funcție de viteza de alunecare și sarcină sunt prezentate în tabelul 5.2.

Pentru o mai bună analiză a influenței parametrilor testului se vor studia separat valorile coeficientului de frecare în funcție de viteza de alunecare și de sarcina aplicată în timpul testelor.

Tab. 5.2 Valorile medii ale COF pentru compozitele poliesterice aditivat cu grafit și grafen oxidat

|      | COF           |         |          |                |         |          |
|------|---------------|---------|----------|----------------|---------|----------|
|      | 0,25 m/s      | 0,5 m/s | 0,75 m/s | 0,25 m/s       | 0,5 m/s | 0,75 m/s |
|      | <b>P</b>      |         |          | <b>GO 0,05</b> |         |          |
| 5 N  | 0,28          | 0,55    | 0,45     | 0,27           | 0,61    | 0,63     |
| 10 N | 0,36          | 0,29    | 0,35     | 0,62           | 0,72    | 0,72     |
| 15 N | 0,44          | 0,34    | 0,31     | 0,47           | 0,54    | 0,67     |
|      | <b>G 0,05</b> |         |          | <b>GO 0,1</b>  |         |          |
| 5 N  | 0,53          | 0,58    | 0,69     | 0,45           | 0,47    | 0,4      |
| 10 N | 0,25          | 0,47    | 0,32     | 0,2            | 0,45    | 0,39     |
| 15 N | 0,32          | 0,44    | 0,29     | 0,45           | 0,31    | 0,3      |
|      | <b>G 0,1</b>  |         |          | <b>GO 0,15</b> |         |          |
| 5 N  | 0,34          | 0,22    | 0,33     | 0,35           | 0,28    | 0,34     |
| 10 N | 0,44          | 0,37    | 0,26     | 0,35           | 0,69    | 0,66     |
| 15 N | 0,51          | 0,3     | 0,36     | 0,27           | 0,7     | 0,59     |
|      | <b>G 0,15</b> |         |          |                |         |          |
| 5 N  | 0,35          | 0,22    | 0,33     |                |         |          |
| 10 N | 0,23          | 0,37    | 0,26     |                |         |          |
| 15 N | 0,38          | 0,3     | 0,36     |                |         |          |

### 5.2.1 Coeficientul de frecare funcție de conținut

Se va analiza fiecare compozit în parte și se va putea caracteriza comportamentul acestuia atât în funcție de viteza de alunecare cât și de sarcina aplicată. Simbolurile F5 P, F5 GO sau F5 G reprezintă valorile coeficientului de frecare obținut în testele efectuate cu sarcina constantă F=5 N. Notațiile F10 P, F10 GO sau F10 G reprezintă valorile coeficientului de frecare obținute în cazul testelor efectuate cu sarcina constantă F=10 N. Simbolurile F15 P, F15 GO sau F15 G reprezintă valorile coeficientului de frecare obținut în cazul testelor cu sarcina constantă F=15 N. Notațiile v0,25 P, v0,25 GO, sau v0,25 G reprezintă valorile coeficientului de frecare obținute în testele efectuate cu viteza de alunecare constantă v=0,25 m/s. Simbolurile v0,5 P, v0,5 GO, sau v0,5 G reprezintă valorile coeficientului de frecare obținute în testele efectuate cu viteza de alunecare constantă v=0,5 m/s. Notațiile v0,75 P, v0,75 GO, sau v0,75 G reprezintă valorile

coeficientului de frecare obținute în testele efectuate cu viteza de alunecare constantă  $v=0,75$  m/s.

**Poliesterul** prezintă o creștere a coeficientului de frecare cu creșterea vitezei de alunecare în testele efectuate cu sarcină constantă (fig.5.1a). Această tendință de creștere a coeficientului de frecare scade cu creșterea sarcinii aplicate. În cazul testelor efectuate cu viteză constantă se observă o schimbare a comportamentului la frecare cu creșterea vitezei de testare (fig.5.1b). Coeficientul de frecare scade cu creșterea sarcinii de la  $F=5$  N la  $F=10$  N și crește pentru  $F=15$  N.

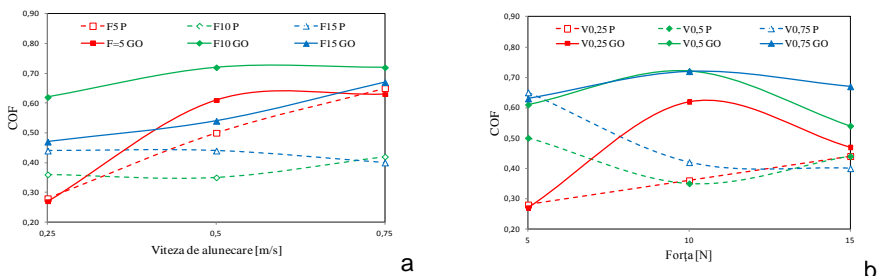


Fig. 5.1 Coeficientul de frecare în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcina aplicată pentru P, GO 0,05

În figura 5.1 sunt prezentate valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozit poliesteric cu grafen oxidat **GO 0,05** și poliester. Se observă că aditivarea cu grafen oxidat conduce la creșterea coeficientului de frecare a compozitelor formate cu poliesterul în toate testele efectuate cu sarcină constantă (fig.5.1a). În testele efectuate cu viteză constantă, scăderea coeficientului de frecare cu creșterea sarcinii, se manifestă în testul efectuat cu viteza de alunecare  $v=0,5$  m/s (fig.5.1b). Probele din compozitul GO 0,05 prezintă în testul efectuat cu sarcina constantă  $F=5$  N, valori ale coeficientului de frecare mai mici în comparație cu probele din poliester. Valorile sunt mai mici cu 4% respectiv 3% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,25$  m/s și  $v=0,75$  m/s. Probele din compozit prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu probele din poliester în 2 din 9 teste.

În figura 5.2 sunt prezentate valorile coeficientului de frecare obținut de probele din compozitul poliesteric cu grafen oxidat **GO 0,1** și poliester. Se poate observa că dacă este crescută valoarea vitezei de alunecare, pentru testele efectuate cu valoarea sarcinii constantă, valorile coeficientului de frecare obținute pentru probele GO 0,1 scad sub valorile obținute probelor din poliester, indiferent de valoarea sarcinii, (fig.5.2a). Cele mai mici valori ale coeficientului de frecare în raport cu datele poliesterului se obțin în testul efectuat cu sarcina constantă  $F=15$  N. Acestea sunt cu 30% respectiv 25% mai mici în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s. Dacă se păstrează viteza de alunecare constantă și crește valoarea sarcinii aplicate, vom observa scăderea valorilor

coeficientului de frecare sub valorile obținute pentru poliester (fig.5.2b). Cele mai mici valori ale coeficientului de frecare în raport cu probele din poliester se obțin în testul efectuat cu valoarea constantă a vitezei de alunecare  $v=0,75$  m/s. Astfel, valorile sunt mai mici cu 38% pentru testul efectuat cu sarcina  $F=5$ N, mai mici cu 75% și 25% în cazul testelor efectuate cu sarcinile  $F=10$  N respectiv  $F= 15$  N. Probele compozitului GO 0,1 prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu probele din poliester, în 6 teste din 9.

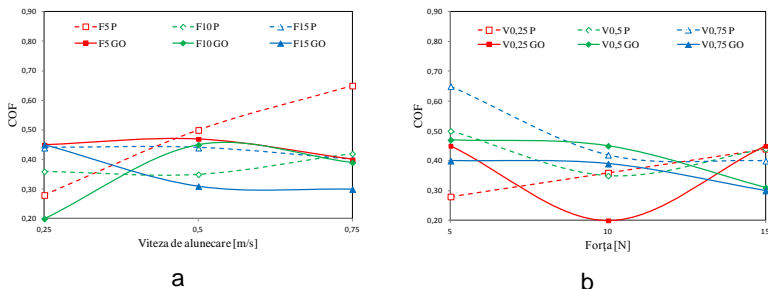


Fig. 5.2 Coeficientul de frecare în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcina aplicată pentru P,GO 0,1

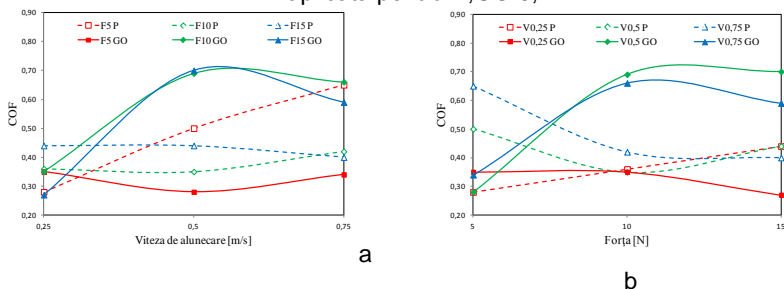


Fig. 5.3 Coeficientul de frecare în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcina aplicată pentru P,GO 0,15

Valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozitul **GO 0,15** și poliester sunt prezentate în figura 5.3. Se observă că în testele efectuate cu sarcinile constante  $F=10$  N și  $F=15$  N, valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozitul GO 0,15, cresc peste valorile obținute de probele poliesterului, indiferent de valoarea vitezei de alunecare (fig.5.3a). Valorile cele mai mici ale coeficientului de frecare, în testele efectuate cu sarcină constantă, în raport cu datele poliesterului, se obțin în testul efectuat cu sarcina  $F=5$  N. Valorile sunt mai mici cu 44% respectiv 48% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s. În testele efectuate cu vitezele de alunecare constante  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s coeficientul de frecare crește peste valorile obținute de probele din poliester (fig. 5.3b). În testele efectuate cu sarcina constantă  $F=5$  N și viteza constantă  $v= 0,25$  m/s, valorile coeficientului de frecare sunt mai mici în comparație cu valorile probelor din poliester. În primul caz, valorile sunt mai mici cu 44%, respectiv 48% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$

m/s. În al doilea caz, valorile sunt mai mici cu 3% respectiv 39% în testele efectuate cu sarcinile  $F=10\text{ N}$  și  $F=15\text{ N}$ . Probele din compozit prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu probele din poliester în 4 teste din 9.

Analiza rezultatele testelor prezentate în figurile 5.1-5.3, conduce la concluzia că aditivarea cu grafen oxidat a poliesterului duce la formarea de compozite care în testele efectuate prezintă un coeficient de frecare mai mare decât probele din poliester. Cele mai multe valori ale coeficientului de frecare inferioare valorilor obținute de probele din poliester le prezintă probele din compozitul GO 0,1, în 6 din 9 teste efectuate.

