

II 39.889

Universitatea „Dunărea de Jos” Galați



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Coordonator:
Prof. Dr. Ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN

Doctorand:
Vasile BRIA

U 39.889



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII,
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI
SOCIALE
AMPC/RO/09/0



Fondul Social European
POSDRU
2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI,
CERCETĂRII,
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OPROGOLU



UNIVERSITAS
GALATIENSIS

Universitatea „Dunărea de Jos” Galați

Contribuții la Studiul Proprietăților Mecanice ale Materialelor Compozite Armăte cu Țesături și Matrice Epoxidică Aditivată cu Amidon



266.746



Coordonator:
Prof. Dr. Ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN

Doctorand:
Vasile BRIA

Galați
2012

Observație:

În rezumatul de față numerotarea capitolelor, tabelelor și a figurilor s-a păstrat conform tezei.

CUPRINS

Cuprinsul tezei de doctorat.....	7
1. Introducere	9
2. Compozite: Orientări, Tendințe și Propuneri Actuale	11
2.1. Definiții.....	11
2.2. Clasificare.....	11
2.3. Matrici polimerice.....	12
2.4. Interfața.....	12
2.6. Compozite aditivate	13
2.7. Compozite armate.....	14
2.7.1. Compozite armate cu țesături.....	14
2.7.2. Compozite laminate.....	15
2.8. Lamina.....	15
2.8.2. Constante elastice ale laminei unidirecționale.....	16
2.8.3. Lamina cu armătură din țesătură.....	16
2.9. Proprietăți mecanice ale compozitelor	17
2.14. Testarea materialelor compozite.....	18
2.14.1. Încercarea la tracțiune.....	18
2.14.2. Încercarea la compresiune.....	19
2.14.3. Încercarea la încovoiere.....	20
2.14.4. Alte tipuri de teste.....	20
2.15. Concluzii	20
3. Obiectivele studiului	22
4. Metode experimentale.....	25
4.1. Căldura specifică.....	25
4.2. Coeficientul de dilatare termică.....	25
4.3. Coeficientul conductivității termice.....	25
4.4. Constantele elastice la tracțiune și încovoiere.....	26
4.5. Proprietățile tribologice ale materialelor.....	27
4.6. Proprietățile electromagnetice ale materialelor.....	28
5. Matrice epoxidice aditivate	30
5.1. Preliminarii.....	30
5.2. Materialele utilizate	30
5.3. Formarea compozitelor aditivate	31
5.4. Influența dispersiei inițiale asupra proprietăților compozitelor	32
5.4.1. Analiza termică a materialelor aditivate.....	33
5.4.2. Analiza SEM a materialelor aditivate.....	35
5.4.3. Analiza SEM - EDAX a materialelor aditivate	36
5.4.5. Proprietăți mecanice ale compozitelor aditivate	40
5.4.5. Analiza tribologică a materialelor aditivate	42
5.4.6. Analiza proprietăților electromagnetice ale materialelor aditivate.....	43
5.5. Matrici epoxidice aditivate cu amidon	45
5.5.1. Formarea matricilor epoxidice aditivate cu amidon	46

5.5.2. Proprietăți termice ale matricilor epoxidice aditivate cu amidon	46
5.5.3. Analiza calitativă a acțiunii agenților chimici asupra matricilor aditivate cu amidon ..	48
5.5.4. Proprietăți mecanice ale matricilor aditivate cu amidon	49
5.5.5. Analiza tribologică a materialelor aditivate cu amidon.....	51
5.5.6. Proprietăți electromagnetice ale materialelor aditivate cu amidon.....	51
5.6. Rășină epoxidică aditivată – concluzii	52
6. Compozite armate cu țesături și matrice epoxidică aditivată cu amidon.....	54
6.1. Preliminarii	54
6.3. Lamine.....	55
6.3.1. Proprietăți electromagnetice ale laminelor.....	55
6.3.2. Proprietăți termice ale laminelor.....	57
6.3.3. Proprietăți mecanice ale laminelor	59
6.4. Materiale armate cu mai multe straturi de țesături, pseudo-laminate	61
6.4.1. Proprietăți termice ale pseudo-laminatelor	63
6.4.2. Proprietăți electromagnetice ale pseudo-laminatelor	65
6.4.3. Proprietăți mecanice ale pseudo-laminatelor	67
7. Concluzii finale. Contribuții personale. Studii viitoare	73
7.1. Concluzii finale	73
7.2. Contribuții personale	75
7.3. Studii viitoare	75
Bibliografie.....	77