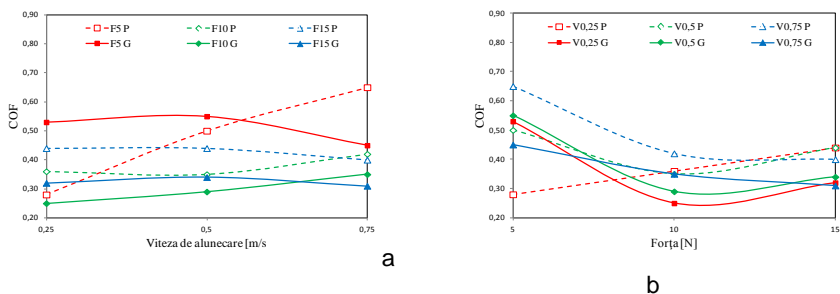


Fig. 5.4 Coeficientul de frecare în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcina aplicată pentru P, G 0,05

În figura 5.4 sunt prezentate valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozitul poliesteric cu grafit **G 0,05** și poliester. Dacă sarcina este constantă și viteza de alunecare crește se observă că creșterea vitezei de alunecare nu influențează puternic coeficientul de frecare, indiferent de valoarea sarcinii aplicate compozitului (fig. 5.5a). Cele mai mari scăderi ale coeficientului de frecare prezentate de probele din compozit în comparație cu probele din poliester se obțin în testul efectuat cu sarcina constantă  $F=15\text{ N}$ . Acestea sunt cu 27% mai mici în cazul testului efectuat cu  $v=0,25\text{ m/s}$  și cu 23% în cazul testelor efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5\text{ m/s}$  și  $v=0,75\text{ m/s}$ . În testele efectuate cu viteza de alunecare constantă, creșterea sarcinii scade valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozit sub valorile probelor din poliester (fig. 5.5b). Cele mai mari reduceri ale coeficientului de frecare se obțin în testul efectuat cu viteza de alunecare constantă  $v=0,75\text{ m/s}$ . Valorile sunt mai mici cu 31% în testul efectuat cu sarcina  $F=5\text{ N}$ , cu 17% respectiv 23% în testele efectuate cu sarcinile  $F=10\text{ N}$  și  $F=15\text{ N}$ . Probele din compozit prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu probele din poliester în 7 teste din 9.

În figura 5.5 sunt prezentate valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozit poliesteric cu grafit **G 0,1** și poliester. În testele efectuate cu sarcinile constante  $F=10\text{ N}$  și  $F=15\text{ N}$  se observă că creșterea vitezei de alunecare conduce la scăderea coeficientului de frecare (fig. 5.5a). Valorile coeficientului de frecare scad cu creșterea sarcinii în testele efectuate cu viteza de alunecare constantă  $v=0,5\text{ m/s}$  și  $v=0,75\text{ m/s}$  (fig. 5.5b). În testele efectuate cu viteza de



alunecare constantă  $v=0,75$  m/s, valorile coeficientului de frecare obținute de probele din compozit scad sub valorile obținute de probele din poliester. Aceste scăderi sunt de 24% respectiv 28% în testele efectuate cu sarcinile  $F=10$  N și  $F=15$  N. Probele din compozit prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu probele din poliester în 2 teste din 9.

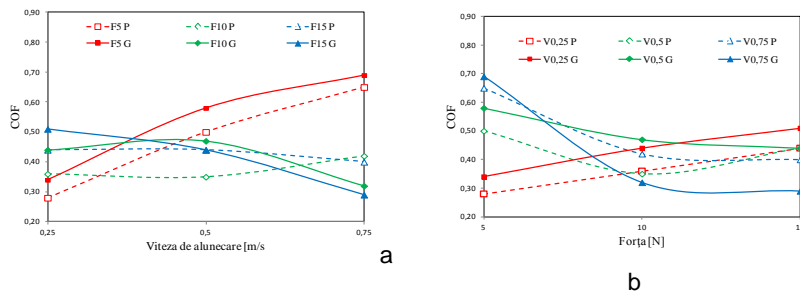


Fig. 5.5 Coeficientul de frecare în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcina aplicată pentru P, G 0,1

Valorile coeficientului de frecare obținute în cazul probelor din compozit poliesteric cu grafit **G 0,15** și poliester sunt prezentate în figura 5.6. În testele efectuate cu sarcină constantă, creșterea vitezei conduce la scăderea valorilor coeficientului de frecare obținute de probele din compozit sub valorile probelor din poliester (fig.5.6a). Cele mai mari scăderi se observă în testul efectuat cu sarcina constantă  $F=15$  N. Valorile sunt mai mici cu 14% în testul efectuat cu viteza de alunecare  $v=0,25$  m/s, cu 32% respectiv 10% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s.

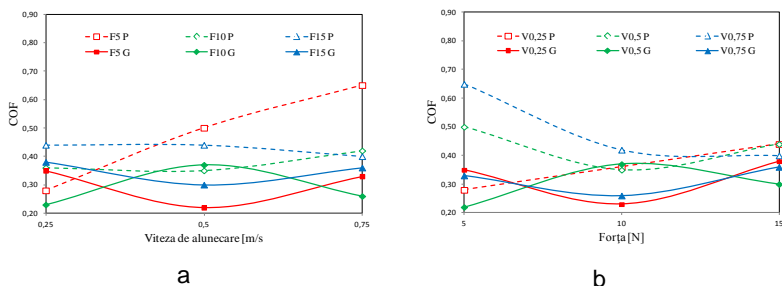


Fig. 5.6 Coeficientul de frecare în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcina aplicată pentru P, G 0,15

## 5.2.2 Concluzii

Probele din compozitele poliesterice cu grafit prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu datele obținute de probele din poliester, în testele efectuate cu viteza constantă  $v=0,75$  m/s.

Cel mai multe valori ale coeficientului de frecare sub valorile poliesterului, dintre compozitele poliesterice cu grafen oxidat, îl prezintă probele compozitului GO 0,1. Probele compozite prezintă în 6 teste din 9, valori ale coeficientului de frecare inferioare probelor poliesterice.

În testele efectuate pe probele din compozite poliesterice cu grafit se observă că cele mai multe valori (în 7 teste din 9) ale coeficientului de frecare, inferioare valorilor obținute de probele din poliester, le prezintă compozitele G 0,05 și G 0,15.

Probele din compozitele poliesterice cu grafit prezintă, în 16 teste din 27, coeficientul de frecare mai mic în comparație cu valorile obținute de probele din poliester. În comparație, probele din compozite poliesterice cu grafen oxidat prezintă în 12 teste din 27, valori ale coeficientului de frecare mai mici ca valorile obținute de probele din poliester. Din rezultatele prezentate mai sus se observă că cele mai mari reduceri ale coeficientului de frecare pentru probele din compozite în raport cu valorile obținute de probele din poliester sunt realizate de probele compozitelor poliesterice cu grafit.

Influența grafitului asupra coeficientului de frecare al compozitelor se datorează clivajului straturilor de grafit în timpul solicitărilor datorate legăturilor Van der Waals slabe dintre straturile grafitice. Cu cât crește concentrația de grafit în compozit cu atât apar mai multe puncte de clivaj ceea ce duce la scăderea coeficientului de frecare.

### 5.3 Rata de uzură specifică

Rata de uzura specifică reprezintă volumul de material care s-a pierdut datorita frecării, raportat la produsul dintre încărcare și distanța de testare. Rata de uzură respectă relația 4.5 [50]:

$$W_s = \frac{1}{F_N v \rho} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (4.5)$$

unde:  $W_s$ - rata de uzură specifică [ $\text{mm}^3/\text{N/m}$ ],  $F_N$  -sarcina [N],  $v$  – viteza [m/s],  $\rho$  - densitatea [ $\text{kg}/\text{mm}^3$ ],  $\Delta m$ - pierderea de masă [kg],  $\Delta t$ - intervalul de timp [s].

Sunt prezentate rezultatele testelor de uzură pentru seria I de compozite în funcție de sarcină sau viteză de alunecare precum și concentrația de aditivi.

Valorile ratei de uzură specifice în funcție de viteza de alunecare și de sarcină sunt prezentate în tabelul 5.3.

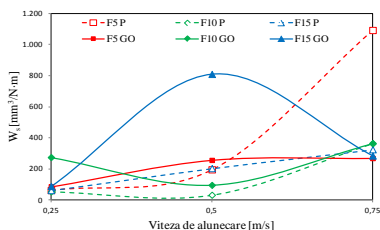
Probele din **poliester** prezintă în testele efectuate cu sarcină constantă, o creștere a ratei de uzură specifice cu creșterea vitezei de alunecare (fig.5.8a). Cu creșterea sarcinii de testare se observă o scădere a creșterilor ratei de uzură specifice (fig. 5.7b).

Pe probele din compozitul **GO 0,05** în testele efectuate cu sarcina constantă, se observă cum creșterea vitezei de alunecare determină creșterea ratei de uzură (fig.5.7a). În testele efectuate cu viteză de alunecare constantă, se

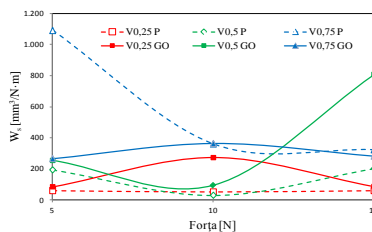
observă creșterea ratei de uzură cu creșterea sarcinii (fig.5.7b). Probele compozitul GO 0,05 prezintă cele mai mici valori ale ratei de uzură în comparație cu valorile determinate pe probele din poliester, în testul efectuat cu viteza de alunecare constantă  $v=0,75$  m/s. Valorile sunt mai mici cu 76% în testul efectuat cu sarcina  $F=5$  N și cu 13% în testul efectuat cu sarcina  $F=15$  N.

Tab. 5.3 Valorile ratei de uzură specifice în funcție de viteza de alunecare și de sarcină

|      | Ws [mm <sup>3</sup> /N•m] |         |          |                |         |          |
|------|---------------------------|---------|----------|----------------|---------|----------|
|      | 0,25 m/s                  | 0,5 m/s | 0,75 m/s | 0,25 m/s       | 0,5 m/s | 0,75 m/s |
|      | <b>P</b>                  |         |          | <b>GO 0,05</b> |         |          |
| 5 N  | 60,61                     | 496,97  | 430,30   | 84,85          | 254,55  | 266,67   |
| 10 N | 51,52                     | 39,39   | 63,64    | 272,73         | 93,94   | 363,64   |
| 15 N | 60,61                     | 66,67   | 56,57    | 86,87          | 808,08  | 282,83   |
|      | <b>G 0,05</b>             |         |          | <b>GO 0,1</b>  |         |          |
| 5 N  | 84,85                     | 490,91  | 612,12   | 187,88         | 430,30  | 78,79    |
| 10 N | 63,64                     | 427,27  | 39,39    | 63,64          | 33,33   | 48,48    |
| 15 N | 66,67                     | 365,66  | 115,15   | 80,81          | 26,26   | 42,42    |
|      | <b>G 0,1</b>              |         |          | <b>GO 0,15</b> |         |          |
| 5 N  | 66,67                     | 90,91   | 109,09   | 115,15         | 84,85   | 109,09   |
| 10 N | 36,36                     | 272,73  | 72,73    | 39,39          | 127,27  | 163,64   |
| 15 N | 151,52                    | 20,20   | 545,45   | 84,85          | 248,48  | 949,49   |
|      | <b>G 0,15</b>             |         |          |                |         |          |
| 5 N  | 127,27                    | 90,91   | 109,09   |                |         |          |
| 10 N | 30,30                     | 272,73  | 72,73    |                |         |          |
| 15 N | 30,30                     | 20,20   | 545,45   |                |         |          |



a



b

Fig. 5.7 Rata de uzură specifică în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcină pentru P, GO 0,05