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. Introducere	6
2. Compozite: Orientări, Tendințe și Propuneri Actuale	10
2.1. Definiții	10
2.2. Clasificare	11
2.3. Matrice polimerice.....	12
2.4. Interfața	13
2.5. Formarea compozitelor	14
2.6. Compozite aditivite.....	15
2.7. Compozite armate.....	21
2.7.1. Compozite armate cu țesături	21
2.7.2. Compozite laminate.....	22
2.8. Lamina.....	22
2.8.1. Grosimea laminei.....	23
2.8.2. Constante elastice ale laminei unidirecționale.....	23
2.8.3. Lamina cu armătură din țesătură	25
2.8.4. Ruperea laminelor	26
2.9. Proprietăți mecanice ale compozitelor	27
2.9.1. Relația efort-deformare pentru un strat în laminat	28
2.9.2. Forțe și momente	29
2.9.3. Rezistența laminatului.....	30
2.10. Lamine ortotropice. Transformările rigidităților și complianțelor	34
2.11. Proprietăți mecanice ale laminatelor	35
2.12. Ruperea compozitelor laminate.....	36
2.12.1. Evaluarea laminatelor multidirecționale în ipoteza ruperii primului strat	37
2.12.2. Ruperea progresivă și ruperea finală.....	38
2.13. Eforturile interlaminare și rezistența laminatelor multidirecționale. Efecte de margine ..	39
2.13.1. Tenacitate la fracturare interlaminară	40
2.13.2. Eforturi interlaminare.....	40
2.14. Testarea materialelor compozite.....	41
2.14.1. Încercarea la tracțiune	42
2.14.2. Încercarea la compresiune	43
2.14.3. Încercarea la încovoiere	43
2.14.4. Alte tipuri de teste	44
2.15. Concluzii.....	44
3. Obiectivele studiului	46
4. Metode experimentale	49
4.1. Căldura specifică	49
4.2. Coeficientul de dilatare termică.....	50
4.3. Coeficientul conductivității termice	51
4.4. Constantele elastice la tracțiune și încovoiere	52
4.5. Proprietățile tribologice ale materialelor.....	55
4.6. Proprietățile electromagnetice ale materialelor	56
5. Matrici epoxidice aditivite	59

5.1. Preliminarii.....	59
5.2. Materialele utilizate	59
5.3. Formarea compozitelor aditivate.....	63
5.4. Influența dispersiei inițiale asupra proprietăților compozitelor.....	65
5.4.1. Analiza termică a materialelor aditivate	67
5.4.2. Analiza SEM a materialelor aditivate	69
5.4.3. Analiza SEM - EDAX a materialelor aditivate	72
5.4.5. Proprietăți mecanice ale compozitelor aditivate.....	83
5.4.5. Analiza tribologică a materialelor aditivate	85
5.4.6. Analiza proprietăților electromagnetice ale materialelor aditivate.....	88
5.5. Matrice epoxidice aditivate cu amidon	91
5.5.1. Formarea matricelor epoxidice aditivate cu amidon.....	92
5.5.2. Proprietăți termice ale matricelor epoxidice aditivate cu amidon	93
5.5.3. Analiza calitativă a acțiunii agenților chimici asupra matricelor aditivate cu amidon ..	96
5.5.4. Proprietăți mecanice ale matricelor aditivate cu amidon.....	98
5.5.5. Analiza tribologică a materialelor aditivate cu amidon	100
5.5.6. Proprietăți electromagnetice ale materialelor aditivate cu amidon	102
5.6. Rășină epoxidică aditivată – concluzii	103
6. Compozite armate cu țesături și matrice epoxidică aditivată cu amidon..	106
6.1. Preliminarii.....	106
6.2. Formarea laminelor și pseudo-laminatelor armate cu țesături.....	107
6.3. Lamine.....	111
6.3.1. Proprietăți electromagnetice ale laminelor	111
6.3.2. Proprietăți termice ale laminelor	114
6.3.3. Proprietăți mecanice ale laminelor	116
6.4. Materiale armate cu mai multe straturi de țesături, pseudo-laminate.....	119
6.4.1. Proprietăți termice ale pseudo-laminatelor	121
6.4.2. Proprietăți electromagnetice ale pseudo-laminatelor	124
6.4.3. Proprietăți mecanice ale pseudo-laminatelor.....	127
7. Concluzii finale. Contribuții personale. Studii viitoare	134
7.1. Concluzii finale.....	134
7.2. Contribuții personale	136
7.3. Studii viitoare.....	136
Anexă.....	138
Bibliografie	140

1. INTRODUCERE

Universul industrial al societății contemporane nu poate fi separat de existența și utilizarea materialelor compozite. Domeniile cele mai diverse ale științei și tehnologiei beneficiază de aplicații ale compozitelor – medicină, prin implanturi osoase și implanturi dentare; industria aerospațială, prin diversele componente ale vehiculelor.