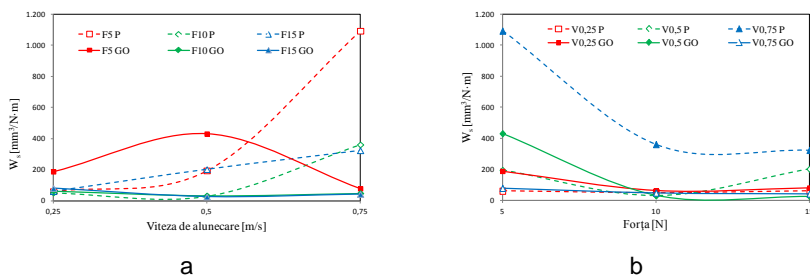


Fig. 5.8 Rata de uzură specifică în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcină pentru P, GO 0,1

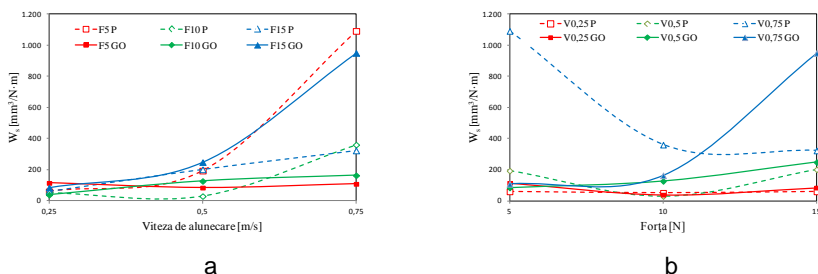


Fig. 5.9 Rata de uzură specifică în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcină pentru P, GO 0,15

În figura 5.8 este prezentată rata de uzură specifică determinată pe probele din compozitul **GO 0,1** și poliester. Se observă o scăderea ratei de uzură specifice în testele efectuate cu sarcina constantă (fig.5.8a). Valorile cele mai mici ale ratei de uzură specifice determinate pe probele compozite, în raport cu datele măsurate pe probele din poliester, se obțin în testul efectuat cu sarcina  $F=15$  N. Valorile sunt mai mici cu 87% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s. Rata de uzură specifică scade cu creșterea sarcinii, în testele efectuate cu viteză de alunecare constantă (fig.5.8b). În testele efectuate cu viteză de alunecare constantă, cele mai mici valori ale ratei de uzură specifice determinate pe probele compozite în comparație cu datele măsurate pe probele din poliester, se obțin în testul efectuat cu  $v=0,75$  m/s. Valorile sunt mai mici cu 93 % în testul efectuat cu sarcina  $F=5$  N și cu 87% în testele efectuate cu sarcinile  $F=10$  N și  $F=15$  N.

În figura 5.9 este prezentată rata de uzură specifică determinată pe probele din compozitul **GO 0,15** și poliester. Cele mai mici valori ale ratei de uzură specifice în testele efectuate cu sarcină constantă, se obțin în testul efectuat cu viteza de alunecare  $v=0,25$  m/s (fig. 5.9a). Dacă se compară datele obținute pe probele din compozit în raport cu datele măsurate pe probele din poliester, se observă că cele mai scăzute valori ale ratei de uzură specifice se obțin în testele efectuate cu sarcina  $F=5$  N. Aceste valori sunt mai mici cu 56% și 90%, în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s, respectiv  $v=0,75$  m/s. În testele efectuate cu viteză constantă valorile cele mai mici ale ratei de uzură specifice

determinate pe probele din compozit, în raport cu datele obținute pe probele din poliester, se obțin în testul efectuat cu viteza  $v=0,75$  m/s. Aceste valori sunt cu 90%, respectiv 55% mai mici în testele efectuate cu sarcinile  $F=5$  N și  $F=10$  N.

Valorile ratei de uzură specifice determinate pe probele din compozitul **G 0,05** și poliester sunt prezentate în figura 5.10. În testele efectuate cu sarcină constantă, cele mai mici valori ale ratei de uzură specifice se obțin în testul efectuat cu sarcina  $F=10$  N (fig.5.10a). Dacă se compară valorile ratei de uzură specifice determinată pe probele din compozit cu valorile determinate pe probele poliesterului, valorile cele mai mici se găsesc în testele efectuate cu sarcina  $F=15$  N. Valorile sunt mai mici cu 67%, respectiv 83% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s. Valorile cele mai mici ale ratei de uzură specifică, în testele efectuate cu viteza de alunecare constantă, se obțin în testul efectuat cu  $v=0,25$  m/s (fig.5.10b). Dacă se compară, valorile ratei de uzură specifice obținute pentru compozit cu valorile poliesterului se observă că cele mai mici valori sunt în testul realizat cu viteza de alunecare constantă  $v=0,75$  m/s. Valorile sunt mai mici cu 61% în testul efectuat cu sarcina  $F=5$  N, cu 82%, respectiv 83% în testele efectuate cu sarcinile  $F=10$  N și  $F=15$  N.

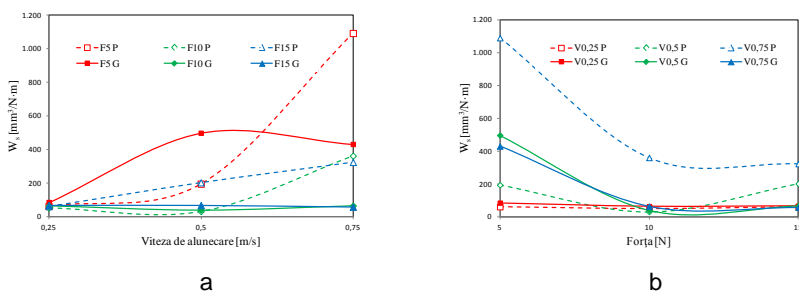


Fig. 5.10 Rata de uzură specifică în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcină pentru P, G 0,05

În figura 5.11 sunt prezentate valorile ratei de uzură specifice determinate pe probele compozitului **G 0,1** și poliester. În testele efectuate cu sarcină constantă, se observă creșterea ratei de uzură specifice cu creșterea vitezei de alunecare (fig. 5.11a). Cele mai mici valori ale ratei de uzură determinate pe probele din compozit, în raport cu datele obținute pe probele din poliester, se obțin în testele efectuate cu sarcina constantă  $F=10$  N. Valorile sunt mai mici cu 29%, respectiv 89% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,25$  m/s și  $v=0,75$  m/s. Dacă se compară valorile ratei de uzură specifice măsurate pe probele compozitului cu valorile determinate pe probele poliesterului, cele mai mici valori se obțin în testul efectuat cu viteza de alunecare constantă  $v=0,75$  m/s, (fig. 5.11b). Valorile sunt mai mici cu 44% în testul efectuat cu sarcina  $F=5$  N, cu 89%, respectiv 64% în testele efectuate cu sarcinile  $F=10$  N și  $F=15$  N.

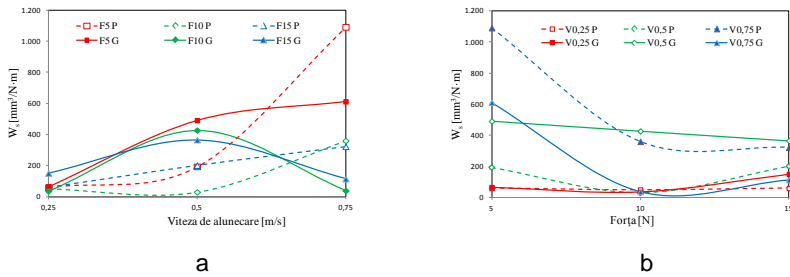


Fig. 5.11 Rata de uzură specifică în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcină pentru P, G 0,1

Probele compozitului **G 0,15**, în testele efectuate cu sarcină constantă, obțin cele mai mici valori ale ratei de uzură în testele efectuate cu viteza de alunecare  $v=0,25$  m/s, (fig. 5.12a). Cele mai mici valori ale ratei de uzură specifice obținute de probele din compozit, în comparație cu datele obținute pe probele din poliester, se obțin în testul efectuat cu sarcina constantă  $F=5$  N. Valorile sunt mai mici cu 53%, respectiv 90% în testele efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,5$  m/s și  $v=0,75$  m/s. În testele efectuate cu viteză de alunecare constantă, cele mai mici valori ale ratei de uzură specifice măsurate pe probele din compozit, în comparație cu determinările efectuate pe probele din poliester, se obțin în testul efectuat cu  $v=0,75$  m/s (fig. 5.12b) Acestea sunt mai mici cu 90%, respectiv 80% în testele efectuate cu sarcinile  $F=5$  N și  $F= 10$  N.

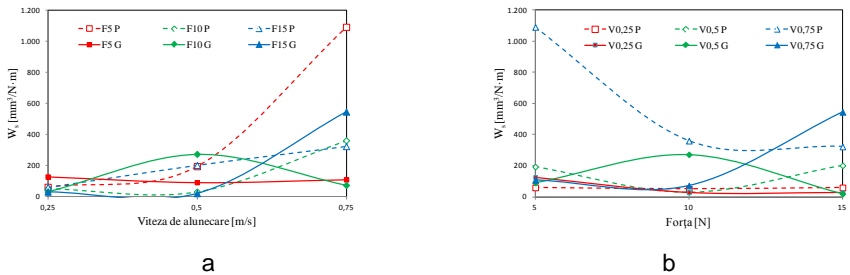


Fig. 5.12 Rata de uzură specifică în funcție de a) viteza de alunecare și b) sarcină pentru P, G 0,15

Toate compozitele au valorile ratei de uzură specifice mai mici în comparație cu poliesterul în testele efectuate cu viteza de alunecare constantă  $v=0,75$  m/s.

Compozitul care are cele mai multe valori ale ratei de uzură specifică (în 6 teste din 9), mai mici în comparație cu valorile poliesterului, este G 0,15.

Compozitele cu grafit au valori ale ratei de uzură specifice mai mici în comparație cu valoarea poliesterului, în 14 teste din 27.

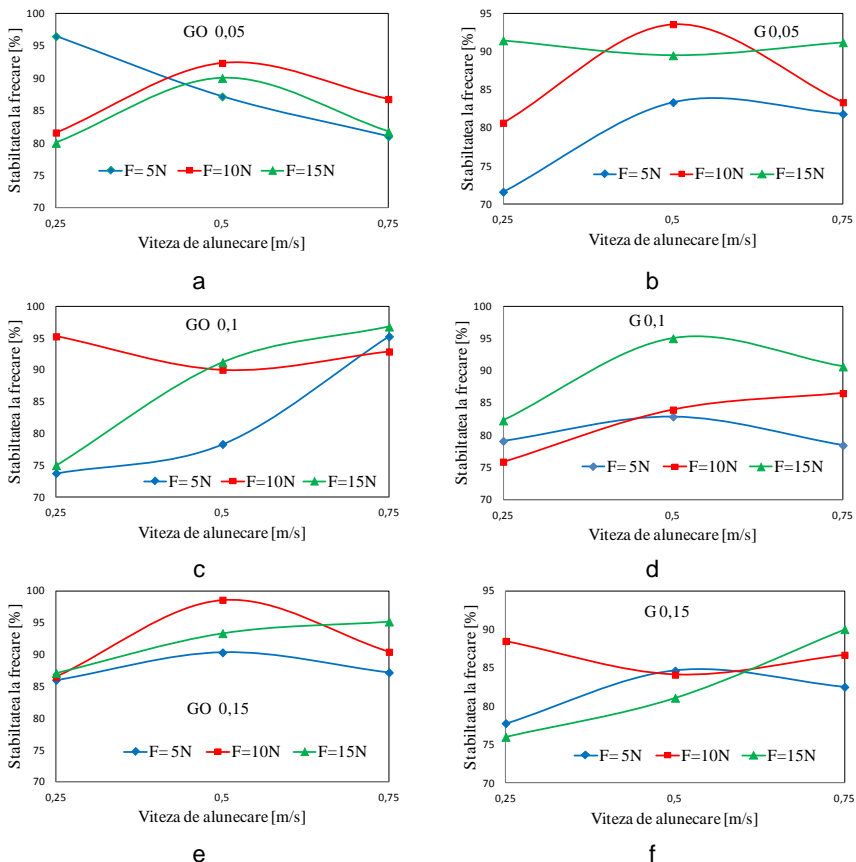
Compozitele cu grafen oxidat obțin în 10 teste din 27 efectuate, valori ale ratei de uzură specifice mai mici decât poliesterul.