Din punct de vedere constitutiv, în aparență, materialele compozite sunt ușor de obținut (mai ales în condițiile în care acestea sunt realizate pentru îndeplinirea unui singur scop) dar condițiile de formare implică dificultăți ce nu se întâlnesc în cazul materialelor convenționale (metale, lemn). Există și avantaje ale formării structurilor compozite iar unul dintre cele mai importante este legat de faptul că suprafețele acestora nu necesită prelucrări speciale. La nivel teoretic se pot imagina materiale compozite realizate din orice combinație matrice – armătură – aditiv. Practic, condițiile total diferite de manevrare specifice acestor elemente fac imposibile unele opțiuni.

Unul dintre cele mai importante avantaje ale materialelor compozite este legat de faptul că proprietățile acestora pot fi proiectate în sensul că există modele care permit evaluarea proprietăților finale ale unui compozit în condițiile cunoașterii proprietăților componentelor și a modului de formare a materialului (structurii). Aceste modele, empirice sau teoretice, oferă imagini de ansamblu ale proprietăților materialelor formate, dar proprietățile finale diferă de cele măsurate după formarea materialului, de exemplu, modelul proprietăților mecanice ale unui laminat când proprietățile laminelor sunt cunoscute și, în aceeași situație, legea amestecurilor, pentru proprietățile fizice ale compozitelor.

Prezentul studiu a pornit de la ideea realizării materialelor compozite armate cu țesături dar cu matrice epoxidică aditivată. Urmărește obținerea soluției optime de aditivare cu amidon a unei matrici epoxidice cu scopul de a obține dispersii uniforme ale altor aditivi precum și testarea modelului proprietăților mecanice ale laminatului în condițiile în care sunt cunoscute proprietățile laminelor, dar nu pentru lamine ortotrope, ci pentru lamine armate cu țesături simple din fibre de carbon, sticlă și aramidice. De asemenea are în vedere testarea aplicabilității modelului laminatului pentru materialele pseudo-laminate, în cazul cărora laminele nu sunt lipite între ele ci matricea polimerizează în tot volumul materialului cu laminele imersate în amestecul pre-polimeric aditivat.

În prima etapă a studiului a fost luată în considerare dependența proprietăților

materialelor aditivare de tehnica de dispersie a aditivului. Rășinile epoxidice sunt polimeri termorigizi ce se obțin, în general, prin amestecul proporțional a două componente și astfel dispersia pulberii se poate face într-o componentă, în cealaltă sau în amestecul prepolimeric. Pentru fiecare dintre pulberile utilizate s-a identificat cea mai bună metodă. O a doua etapă a studiului a constat în identificarea cantității maxime de amidon ce poate fi dispersată într-un volum de rășină epoxidică fără ca proprietățile rășinii să se modifice semnificativ.

În ceea ce privește materialele armate, pentru comparație, aceleași arhitecturi ale pseudo-laminatelor au fost utilizate pentru compozite cu rășină epoxidică și rășină epoxidică aditivată cu amidon. Materialele formate (lamine și materiale armate) au fost testate și caracterizate din punct de vedere termic, electric și mecanic.

Soluția de proiectare completă a unui material compozit poate fi una extern de ieftină și facilă putând stabili, prin componentele utilizate, anumite proprietăți la anumite niveluri în material. Astfel rigiditatea și rezistența mecanică la tracțiune și compresiune pot fi plasate la interiorul structurii prin armarea cu fibre de sticlă, rezistența la impact poate fi plasată la exteriorul structurii prin învelirea armăturii de sticlă cu una de fibre aramidice. Cum conductivitatea electrică ridicată este una dintre principalele proprietăți cerute materialelor compozite utilizate pentru repere în mișcare, în straturile exterioare ar fi necesară o armare cu fibre de carbon și o aditivare cu negru de fum (ambele cu conductivități electrice ridicate). Dacă toate acestea se subsumează existenței aceleiași matrici în tot volumul materialului ar putea fi vorba de un material cu răspuns diferit la solicitările exterioare, un material ce s-ar putea dovedi valoros din punctul de vedere al aplicațiilor ulterioare.