## 5.4 Stabilitatea procesului de frecare

Comportamentul corpurilor supuse frecării poate fi analizat cu ajutorul unui parametru procentual, numit stabilitatea frecării. Acesta se calculează cu relația 4.6 [51]:

$$S = \frac{\mu_m}{\mu_{\max}} [\%] \quad (4.6)$$

unde: S-stabilitatea frecării,  $\mu_m$ - reprezintă valoarea medie a valorilor coeficientului de frecare din zona de stabilizare a frecării,  $\mu_{\max}$ - reprezintă valoarea maximă a valorilor coeficientului de frecare din zona de stabilizare a frecării.



5.13 Stabilitatea la frecare in funcție de viteza de alunecare pentru compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit

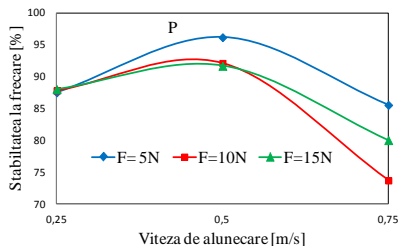


Fig. 5.14 Stabilitatea la frecare în funcție de viteza de alunecare pentru poliester

Stabilitatea procesului de frecare este reprezentată în funcție de viteza de alunecare în figurile 5.13-5.14. Cu cât valoarea parametrului este mai mare cu atât mai mult performanțele materialului sunt mai bune în timpul procesului de frecare. Dacă curba este plată, sau nu prezintă ondulații, materialul are o sesibilitate minimă față de viteza de alunecare sau sarcină. Dacă panta curbei este mare atunci performanțele materialului sunt slabe. Natura instabilă a planurilor de alunecare este influențată de interacțiunile mecano-chimice dintre aditivi și matricea polimerică, care poate varia în funcție de natura acestora și a mărimii particulelor de aditivi.

Valorile medii și maxime ale COF sunt măsurate în zona de uzură "steady state" unde regimul de uzură este stabilizat. După cum se poate observa în figurile 5.97 și 5.98 valorile indicelui de stabilitate a frecării sunt: pentru P (74-96%), GO 0,05 (80-96%), GO 0,1 (73-97%), GO 0,15 (86-99%), G 0,05 (71-94%), G 0,1 (75-95%), G 0,15 (76-90%). Cea mai bună stabilitate la frecare o prezintă GO 0,15, următoarele materiale, în ordine, fiind G 0,15, GO 0,05, G 0,1, P, G 0,05 și GO 0,1. Pentru GO 0,15 intervalul de variație a stabilității este (86-99%) panta curbei fiind minimă. Acestea ar putea fi rezultatul legăturilor chimice ce se stabilesc între inelul metalic și grafenul oxidat care conduc la formarea unui film de transfer extrem de subțire, după cum se poate observa în figura 5.102a)-c).

## 5.5 Influența durității compozitelor studiate asupra comportării la uzură

Metoda de determinare a microdurității Vickers utilizează ca penetrator o piramidă de diamant cu baza un pătrat. Deoarece diamantul are cea mai mare duritate dintre toate materialele utilizate în industrie, metoda poate fi aplicată fără limite la determinarea durității. Metoda constă în apăsarea unui penetrator cu o viteză redusă și cu o anumită forță predeterminată  $F$  pe suprafața materialului de încercat. Duritatea Vickers, simbolizată cu HV, se exprimă prin raportul dintre forța aplicată  $F$  și aria suprafeței laterale a urmei remanente produse de penetrator. Urma este considerată ca o piramidă dreaptă cu baza pătrată, cu diagonala  $d$ , având la vârf același unghi cu cel al penetratorului. Unghiul la varf al penetratorului, măsurat între două fețe opuse, este de  $136^\circ$ . Microduritatea Vickers se determină cu relația 4.7:



$$\mu HV = \frac{F}{S} = \frac{0,1891 \times F}{d^2} \quad (4.7),$$

unde:  $\mu HV$  – reprezintă microduritatea Vickers [ $N/mm^2$ ],  $F$  - valoarea forței aplicate materialului [ $N$ ],  $S$  - suprafața amprentei de pe materialul testat [ $mm^2$ ],  $d$  - diagonala amprentei [ $mm$ ];

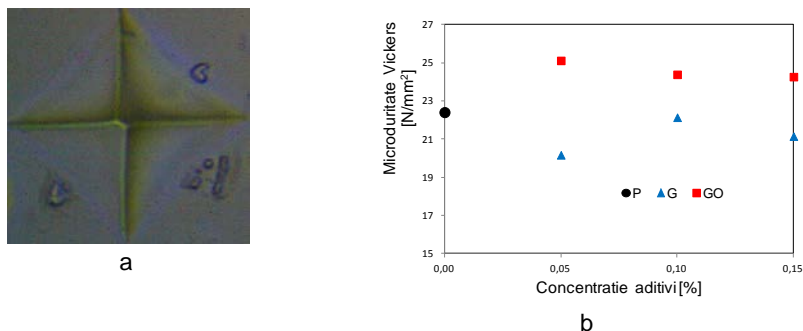


Fig. 5.15a) Amprenta penetratorului pe GO 0,15; b) microduritatea în funcție de concentrația de aditivi pentru seria I

Microduritatea Vickers se calculează ca o medie a 5 măsurători efectuate la o distanță de cel puțin 4,5d între centrele urmelor, pentru a nu fi influențat rezultatul măsurătorii prin prezența marginilor durificate în jurul urmei. Duritatea Vickers se indică cu o precizie de 0,1 HV, pentru durități sub 100 HV. Valoarea durității este urmată de simbolul determinării HV urmat de un prim indice reprezentând sarcina de încercare, exprimată în daN, și de un al doilea indice care reprezintă durata de menținere "t" a sarcinii de încercare, exprimată în secunde.

Testele au fost efectuate pe testerul PMT-3 (de la Facultatea de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați), valoarea forței aplicate penetratorului fiind 0,02 daN.

Duritatea compozitelor influențează atât rata de uzură specifică a compozitelor cât și uzura pieselor cu care este în contact compozitul.

În figura 5.15 sunt prezentate amprenta penetratorului și influența aditivilor asupra durității compozitelor formate cu poliesterul. După cum se poate observa, duritatea compozitelor cu grafen oxidat este mai mare în comparație cu duritatea compozitelor formate de grafit cu poliesterul și duritatea poliesterului. Aceste valori sunt în concordanță cu faptul că grafenul are o duritate mai mare decât grafitul. Clivajul straturilor de grafit influențează și duritatea compozitelor pe care le formează cu poliesterul. Între rata de uzură specifică și duritate este o relație invers proporțională, fapt evidentiat și de rata de uzură specifică mai mare a compozitelor cu grafen oxidat în comparație cu poliesterul și compozitele formate de poliester cu grafit.

## 5.6 Apariția și implicațiile filmului de transfer și a celui de-al treilea corp

Filmul de transfer se formează prin transferul de polimer pe metal în timpul mișcării celor două suprafețe aflate în contact. Dacă filmul de transfer este îndepărtat de pe suprafața metalului în timpul mișcării și se formează alt strat, rata de uzură crește. Dacă filmul de transfer rămâne pe suprafața metalului, corpurile aflându-se în continuare în mișcare, atunci frecarea apare între materiale similare și poate apare fenomenul de gripare. Filmul de transfer de pe metal poate cauza creșterea bruscă a forței de frecare iar rata de uzură să rămână neschimbată. Formarea filmului de transfer la interfața dintre compozit și inel a fost raportată ca urmând două mecanisme diferite de formare. Primul mecanism implică transfer de material către interfață la temperaturi mari, care se dezintegrează în particule de uzură, de marime micrometrică ce formează *al treilea corp*.

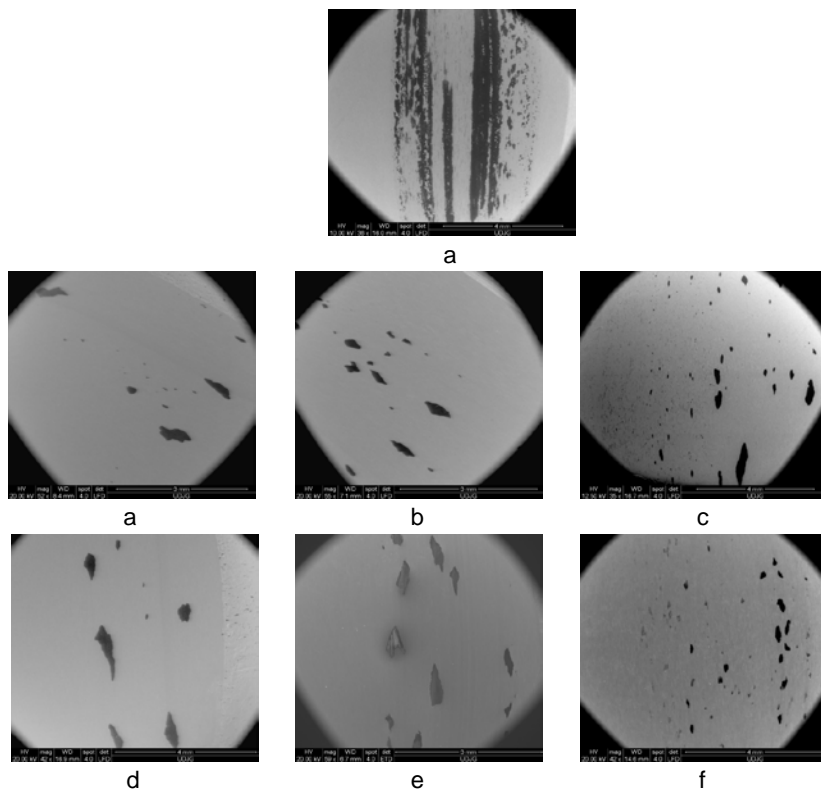


Fig. 5.16 Imagini SEM pentru filmul de transfer pentru a) poliester, mărire 36x b)GO 0,05, mărire 52; c) GO 0,1 mărire 55x; d) GO 0,15 mărire 35x; e)G 0,05 mărire 42x; f) G 0,1 mărire 59x; g) G0,15 mărire 42x ( $v = 0,75$  m/s și  $F = 15$  N)

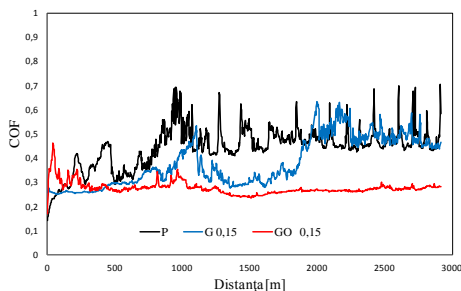
Al doilea mecanism implică formarea a două straturi, independente fiecare atât de suprafața inelului cât și de suprafața compozitului, unde natura diferită a celor două materiale pot conduce la stabilizarea frecării [51].