Lucrarea de față este o prezentare succintă a studiilor teoretice și experimentale desfășurate de-a lungul perioadei studiilor de doctorat și reflectă atât modelele utilizate în aria științifică actuală, cât și părerile, eforturile și contribuțiile autorului.

2. COMPOZITE: ORIENTĂRI, TENDINȚE ȘI PROPUNERI ACTUALE

2.1. Definiții

Un compozit, în contextul actual, este un material multifazic produs artificial, spre a-l deosebi de cele care pot apărea sau se pot forma în mod natural [8]. În plus, fazele constituente trebuie să fie diferite chimic și separate de interfețe distincte (aliajele metalice și majoritatea materialelor ceramice nu satisfac această definiție deoarece fazele lor multiple sunt consecințe ale fenomenelor naturale). Un compozit este considerat orice material multifazic care prezintă proporții semnificative ale proprietăților celor două faze constituente astfel încât să se obțină combinația optimă a proprietăților. Acesta este principiul acțiunilor combinate, obținerea proprietăților cele mai bune este efectul combinării optime a două sau mai multe materiale. Proprietățile compozitului depind de proprietățile constituenților, de rapoartele lor în materialul final, de formele și dimensiunile fazei sau fazelor dispersate.

2.2. Clasificare

În funcție de tipul matricei, materialele compozite se clasifică în compozite cu matrice metalică, compozite cu matrice ceramică și compozite cu matrice polimerică. În cazul matricilor polimerice se disting două clase și anume: compozite cu matrice polimerică termoplastică și compozite cu matrice polimerică termorigidă [11, 1]. În funcție de elementele înglobate în matrice se pot forma compozite aditivate sau armate. Materialele compozite aditivate sunt formate prin combinarea unui polimer cu diverse pulberi de dimensiuni micro- sau nano-matrice pentru modificarea caracteristicilor matricei. La rândul lor aditivii utilizați pot fi clasificați după criterii referitoare la natura lor electromagnetică: dielectrics, feromagnetici sau antistatici.

Materialele compozite armate cu fibre pot fi deosebite după tipul și dimensiunea elementelor de armare. Așadar vom avea compozite armate cu fibre lungi sau scurte; fibre distribuite aleator sau ordonat [2, 3, 4]. În cazul în care fibrele sunt ordonate sub formă de țesături, compozitele formate sunt numite compozite armate cu țesături (unii autori prezentând modele bi-ortotrope) [5]. Un alt tip de materiale compozite este cel format prin combinarea celor două: materiale compozite armate cu matrice polimerică aditivată.

Pentru o mai lesnicioasă înțelegere a prezentării ce urmează este necesară următoarea observație: compozitul difazic (ce prezintă, evident, un singur tip de interfață) se va putea vorbi de: compozite armate și/sau compozite aditivitate (primele în cazul în care matricea este „susținută“ cu fibre, al doilea în cazul în care matricea este „încărcată“ cu pulberi). Într-o astfel de clasificare, se poate observa cu ușurință, poate fi inclus orice material compozit pe care l-am putea imagina. Ca exemplu un material alcătuit din straturi de armătură imersate într-un polimer aditivat. Admițând faptul că laminarea înseamnă lipirea diverselor straturi între ele, utilizând tipuri diferite de lianți, putem vorbi și de pseudo-laminate, materiale formate prin polimerizarea matricei în jurul straturilor de armătură.

2.3. Matrici polimerice

Rășini epoxidice. Materialele termorigide sunt utilizate într-o gamă extinsă, fapt ce se datorează în special caracteristicilor mecanice și termice ale acestora. Rășinile epoxidice fac parte din categoria materialelor ce prezintă interes practic, în special ca adezivi structurali, agenți de acoperire, sau ca matrici polimerice destinate formării materialelor compozite [6]. Proprietățile materialelor compozite cu matrici rășini epoxidice depind de structura chimică, de masa molară, de gradul de reticulare, de natura catalizatorului în ceea ce privește rășina [7, 8], precum și de natura și cantitatea materialelor de aditivare sau agenților de armare [1, 12, 16, 29, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Pentru a modifica unele caracteristici ale rășinilor epoxidice, se adăugă diferiți solvenți, agenți de aditivare, plastifianți, coloranți, catalizatori sau armături.

Rășinile epoxidice sunt cei mai versatili polimeri utilizați în aplicațiile compozite datorită faptului că sunt foarte ușor de mânuit, necesită condiții minime de siguranță în manevrare, au aderență foarte bună la alte materiale, au proprietăți mecanice foarte bune, au o stabilitate termică foarte bună (temperaturi înalte de înmuiere), au rezistență chimică excepțională. Toate aceste caracteristici care le recomandă în utilizare sunt însoțite de marele dezavantaj al imposibilității neutralizării după expirarea perioadei de viață a reperului.

Un alt mare avantaj al utilizării materialelor termorigide și, implicit, al rășinilor epoxidice este acela legat de faptul că se poate stabili, prin proporția rășină – catalizator, timpul util de manevrare. În cazul tuturor materialelor termoplastice sunt recomandate tratamente (cure) termice pentru atingerea proprietăților optime. Aceste tratamente vizează, în primul rând, definitivarea polimerizării în volumul matricei.

2.4. Interfața

Matricea, armătura și aditivul sunt, de cele mai multe ori, materiale de naturi diferite, astfel încât va exista întotdeauna o zonă spațială de trecere de la un material la altul (de la un set de proprietăți la altul) numită interfață. Răspunsul macroscopic (util) al materialului compozit depinde esențial de modul în care interfața permite transferul sollicitărilor

(mecanice, termice, electromagnetice) între cele două componente.

În formarea materialelor compozite un aspect esențial este legat de cunoșterea nivelului în care materialele utilizate sunt compatibile – adică existența unei interacțiuni (chimice, electrice, de tip superficial) între constituenți care să favorizeze apariția și dezvoltarea interfeței. Dacă materialele nu interacționează este ușor de presupus și de imaginat că nu va exista niciun fel de interfață iar particulele de pulbere sau fibrele vor fi înconjurate de volum polimeric fără a avea puncte de contact, practic aceste componente vor fi plasate în alveole apărute în volumul polimeric.

2.6. Compozite aditivate

Aditivii sunt substanțe încorporate în materialele plastice cu scopul de a modifica caracteristicile acestora și sunt parte a materialului finit [32, 15, 16, 17]. Materialele de umplură pot fi sub formă de pulberi, fulgi, nanosfere etc. După proveniență, ele se împart în aditivi organici și anorganici. Câteva exemple caracterizate de astfel de materiale sunt date în [29, 18]. Compozitele formate prin aditivare imprimă materialului comportament izotrop.

Un fenomen comun la aditivarea polimerilor cu majoritatea tipurilor de aditiv este legat de faptul că se produc aglomerări de particule [19]. Aglomerările aditivilor duc la slăbirea proprietăților mecanice ale compozitelor. Ca și intruziunile gazoase, aglomerările aditivilor sunt considerate defecte. Pentru evitarea aglomerărilor în [20], autorul descrie o metodă de obținere a pulberilor metalice de dimensiuni optime și o metodă de dispersie a acestora în matrice.

Aditivarea polimerilor este ultima tehnică în proiectarea de noi materiale compozite polimerice cu proprietăți superioare, cu toate acestea, comportamentul compozitelor depinde de miscibilitatea amestecului [21]. Plastifierea este o metodă comună de creștere a conductivității electrice a electroliților polimerici solizi în vecinătatea temperaturii de tranziție sticloasă a sistemului polimeric. Aditivarea unor polimeri cu o altă categorie de polimeri, cum ar fi polietilena carbonat, etilena carbonat, polietilena glicol și alții cu densitate mică și constantă dielectrică ridicată, îmbunătățește conductivitatea ionică a sistemului final [22]. Cu toate acestea amestecul obținut își va pierde din proprietățile mecanice în favoarea celor electrice [23]. Uneori aditivii au rol de agenți antistatici, cei mai uzuali aditivi în acest sens fiind negrul de fum și pulberea de aluminiu. Un alt aditiv utilizat la modificarea conductivității electrice și termice a compozitelor polimerice este grafitul sub formă de foițe de grosimi nanometrice și diametru până la câțiva micrometri (microplăci).

În cazul utilizării amidonului ca agent de aditivare, ca și în cazul altor substanțe organice, este important să se țină seama de tipul de reacție chimică ce poate apărea, dar și de operația de prelucrare care poate afecta proprietățile componentelor. Prezența amidonului în

matricea polimerică duce la modificarea proprietăților acestuia [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

Unii dintre agenții de aditivare se pot utiliza cu scopul de a asigura o mai bună dispersie volumică a pulberilor care în general tind să creeze aglomerări în volumul final al matricei (pulberi metalice, nanotuburi, ferite). Între acești adjuvanți se pot regăsi amidonul, talcul, argilele. O dată cu îmbunătățirea căutată, acești aditivi vor produce și alte modificări importante – creșterea degradabilității (amidonul), creșterea rezistenței la flacără (argile, talc). Un studiu complet este greu de realizat dată fiind gama, practic infinită, a combinațiilor posibile. Mai mult decât atât investigațiile trebuie să ia în considerare și posibilitatea existenței modificărilor rețelelor polimerice în vecinătatea particulelor de aditiv (existența unor cristalite locale, modificarea structurii naturale a polimerului, existența unei interfețe generate de interacțiunea cuantică).