În figura 5.16 sunt prezentate imagini SEM în care se poate observa că filmul de transfer format pe inelul metalic este mai mare în cazul probelor din poliester, compozitele formând doar pete de contact pe inelul metalic. Aceste imagini indică faptul că aderența polimerului la inelul metalic este influențată de aditivi. Imaginile SEM trebuiesc analizate în comparație cu pierderea de masă a materialelor și a inelului metallic în testele efectuate și cu microduritatea fiecărui material în parte.

Uzura de adeziune este mult mai puternică în tribosistemul poliester-inel metalic decât în tribosistemul compozite poliesterice cu grafite sau grafen oxidat- inel metalic.

## 5.7 Fenomenul de *stick-slip*

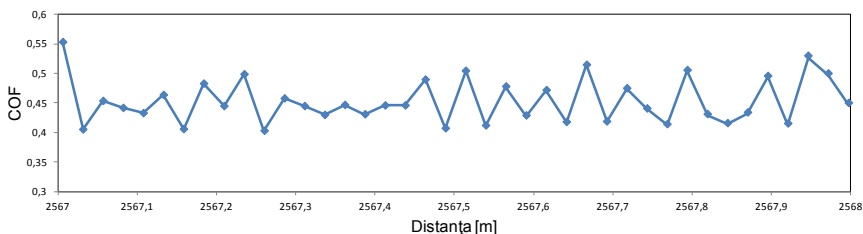
Variația periodică și sistematică a coeficientului de frecare înregistrat în testele de uzură a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafite, indică o posibilă apariție a efectului de *stick-slip* care, în mod generic, este definit ca o mișcare sacadată între două suprafețe în contact. Este cunoscut că, în lipsa mișcării relative, coeficientul de frecare static are valori mai mari decât coeficientul de frecare dinamic care caracterizează frecarea în timpul deplasării suprafețelor în contact. Validarea apariției efectului de *stick-slip*, în testele de uzură analizate, poate fi justificată de observarea atentă a evoluției coeficientului de frecare pe distanțe foarte scurte. Prin urmare, din mulțimea datelor înregistrate de tribometru în cadrul unui test desfășurat pe o distanță de 3000 m (aproximativ  $1,2 \times 10^5$  valori, figura 5.17), au fost selectate și reprezentate datele corespunzătoare unui metru de deplasare a suprafețelor în contact.



5.17 Coeficientul de frecare în funcție de distanță pentru poliester și compozitele G 0,15 și GO 0,15 ( $v=0,25$  m/s și  $F=15$  N)

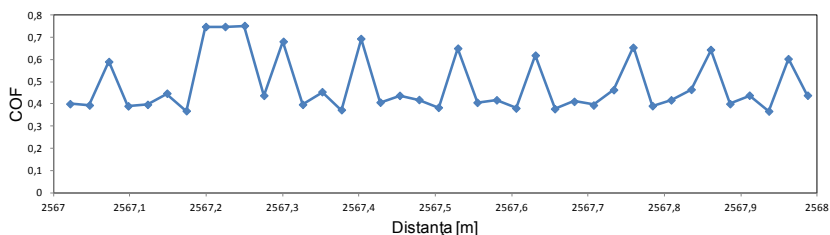
În figura 5.17 sunt prezentate diagramele testelor efectuate pe poliester și compozitele G 0,15 și GO 0,15 cu sarcina  $F=15$  N și viteza de alunecare  $v=0,25$  m/s. Intervalul de variație a coeficientului de frecare a fost 2567...2568 m.

Aplicația software a tribometrului a înregistrat valorile coeficientului de frecare cu o frecvență de 10Hz.



5.18 Variația coeficientului de frecare, în intervalul 2567...2568 m, în cazul testului pe poliester ( $v=0,25$  m/s și  $F=15$  N)

În intervalul studiat, valorile coeficientului de frecare în cazul poliesterului variază între 0,406...0,554. Se poate observa că incrementul de apariție a valorilor maxime nu este constant, fiind de ordinul de mărime  $10^{-2}$ ... $10^{-1}$  m (fig.5.18).

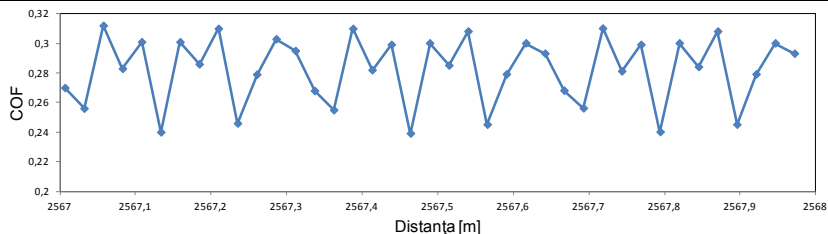


5.19 Variația coeficientului de frecare, în intervalul 2567...2568 m, în cazul testului pe G 0,15 ( $v=0,25$  m/s și  $F=15$  N)

În intervalul studiat, valorile coeficientului de frecare, în cazul compozitului G 0,15 sunt cuprinse între 0,367 și 0,751 (fig. 5.19). Incrementul de apariție a valorilor maxime este de aproximativ  $10^{-1}$  m.

Analiza comparativă a valorilor obținute pe intervale selectate, evaluează că, materialele compozite nu răspund în același mod, în privința efectului de stick-slip. O primă constatare se referă la faptul că, în cazul testării probelor cu grafen oxidat, efectul de stick-slip este atenuat. În contrast, la testarea compozitului cu grafit, G 0,1, au fost înregistrate oscilații mai mari ale coeficientului de frecare, indiferent de valoarea sarcinii. Examinarea prezenței și amplitudinii efectului de stick-slip în funcție de aditivi relevă că în cazul compozitelor poliesterice cu grafit, fenomenul de stick-slip este mai pregnant decât în cazul compozitelor poliesterice cu grafen oxidat.

În cazul compozitului GO 0,15, în intervalul studiat, valorile coeficientului de frecare, sunt cuprinse între 0,24 și 0,31 (fig. 5.20). Incrementul de apariție a valorilor maxime este de ordinul de mărime de aproximativ  $10^{-1}$  m.



### 5.20 Variația coeficientului de frecare, în intervalul 2567...2568 m, în cazul testului pe GO 0,15 ( $v=0,25$ m/s și $F=15$ N)

Testele analizate relevă ca prezența aditivilor (grafen oxidat și grafit) în probele compozite scade frecvența de apariție a oscilațiilor COF, de două ori în cazul grafitului și de trei ori în cazul grafenului oxidat. De asemenea, amplitudinea oscilațiilor coeficientului de frecare este diminuată în cazul compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și mărită semnificativ, în cazul compozitelor poliesterice cu grafit. Influența grafenului oxidat în procesul de frecare a compozitelor poliesterice se manifestă prin creșterea coeficienților de frecare. În schimb, prezența grafenului oxidat, asigură o funcționare mult mai lină a tribosistemului, eliminând aproape total fenomenul de stick-slip.

## 5.8 Evaluarea procesului de uzură prin imagini SEM

Microscopia electronică a furnizat informații despre comportamentul materialelor studiate în testul *block-on-ring*. Echipamentul folosit este QUANTA 200 (microscop electronic cu baleiaj). Aparatul se află în cadrul Facultății de Științe și Mediu, Universitatea "Dunărea de Jos" Galați.

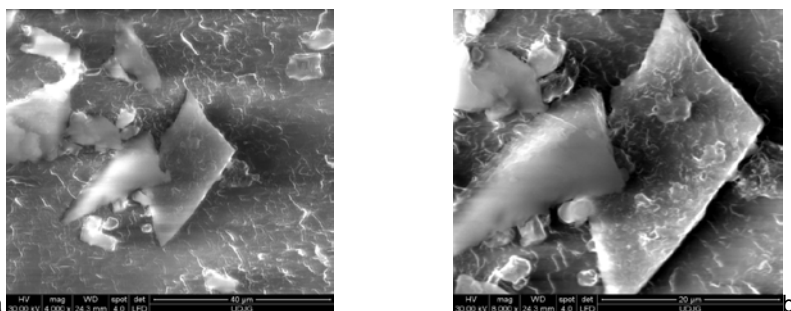


Fig. 5.21 Imagini SEM a compozitului GO 0,15 în zona de uzură: a) mărire 1000x; b) mărire 4000x; c) mărire 8000x ( $v=0,75$  m/s și  $F=15$  N)

Au fost studiate suprafețele supuse contactului dintre materiale și inelul metalic atât pe materiale cât și pe inelul metalic. Imaginile obținute pentru inelul metalic sunt prezentate în figura 5.16 și ne ajută să înțelegem tipul de uzură la care

a fost supus inelul metalic precum și formarea filmului de transfer. Uzura de adeziune este mult mai puternică în tribosistemul poliester-inel metalic decât în tribosistemul compozite poliesterice cu grafit sau grafen oxidat- inel metalic. Imaginile SEM pentru zonele de uzură au pus în evidență comportamentul grafenului oxidat și a grafitului la uzură (fig.5.21-23).

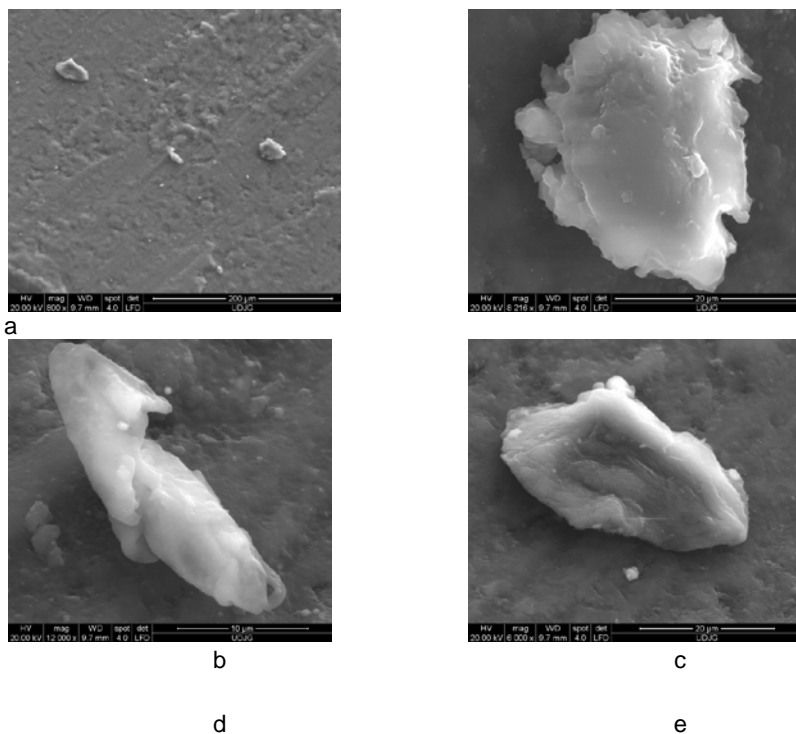


Fig. 5.22 Imagini SEM de pe suprafața de uzură pentru GO 0,15 factor de mărire, a) 800x b) 8216x; c) 12000x; d) 6000x; ( $v=0,75$  m/s și  $F=15$  N)

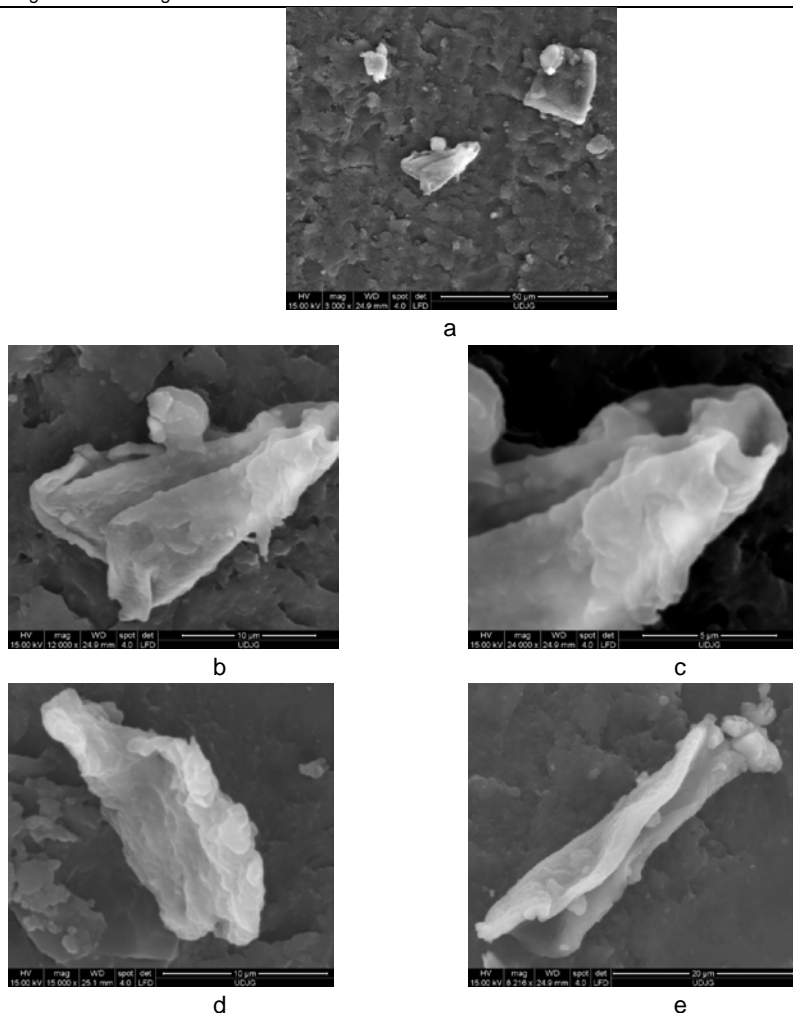


Fig. 5.23 Imagini SEM în zona de uzură pentru compozitul G 0,15; a) mărire 12000x; b) mărire 24000; c) mărire 15000x, unghi de incidență 200; d) 8216x, unghi de incidență -200; ( $v=0,75$  m/s și  $F=15$  N),

## 5.9 Concluzii

Probele din compozitele poliesterice cu grafit prezintă valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu valorile probelor din poliester, în creștere cu valoarea sarcinii constante aplicate. Astfel, în testele efectuate cu sarcina  $F=5$  N în 3 teste din 9 coeficientul de frecare este inferior poliesterului. În testele efectuate cu  $F=10$  N în 6 teste din 9 iar în testul cu  $F=15$  N în 7 teste din 9, coeficientul de frecare al probelor compozite este inferior probelor din poliester.

Probele din compozitele cu grafen oxidat au valori mai mici ale coeficientului de frecare în comparație cu valorile determinate pe probele din poliester, în scădere cu valoarea sarcinii constante aplicate. În 6 teste din 9 efectuate cu sarcina constantă  $F=5$  N, 3 teste din 9 efectuate cu sarcina constantă  $F=10$  N și în 3 teste din 9 efectuate cu sarcina constantă  $F=15$  N, valorile coeficientului de frecare au fost inferioare poliesterului.

În testele efectuate cu viteza constantă  $v=0,25$  m/s și  $v=0,5$  m/s, avem același număr de teste, 4 din 9, în care valorile coeficientului de frecare al probelor din compozite poliesterice cu grafit este inferior probelor din poliester. În testul efectuat cu viteza constantă  $v=0,75$  m/s, compozitele poliesterice cu grafit prezintă în 8 teste din 9, valori ale coeficientului de frecare inferioare poliesterului.

Probele din compozitele poliesterice cu grafen oxidat prezintă în 4 teste din 9 efectuate cu  $v=0,25$  m/s, în 3 teste din 9 efectuate cu  $v=0,5$  m/s și în 5 teste din 9 efectuate cu  $v=0,75$  m/s, valori mai mici pentru coeficientul de frecare în comparație cu probele din poliester.

Cele mai mici valori, în 7 teste din 9, ale coeficientului de frecare obținute pe probele din compozite poliesterice cu grafit în comparație cu valorile obținute de poliester le prezintă compozitele G 0,05 și G 0,15, în toate testele efectuate, indiferent de sarcină și viteză de alunecare. Dacă se compară compozitele G 0,05 și cu G 0,15, cele mai mici valori, în 6 teste din 9 efectuate, le prezintă compozitul G 0,15.

Cele mai mici valori ale coeficientului de frecare obținute pe probele din compozite poliesterice cu grafen oxidat în comparație cu valorile obținute pe probele din poliester le prezintă compozitul GO 0,01, în 6 din 9 teste.

Probele din compozitele poliesterice cu grafit prezintă cele mai multe valori ale coeficientului de frecare inferioare probelor poliesterului, în 16 teste din 27.

Probele din compozitele poliesterice cu grafen oxidat prezintă în 12 teste din 27, coeficientul de frecare inferior probelor din poliester.

Dacă se compară valorile ratei de uzură specifice a compozitelor poliesterice cu grafit cu valorile poliesterului, se observă cum creșterea sarcinii constante conduce la creșterea numărului de teste în care compozitele au valori ale ratei de uzură specifice inferioare valorilor poliesterului. Astfel, în testele efectuate cu sarcina constantă  $F=5$  N, în 4 teste din 9, compozitele poliesterice cu grafit au valori ale ratei de uzură specifice inferioare valorilor poliesterului. În testele efectuate cu sarcinile constante  $F=10$  N și  $F=15$  N, în 5 teste din 9 sunt determinate valori ale ratei de uzură specifice inferioare valorilor poliesterului.

În compozitele poliesterice cu grafen oxidat, tendința este inversă. În testele efectuate cu sarcina constantă  $F=5$  N se obțin valori ale ratei de uzură specifice inferioare poliesterului, în 4 teste din 9. Testele efectuate cu sarcinile constante  $F=10$  N și  $F=15$  N prezintă același număr de valori ale ratei de uzură specifice inferioare poliesterului, în 3 teste din 9.

Numărul de teste, efectuate pe compozitele poliesterice cu grafit în care rata de uzură specifică scade sub valorile poliesterului, crește cu valoarea vitezei de alunecare constante. Compozitele prezintă în 2, 3 respectiv 8 din 9 teste



efectuate cu vitezele de alunecare  $v=0,25$  m/s,  $v=0,5$  m/s respectiv  $v=0,75$  m/s, valori ale ratei de uzură specifice inferioare valorilor poliesterului.

Aceeași tendință se observă și în compozitele poliesterice cu grafen oxidat. Numărul testelor, sunt 1, 2 respectiv 7 din 9 teste efectuate cu fiecare din vitezele de alunecare  $v=0,25$  m/s,  $v=0,5$  m/s respectiv  $v=0,75$  m/s.

Cele mai mici valori ale ratei de uzură specifică obținute de compozitele poliesterice cu grafit în comparație cu valorile poliesterului le prezintă compozitul G 0,15, în 6 din 9 teste. Cele mai mici valori ale ratei de uzură specifică obținute de compozitele poliesterice cu grafen oxidat în comparație cu valorile poliesterului le prezintă compozitele GO 0,1 și GO 0,15 în 4 din 9 teste.

Compozitele poliesterice cu grafit prezintă cele mai multe valori inferioare ale ratei de uzură specifice în comparație cu poliesterul, în 14 teste din 27.

Compozitele poliesterice cu grafen oxidat prezintă valori inferioare în comparație cu poliesterul pentru rata de uzură specifică, în 10 teste din 27.

Se observă că pentru toate compozitele, tendința de evoluție a coeficientului de frecare și a ratei de uzură specifice este similară în testele efectuate cu viteză de alunecare sau sarcină constantă.

Stabilitatea la frecare are valori mai mari în cazul compozitelor cu grafen oxidat.

Microduritatea compozitelor poliesterice cu grafen oxidat este superioară poliesterului și compozitelor poliesterice cu grafit.

Filmul de transfer a compozitului pe inelul metalic este puternic influențat de grafenul oxidat și grafit, dimensiunile acestuia scăzând cu creșterea concentrației.

Pierderea de masă a inelului metalic este influențată foarte mult de prezența aditivilor în poliester, cea mai mare pierdere se determină în tribosistemul poliester-inel metalic.

Din toate concluziile prezentate mai sus se poate spune că cea mai bună comportare în testul *block-on-ring* o prezintă compozitele poliesterice cu grafit.

## Cap.6 Concluzii generale, contribuții originale și perspective

### 6.1 Concluzii generale

Desfășurarea activităților de cercetare teoretică și experimentală este descrisă în teza de doctorat și permite sintetizarea rezultatelor științifice, după cum urmează:

1. Aditivarea cu grafen oxidat a poliesterului conduce la creșterea valorilor tensiunii de rupere la încovoiere în comparație cu valorile obținute prin aditivarea cu grafit, pentru concentrații mici, de până în 0,04%. Peste aceste concentrații, aditivarea cu grafit determină valori mai mari pentru tensiunea de rupere la încovoiere.
2. Creșterea valorilor modulului de elasticitate se manifestă și în cazul aditivării poliesterului cu grafen oxidat până la 0,04%, compozitele poliesterice cu grafen oxidat prezentând valori mai mari pentru modulul de elasticitate în comparație cu compozitele poliesterice cu grafit.
3. Valorile cele mai mari ale temperaturii de tranziție sticloasă se obțin în compozitele GO 0,04 și GO 0,06.
4. Căldura specifică, până la temperaturi situate în apropierea temperaturii de tranziție sticloasă, are valorile cele mai mari pentru compozitele GO 0,06, GO 0,08 și GO 0,1.
5. Valorile coeficientului termic de dilatare liniară, măsurate pe intervalele de temperatură 30-50<sup>0</sup>C și 70-200<sup>0</sup>C, scad, cu creșterea concentrației de grafen oxidat sau grafit. Cea mai mică valoare a coeficientului termic de dilatare liniară, determinată atât în procesul de încălzire cât și în procesul de răcire, se obține în cazul GO 0,1.
6. Toate compozitele poliesterice cu grafen oxidat sau grafit au modulul de pierdere mai mare în comparație cu valorile obținute pentru poliester, pentru temperaturi situate sub 85<sup>0</sup>C, domeniu care corespunde sfârșitului intervalului de tranziție sticloasă în majoritatea compozitelor.
7. Valorile factorului de amortizare sunt mai mari la compozitele poliesterice cu grafen oxidat și grafit în comparație cu valoarea factorului de amortizare al poliesterului, pentru temperaturi situate sub 85<sup>0</sup>C. Acest fapt se traduce prin procentul mai mare de energie pierdută sub formă de frecare internă.