Dincolo de proprietățile polimerilor, aditivii vor induce acestora caracteristici multifuncționale. Cu alte cuvinte, aditivarea polimerilor va furniza soluții inovatoare de formare și utilizare a materialelor compozite [32].

Legea amestecurilor. Materialele compozite polimerice sunt alcătuite, după cum am arătat deja, din două sau mai multe faze întrepătrunse fie că este vorba despre compozite armate, fie că este vorba de compozite aditivate, fie că este vorba despre compozite hibride în care armătura este imersată într-un polimer aditivat cu unul sau mai mulți aditivi.

2.7. Compozite armate

Necesitatea îmbunătățirii proprietăților mecanice ale materialelor compozite a dus la folosirea fibrelor de naturi diferite [22, 26, 33, 34] ca elemente de armare.

2.7.1. Compozite armate cu țesături

Scopul folosirii fibrelor țesute ca elemente de armare a fost acela de a răspunde cerințelor de încărcare pe diferite direcții.

Standardizarea țesăturilor permite evaluarea performanțelor materialelor textile deoarece cunoașterea caracteristicilor țesăturilor joacă un rol foarte important la formarea materialelor compozite.

Rezistența mecanică a compozitelor armate cu fibre este indusă de rezistența fibrelor. Textura și gradul de orientare paralel cu axa fibrei al moleculelor imprimă fibrelor un grad ridicat de rezistență la tracțiune [88]. În cazul acestora, defectele de aliniere moleculară generează concentratori de efort iar fibrele vor ceda tocmai în zonele respective.

Pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitelor armate cu fibre tratarea suprafețelor fibrelor joacă un rol important din punctul de vedere al comportamentului compozitului. Tratarea fibrelor are ca scop îmbunătățirea interfețelor,

protejarea fibrelor de umiditate și diferiți reactivi. În cazul fibrelor inerte tratarea suprafețelor se face cu scopul activării acestora în vederea creșterii gradului de aderență chimică cu matricea. Tehnologiile de tratare a acestor suprafețe sunt de două tipuri: oxidative sau neoxidative [35].

Clasificarea țesăturilor, cu proprietățile caracteristice, este dată în [36, 37, 38]. Cele mai uzuale tipuri de textile sunt: țesăturile de tip plan, țesăturile de tip diagonal, țesăturile de tip satin și țesăturile multistrat – țesături 3D [39].

În funcție de cerințele de utilizare, compozitele armate cu țesături se pot forma din mai multe straturi orientate la unghiuri diferite [40].

2.7.2. Compozite laminate

O lamină este stratul cel mai subțire dintr-un laminat și este formată dintr-un strat de armătură imersată în matrice. Deseori, pentru a crește gradul de aderență dintre fibre și matrice sau rezistența compozitului, polimerul este aditivat cu diferiți agenți de umplutură sau chimici.

Un laminat este un compozit format prin lipirea mai multor lamine suprapuse pentru a atinge rigiditatea și grosimea dorită [11]. La formarea laminatului, laminele unidirecționale pot fi suprapuse, astfel încât fibrele din lamine să fie orientate identic pentru toate laminele, sau la unghiuri diferite. Laminele sunt de obicei lipite cu același tip de material cu cel din care este constituită matricea laminelor [36].

2.8. Lamina

Pentru studiul comportamentului mecanic al compozitelor laminate majoritatea autorilor stabilesc o serie de condiții inițiale, ce le permit extinderea studiului de la lamină la laminat [5, 11, 36, 41]. În general, acestea sunt următoarele:

- Lamina este ortotropică;
- Laminele sunt încărcate numai plan;
- Toate deplasările sunt mult mai mici decât grosimea laminatului;
- Deplasările plane variază liniar cu grosimea laminatului;
- Deformările transversale sunt neglijabile, cu alte cuvinte orice dreaptă perpendiculară pe planul median al laminatului rămâne perpendiculară și după aplicarea eforturilor;
- Relațiile efort-deformare și deplasare-deformare sunt liniare;
- Distanțele fețelor laminatului față de planul median sunt constante, deformația transversală este neglijabilă.

Cu presupunerile enunțate se poate modela comportamentul unui strat dintr-un compozit laminat și apoi pentru întregul laminat. În acest caz, comportamentul individual al unei lamine este restricționat de legăturile dintre laminele compozitului.

2.8.2. Constante elastice ale laminei unidirecționale

În ceea ce privește proprietățile mecanice ale compozitelor laminate, cunoașterea constantelor mecanice caracteristice ale laminelor permite găsirea unor soluții de așezare a acestora pentru obținerea unor parametri impuși laminatelor. Modelul prezentat în § 2.8.1. este suficient de simplu pentru a putea fi folosit cu ușurință, însă, ca orice model, permite doar evaluări teoretice, aflate mai aproape sau mai departe de realitatea experimentală.

Cele mai multe compozite au comportamente diferite la alungire și comprimare (spre deosebire de metale sau materialele volumice). Aceeași situație se întâlnește și în cazul compresiei transversale a unei lamine. O tratare interesantă a comportamentului nelinier la comprimare transversală și a rezistenței la compresie transversală a laminei compozite este realizat în [42] și pornește de la observația că matricea complianțelor poate fi privită ca fiind compusă din suprapunerea a două matrici, una caracterizând comportamentul elastic, cealaltă comportamentul plastic, ale laminei.

2.8.3. Lamina cu armătură din țesătură

Utilizarea țesăturilor ca armături pentru lamine și apoi utilizarea acestora pentru realizarea laminatelor face importantă descrierea proprietăților mecanice ale unei astfel de lamine în termeni de proprietăți mecanice al componentelor [43]. În acest sens, [44] se poate vorbi de țesături echilibrate și țesături dezechilibrate (în care numărul fasciculelor din urzeală este/nu este egal cu numărul fasciculelor din bătaură). Lucrarea amintită distinge două moduri de interpretare și abordare a problemei, dar nu analizează situația țesăturilor mixte.

O primă tratare consideră că urzeala și, respectiv, bătaia reprezintă două lamine intersectate. În acest sens se pot determina grosimile celor două lamine [5]:

$$e_a = e \frac{n_1}{n_1 + n_2} = ke \text{ și } e_b = e \frac{n_2}{n_1 + n_2} = (1-k)e$$

unde e este grosimea țesăturii. Parametri caracteristici ai unei astfel de lamine se vor determina după relațiile de mai sus (pentru o lamină unidirecțională). Tratarea globală a laminei presupune următorii parametri [5]:

$$E_x = kE_l + (1-k)E_t; \quad E_y = (1-k)E_l + kE_t; \quad G_{xy} = G_b; \quad \nu_{xy} = \frac{\nu_b}{\left(k + (1-k) \frac{E_l}{E_t} \right)}$$

Trebuie făcută observația că, pentru aceste două modele, nu sunt luate în considerare natura interfeței matrice-fibră și calitatea acesteia. Toate studiile și toate determinările experimentale indică faptul că proprietățile elastice și rezistențele mecanice ale laminelor armate cu țesături sunt inferioare celor ale laminelor unidirecționale. Una dintre explicațiile cele mai directe este aceea că, în cazul țesăturilor, există deformări ale fasciculelor de fibre

datorate tocmai modului în care sunt suprapuse acestea. În [5] este propus un model care ține cont de deformarea fasciculelor de fibre, prin alegerea unei celule unitate a țesăturii.

Un alt model pentru determinarea parametrilor elastici ai laminelor armate cu țesături este prezentat în [45] și are avantajul că poate fi foarte ușor implementat pentru analiză numerică, prezentând, în fapt, alte două abordări de discretizare de tipul celei a celulei unitate din lucrarea [105]. Interesul cercetătorilor nu este orientat doar spre analiza și pentru optimizarea laminelor, ci și spre formarea acestora. În [46, 47] sunt prezentate modele cu element finit privind formarea laminelor armate cu țesături, știut fiind faptul că proprietățile finale ale laminei depind nu numai de proprietățile constituenților, ci și de condițiile de formare. Există, de asemenea, abordări macromecanice ale structurilor armate cu țesături. Lucrarea [48] prezintă mai multe modele referitoare la tratarea structurilor compozite.