8. Grafenul oxidat și grafitul nu influențează semnificativ descompunerea termică a compozitelor pe care le formează cu poliesterul.

9. Comportarea la uzură a compozitelor poliesterice a fost studiată pe două serii de probe diferite prin incrementul de variație a conținutului, rezultând un număr de 27 teste, respectiv 45 teste desfășurate în total. Datorită variabilității condițiilor de elaborare a probelor și de efectuare a testelor de uzură, rezultatele obținute nu au permis o ierarhizare coerentă a compozitelor, funcție de parametrii de testare și conținut. Analizând însă global valorile coeficientului de frecare, a fost posibilă identificarea mulțimilor de date care evidențiază superioritatea compozitelor cu grafen oxidat și grafit, față de materialul poliesteric neaditivat. Prin urmare, la seria I de materiale, în testele de viteză, în cazul probelor compozite cu grafit/grafen oxidat, au fost înregistrate 16/27, respectiv 12/27, rezultate cu valori ale coeficientului de frecare situate sub valorile obținute pe probele martor (poliester neaditivat). În privința seriei a II-a, valorile reținute au fost 36/45, respectiv 30/45, în aceleași condiții.

10. Rata de uzură specifică a fost supusă aceleiași examinări, în urma căreia s-a observat că, în testele de forță, la seria I de materiale, în cazul probelor compozite cu grafit/grafen oxidat, au fost înregistrate 14/27, respectiv 10/27, rezultate cu valori ale ratei de uzură specifice situate sub valorile obținute pe probele din poliester neaditivat. Cât privește, seria a II-a de materiale, valorile relevante au fost în număr de 34/45, respectiv 24/45, în aceleași condiții de testare.

11. Concluzia primă este că în ansamblu, sub 50% din probele compozite au o comportare la uzură superioară probelor poliesterice neaditate. Concluzia secundă este că, în general, compozitele poliesterice cu grafit se comportă mai bine la uzură decât compozitele cu grafen oxidat. Aceste observații de natură statistică nu intră în contradicție cu situațiile în care anumite probe din compozitele cu grafen oxidat manifestă cea mai bună rezistență față de procesul de uzură.

12. Concentrația maximă de 0,04 %, este concentrația până la care grafenul oxidat micșorează coeficientul de frecare și rata de uzură sub valorile poliesterului și ale compozitelor poliesterice cu grafit în majoritatea testelor.

13. Influența aditivilor asupra filmului de transfer și a pierderii de masă crește cu creșterea concentrației de aditivi.

14. Duritatea compozitelor din seria a II-a este inferioară durității compozitelor din prima serie de compozite.

## **6.2 Contribuții personale**

1. Elaborarea și aplicarea metodei de obținere a grafenului oxidat în cadrul Laboratorului de Chimie Anorganică al Facultății de Științe și Mediu, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

## Concluzii generale, contribuții originale și perspective

2. Elaborarea și obținerea compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit în cadrul Laboratorului de Chimie Anorganică.
3. Elaborarea programului de testare mecanică, termică și tribologică a compozitelor studiate.
4. Modelarea matematică a modului de stocare, a modului de pierdere și a factorului de amortizare pe baza legii lui Einstein.
5. Studiul comparativ al temperaturii de tranziție sticloasă prin trei metode, analiza termomecanică, calorimetrie diferențială de baleiaj și analiză mecanică dinamică.
6. Identificarea corelațiilor dintre coeficientul de frecare, rata de uzură specifică și microduritate.
7. Crearea unei baze de date privind comportarea tribologică, mecanică și termică a compozitelor studiate.

### 6.3 Direcții ulterioare de cercetare

Datorită potențialului semnificativ de utilizare a compozitelor poliesterice cu grafen oxidat și grafit, se conturează câteva direcții de extindere a cercetărilor:

1. Aprofundarea cercetărilor prin diversificarea condițiilor de efectuare a testelor (viteză de încălzire, distanța de alunecare, sarcini și viteze crescute în comparație cu cele utilizate în testele efectuate).
2. Extinderea cercetărilor și asupra altor polimeri termorigizi.
3. Elaborarea și testarea unor compozite poliesterice cu conținut ridicat de grafen.
4. Realizarea unor modele cu elemente finite pentru evaluarea comportamentului stratului superficial al compozitelor. Analiza FEM a contactului dintre proba compozită și contrapiesa.

## Listă lucrări publicate și prezentate

- 1. Marian Bastiurea**, Magdalena Silvia Rodeanu (Bastiurea), Dumitru Dima, Monica Murarescu, Gabriel Andrei. Thermal and mechanical properties of polyester composites with graphene oxide and graphite. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 10, No. 2, April - June 2015, p. 521 – 533. (revistă cotate ISI, factor de impact 2014: 0,945)* ISSN 1842 – 3582
- 2. Marian Bastiurea**, Magdalena Silvia Rodeanu, Dumitru Dima, Gabriel Andrei, Alina Cantaragiu. Correlation between graphite/graphene content and thermal properties of polyester composites. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures , Vol.10, No.4, Oct-Dec 2015, p.1109-1118. (revistă cotate ISI, factor de impact 2014: 0,945)* ISSN 1842 – 3582
- 3. Marian Bastiurea**, Magdalena Silvia Rodeanu, Dima Dumitru, Monica Murarescu, Gabriel Andrei. Evaluation of Mechanical Properties of Polyester Composite with Graphene and Graphite through Three-Point Bending Test. *Applied Mechanics and Materials Vol. 659 (2014) pp 22-27*. Ed. Trans Tech Publications, Elveția. ISSN: 1662-7482
- 4. Marian Bastiurea**, M.S. Bastiurea, G. Andrei, D. Dima, M. Murarescu, M. Ripa, A. Circiumaru. Determination of Specific Heat of Polyester Composite with Graphene and Graphite by Differential Scanning Calorimetry. *Tribology in Industry Vol. 36, No. 4 (201 4) 419-427*. ISSN 2217-7965.
- 5. Marian BASTIUREA**, Magdalena Silvia RODEANU, Dumitru DIMA, Gabriel ANDREI - Emphasizing Physical Aspects and Applications of Graphenes, *The Annals of "Dunărea de os" University of Galați, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, N° 2, 2013*, ISSN 1453-083x, p 59-63 (revistă indexată BDI)
- 6. Marian Bastiurea**, Bastiurea Magdalena Silvia, Dumitru Dima, Monica Murarescu, Gabriel Andrei. Thermal properties of polyester/graphene oxide and polyester/graphite determined by TMA. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications, Barcelona, Spain – July 15-17, 2015*
- 7. Marian Bastiurea**, Magdalena Silvia Rodeanu, Gabriel Andrei, Dumitru Dima. Properties of graphene reinforced polymer composites. A brief review. *First International Conference Danube - Black Sea 3E - Energy, Environment & Efficiency IWEEE 2013* (Poster și abstract publicat), 18<sup>th</sup>-21<sup>th</sup> Sep. 2013, Galați, Romania

**8. Marian Bastiurea**, Magdalena Silvia Rodeanu (Bastiurea), Dumitru Dima, Monica Murarescu, Gabriel Andrei. Properties of graphene/ graphite reinforced polymer composites. *A brief review. Scientific Conference of Doctoral Scools from UDJ Galați, Second Edition, CSSD-UDJG2014*, “Dunărea de Jos” University of Galați, 15-16 of May 2014 (prezentare poster, abstract publicat).

**9. Marian Bastiurea**, Bastiurea Magdalena Silvia, Dumitru Dima, Monica Murarescu, Gabriel Andrei. Determination of glass transition temperature for polyester/graphene oxide and polyester/graphite composite by TMA and DSC. *Scientific Conference of Doctoral Scools from UDJ Galați, Third Edition, CSSD-UDJG2014*, “Dunărea de Jos” University of Galați, 4-5 of June 2015 (prezentare poster,).

**10. Trufasu Dan-Catalin**, Besnea Aida Maria, Andrei Gabriel, **Bastiurea Marian**, Cotet Adrian. Constitutive Parameters of Mechanical Behaviour Lawfor Poly (EtherEther-Ketone) Based Composites with Carbon Nanotubes and Carbon Fibres. *Applied Mechanics and Materials Vol. 659 (2014) pp 118-123*. Ed. Trans Tech Publications, Elveția. ISSN: 1662-7482

**11. Magdalena Silvia Rodeanu**, **Marian Baștiurea**, Gabriel Andrei, Dumitru Dima - Properties and Applications of Nanocellulose Polymer Composites. A Short Review. *The Annals of “Dunărea de os” University of Galați, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, N° 2, 2013*, ISSN 1453-083x, p 49-53 (revistă indexată BDI)

**12. Bastiurea Magdalena Silvia**, **Bastiurea Marian**, Dima Dumitru, Monica Murarescu, Andrei Gabriel. Mechanical Properties of Polyester/Nanocellulose and Polyester/Microcellulose Determined By Three Point Bending Test. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications, Barcelona, Spain – July 15-17, 2015*

**13. Bastiurea Magdalena Silvia**, **Bastiurea Marian**, Dima Dumitru, Monica Murarescu, Andrei Gabriel. Dynamic mechanical properties for polyester /microcellulose and polyester /nanocellulose. *Proceedings of IEEE NANO 2015 -15<sup>th</sup> International Conference on Nanotechnology. 27-30 July, Rome, Italy, 2015*.

**14. Magdalena Silvia Rodeanu**, **Marian Baștiurea**, Gabriel Andrei, Dumitru Dima - Overview on Polymer Nanocomposites Enhanced with Nanocellulose. *First International Conference Danube - Black Sea 3E - Energy, Environment & Efficiency IWEEE 2013* (Poster și abstract publicat), 18<sup>th</sup>-21<sup>th</sup> Sep. 2013, Galați, Romania

**15. Magdalena Silvia Rodeanu**, **Marian Baștiurea**, Gabriel Andrei, Dumitru Dima. Evaluation of Mechanical Behavior of Epoxy Resin Composite with Nanocellulose through Three-point Bending Test. *Scientific Conference of Doctoral Scools from*

---

*UDJ Galați, Second Edition, CSSD-UDJG2014, "Dunărea de Jos" University of Galați, 15-16 of May 2014 (prezentare poster, abstract publicat).*

**16.** Bastiurea Magdalena Silvia, **Bastiurea Marian**, Dima Dumitru, Monica Murarescu, Andrei Gabriel. Influence of micro / nanocellulose content on thermal properties of polyester Composites *Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați, Third Edition, CSSD-UDJG 2015, "Dunărea de Jos" University of Galați, 4-5 of June 2015 (prezentare poster,).*

## Bibilografie

- [1] F.A. Nordic, *Polyester and synthetics*, (n.d.).  
<http://nordicfashionassociation.com/content/polyester-and-synthetics>  
(accessed September 16, 2015).
- [2] T. World, *A Polyester Saga Geography And All*, (n.d.).  
[http://www.textileworld.com/Issues/2004/September/Fiber\\_World/A\\_Polyester\\_Saga\\_Geography\\_And\\_All](http://www.textileworld.com/Issues/2004/September/Fiber_World/A_Polyester_Saga_Geography_And_All) (accessed September 16, 2015).
- [3] D.L. Birkimer, R. Lindemann, *Dynamic Tensile Strength of Concrete Materials*, Journal Proceedings. Volume 68 (1971) Pages 47–49.  
<https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&i=11293> (accessed September 18, 2015).
- [4] P. Mani, A.K. Gupta, S. Krishnamoorthy, *Comparative study of epoxy and polyester resin-based polymer concretes*, International Journal of Adhesion and Adhesives. Volume 7 (1987) Pages 157–163. doi:10.1016/0143-7496(87)90071-6.
- [5] A.J.M. Ferreira, C. Tavares, C. Ribeiro, *Flexural Properties of Polyester Resin Concretes*, Journal of Polymer Engineering. Volume 20 (2000). doi:10.1515/POLYENG.2000.20.6.459.
- [6] D.N. O'Connor, M.S. Saiidi, *POLYESTER CONCRETE FOR BRIDGE DECK OVERLAYS*, Concrete International. Volume 15 (n.d.).  
<http://trid.trb.org/view.aspx?id=384580> (accessed September 18, 2015).
- [7] K.S. Rebeiz, A.P. Craft, *Plastic waste management in construction: technological and institutional issues*, Resources, Conservation and Recycling. Volume 15 (1995) Pages 245–257. doi:10.1016/0921-3449(95)00034-8.
- [8] K.S. Rebeiz, S.P. Serhal, D.W. Fowler, *Shear Strength of Reinforced Polyester Concrete Using Recycled PET*, Journal of Structural Engineering. Volume 121 (1995) Pages 1370–1375. doi:10.1061/(ASCE)0733-9445(1995)121:9(1370).
- [9] K.S. Rebeiz, *Strength and durability properties of polyester concrete using pet and fly ash wastes*, Advanced Performance Materials. Volume 3 (1996) Pages 205–214. doi:10.1007/BF00136746.
- [10] T. Nakagawa, M. Goto, *Recycling thermosetting polyester resin into functional polymer using subcritical water*, Polymer Degradation and



- Stability. Volume 115 (2015) Pages 16–23.  
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.005.
- [11] a K. Geim, K.S. Novoselov, *The rise of graphene.*, Nature Materials. Volume 6 (2007) Pages 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- [12] R. Faccio, P.A. Denis, H. Pardo, C. Goyenola, A.W. Mombrú, *Mechanical properties of graphene nanoribbons.*, Journal of Physics. Condensed Matter : An Institute of Physics Journal. Volume 21 (2009) Pages 285304. doi:10.1088/0953-8984/21/28/285304.
- [13] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.*, Science (New York, N.Y.). Volume 321 (2008) Pages 385–388.
- [14] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al., *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008*, Nano Lett. Volume 8 (2008) Pages 902–907.
- [15] L.-Y. Lin, D.-E. Kim, W.-K. Kim, S.-C. Jun, *Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy*, Surface and Coatings Technology. Volume 205 (2011) Pages 4864–4869. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.04.092.
- [16] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, *Graphene based materials: Past, present and future*, Progress in Materials Science. Volume 56 (2011) Pages 1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [17] T.. Bindu Sharmila, N. Ajalesh B, A. Beena T, B. P M Sabura, E.T. Thachil, *Microwave exfoliated reduced graphene oxide epoxy nanocomposites for high performance applications*, Polymer. Volume 55 (2014) Pages 3614–3627. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.032.
- [18] Y.-J. Wan, L.-X. Gong, L.-C. Tang, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, *Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. Volume 64 (2014) Pages 79–89. doi:10.1016/j.compositesa.2014.04.023.
- [19] M. Tian, L. Qu, X. Zhang, K. Zhang, S. Zhu, X. Guo, et al., *Enhanced mechanical and thermal properties of regenerated cellulose/graphene composite fibers*, Carbohydrate Polymers. Volume 111 (2014) Pages 456–462. doi:10.1016/j.carbpol.2014.05.016.
- [20] S. Kim, I. Do, L.T. Drzal, *Thermal stability and dynamic mechanical behavior of exfoliated graphite nanoplatelets-LLDPE nanocomposites*, Polymer Composites. Volume 31 (2010) Pages 755–761.

- [21] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 2001.  
[https://books.google.ro/books/about/Introduction\\_to\\_Thermal\\_Analysis.html?id=pIDCYVQBvQ4C&pgis=1](https://books.google.ro/books/about/Introduction_to_Thermal_Analysis.html?id=pIDCYVQBvQ4C&pgis=1) (accessed August 31, 2015).
- [22] D. Foix, M. Erber, B. Voit, A. Lederer, X. Ramis, A. Mantecón, et al., *New hyperbranched polyester modified DGEBA thermosets with improved chemical reworkability*, *Polymer Degradation and Stability*. Volume 95 (2010) Pages 445–452. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.011.
- [23] Y.F. Huang, P.F. Wu, M.Q. Zhang, W.H. Ruan, E.P. Giannelis, *Boron cross-linked graphene oxide/polyvinyl alcohol nanocomposite gel electrolyte for flexible solid-state electric double layer capacitor with high performance*, *Electrochimica Acta*. Volume 132 (2014) Pages 103–111.  
doi:10.1016/j.electacta.2014.03.151.
- [24] A. Gharbi, R.B. Hassen, S. Boufi, *Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment*, *Industrial Crops and Products*. Volume 62 (2014) Pages 491–498.  
doi:10.1016/j.indcrop.2014.09.012.
- [25] J. Zhou, Z. Yao, W. Zhen, D. Wei, S. Li, *Dielectric and thermal performances of the graphene/bismaleimide/2,2'-diallylbisphenol A composite*, *Materials Letters*. Volume 124 (2014) Pages 155–157.  
doi:10.1016/j.matlet.2014.03.074.
- [26] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites*, *Polymer Testing*. Volume 31 (2012) Pages 31–38. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.09.007.
- [27] J. Wang, H. Jia, Y. Tang, D. Ji, Y. Sun, X. Gong, et al., *Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide*, *Journal of Materials Science*. Volume 48 (2013) Pages 1571–1577.  
doi:10.1007/s10853-012-6913-1.
- [28] L. Chen, S. Chai, K. Liu, N. Ning, J. Gao, Q. Liu, et al., *Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface*, *ACS Applied Materials and Interfaces*. Volume 4 (2012) Pages 4398–4404. doi:10.1021/am3010576.
- [29] C.F. Matos, F. Galembeck, A.J.G. Zarbin, *Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide*, *Carbon*. Volume 78 (2014) Pages 469–479.  
doi:10.1016/j.carbon.2014.07.028.

- [30] I. Giannakopoulos, a. C. Taylor, *A modelling study of the visco-elastic behaviour of polyester-based coil coatings*, Progress in Organic Coatings. Volume 76 (2013) Pages 1556–1566. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.06.010.
- [31] D.E. Mouzakis, H. Zoga, C. Galiotis, *Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs)*, Composites Part B: Engineering. Volume 39 (2008) Pages 467–475. doi:10.1016/j.compositesb.2006.10.004.
- [32] R. Mafi, S.M. Mirabedini, M.M. Attar, S. Moradian, *Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)*, Progress in Organic Coatings. Volume 54 (2005) Pages 164–169. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.06.006.
- [33] M. Idicula, S.K. Malhotra, K. Joseph, S. Thomas, *Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites*, Composites Science and Technology. Volume 65 (2005) Pages 1077–1087. doi:10.1016/j.compscitech.2004.10.023.
- [34] V.S. Sreenivasan, N. Rajini, a. Alavudeen, V. Arumugaprabu, *Dynamic mechanical and thermo-gravimetric analysis of Sansevieria cylindrica/polyester composite: Effect of fiber length, fiber loading and chemical treatment*, Composites Part B: Engineering. Volume 69 (2015) Pages 76–86. doi:10.1016/j.compositesb.2014.09.025.
- [35] M. Barletta, D. Bellisario, *Manufacture and characterization of free-standing epoxy-polyester films*, Progress in Organic Coatings. Volume 70 (2011) Pages 259–272. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.09.029.
- [36] I. Baran, R. Akkerman, J.H. Hattel, *Material characterization of a polyester resin system for the pultrusion process*, Composites Part B: Engineering. Volume 64 (2014) Pages 194–201. doi:10.1016/j.compositesb.2014.04.030.
- [37] J. Fidalgo, A.M. Mendes, F.D. Magalhães, *Physicomechanical characterization of monodisperse multivesiculated polyester particles*, European Polymer Journal. Volume 58 (2014) Pages 173–179. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.06.025.
- [38] A.K. Mishra, K.K. Jena, K.V.S.N. Raju, *Synthesis and characterization of hyperbranched polyester-urethane-urea/K10-clay hybrid coatings*, Progress in Organic Coatings. Volume 64 (2009) Pages 47–56. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.07.012.
- [39] M. Aurilia, L. Sorrentino, S. Iannace, *Modelling physical properties of highly crystallized polyester reinforced with multiwalled carbon nanotubes*,

- European Polymer Journal. Volume 48 (2012) Pages 26–40.  
doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.10.011.
- [40] H. Gu, *Dynamic mechanical analysis of the seawater treated glass/polyester composites*, Materials and Design. Volume 30 (2009) Pages 2774–2777. doi:10.1016/j.matdes.2008.09.029.
- [41] J.-Z. Liang, *Predictions of Storage Modulus of Glass Bead-Filled Low-Density-Polyethylene Composites*, Materials Sciences and Applications. Volume 01 (2010) Pages 343–349. doi:10.4236/msa.2010.16050.
- [42] E. Guth, *Theory of filler reinforcement*, Journal of Applied Physics. Volume 16 (1945) Pages 20–25. doi:10.1063/1.1707495.
- [43] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*, in: Therm. Anal. Plast. Pract., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG  
Read More: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/9783446434141.006>, 2004: pp. 236–299.  
<http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/9783446434141.006>  
(accessed September 11, 2015).
- [44] A.B. Cherian, L.A. Varghese, E.T. Thachil, *Epoxy-modified, unsaturated polyester hybrid networks*, European Polymer Journal. Volume 43 (2007) Pages 1460–1469. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.12.041.
- [45] P.G. Laye, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002. doi:10.1039/9781847551764.
- [46] M. Földvári, *Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, 2011. doi:10.1556/CEuGeol.56.2013.4.6.
- [47] P.J. Haines, T.J. Lever, *Approaches to teaching thermal analysis*, Thermochimica Acta. Volume 332 (1999) Pages 221–225.  
doi:10.1016/S0040-6031(99)00077-5.
- [48] P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995. doi:10.1007/978-94-011-1324-3.
- [49] J.M. Ferreira, O. a Z. Errajhi, M.O.W. Richardson, *Thermogravimetric analysis of aluminised E-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites*, Polymer Testing. Volume 25 (2006) Pages 1091–1094.  
doi:10.1016/j.polymertesting.2006.07.012.
- [50] *G137 -Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using*, Wear. Volume 05 (2010) Pages 1–11. doi:10.1520/G0077-05R10.2.

- [51] D. Kolluri, A.K. Ghosh, J. Bijwe, *Analysis of load-speed sensitivity of friction composites based on various synthetic graphites*, *Wear*. Volume 266 (2009) Pages 266–274. doi:10.1016/j.wear.2008.06.023.