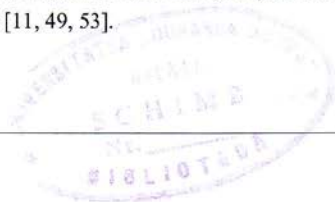
Microcurbările fibrelor reprezintă unul dintre cele mai importante mecanisme ce conduc la distrugerea compozitelor (evident, este vorba de compozitele cu fibre lungi). Multe studii se axează pe analiza modului în care acestea apar și se propagă. În [49] este propus un model matematic al propagării în care sunt luate în considerare și proprietățile interfeței ca și în [50, 51].

2.9. Proprietăți mecanice ale compozitelor

Pentru înțelegerea modului în care un compozit laminat răspunde la aplicarea unui efort extern este importantă cunoașterea modului în care se comportă un strat al laminatului, numit în literatura de specialitate, lamină. În general un material compozit este un material cu grad înalt de anizotropie, de aceea, în cazul laminatelor este adesea utilizată orientarea laminelor sub diverse unghiuri ce are ca efect reducerea anizotropiei. O lamină este, în principiu, cel mai subțire strat din componența unui laminat, care conține un strat de armătură imersat în matrice. Este evident faptul că proprietățile unui astfel de sistem depind de natura și forma armăturii, dar și de natura matricei. Nu în ultimul rând, trebuie amintit faptul că în analiza mecanică a laminelor se consideră că transferul efortului de la matrice la armătură se face în mod ideal, adică interfața armătură-matrice este continuă și omogenă. Răspunsurile mecanice ale laminatelor depind de comportarea laminelor componente, de numărul și succesiunea acestora [52]. Ca și în cazul materialelor omogene și izotrope descrierea comportamentelor mecanice se face prin utilizarea ecuațiilor constitutive liniar elastice care sunt, în fapt, ecuații ce descriu conexiunile dintre tensiuni și deformații.

În ceea ce privește comportamentul compozitului laminat sau modul în care se pot deduce constantele elastice ce caracterizează materialul laminat (sau pseudolaminat) este interesant, în primul rând, studiul laminelor [11, 49, 53].

266.746



2.14. Testarea materialelor compozite

În funcție de tipul și dimensiunea elementelor de armare se pot forma trei categorii de materiale compozite [2, 12, 18]: izotrope, anizotrope și ortotrope.

Materialele compozite izotrope au acelaș comportament pe orice direcție. În general din această categorie de materiale fac parte materialele formate prin aditivare. Materialele compozite anizotrope sunt caracterizate de comportamente diferite pe orice direcție. Compozitele ortotrope sunt acele materiale care au comportamente diferite pe trei direcții perpendiculare, în cazul laminatelor cu comportament identic pe două direcții în planul de armare se poate extinde conceptul de compozite bi-ortotrope.

După formarea materialelor trebuie să ne asigurăm că rezistă la solicitările mecanice și fizice și că nu se vor deforma sub o anumită forță de încărcare. Pentru determinarea caracteristicilor mecanice ale compozitelor este necesară cunoașterea următoarelor mărimi: fracția masică a matricei, fracția masică a elementelor de armare sau fracțiile volumice ale acestora [99].

Tehnica de încercare a materialelor compozite polimerice aditate diferă de cea a materialelor compozite polimerice armate cu țesături. Testarea materialelor este reglementată de standarde naționale (SR-ISO, STAS, SR-EU, ANSI/ASTM, ISO), sau prin norme departamentale. Standardele de încercări mecanice precizează condițiile de testare, condițiile în care trebuie să se obțină epruvetele, dimensiunile epruvetelor, modul de lucru, caracteristicile determinate prin încercare precum și relațiile de calcul și modul de exprimare a rezultatelor. Pentru caracterizarea relevantă a materialelor compozite este necesară efectuarea unui minim de încercări.

Pentru a înțelege modul în care un material compozit laminat răspunde la solicitările mecanice externe este importantă cunoașterea comportamentului unui strat al laminatului. În general, materialele compozite armate cu țesături au un grad ridicat de anizotropie. Pentru a reduce gradul de anizotropie al laminatului, laminele sunt orientate la unghiuri diferite. Răspunsurile mecanice ale materialelor compozite laminate depind de comportamentul componentelor [54]. Ca și materialele omogene și izotrope descrierea comportamentului mecanic se face prin utilizarea ecuațiilor constitutive liniar elastice, ecuații ce descriu relațiile dintre tensiuni și deformații [5, 25].

2.14.1. Încercarea la tracțiune

Încercarea la tracțiune este una dintre cele mai importante, deoarece stabilirea proprietăților de întindere a compozitelor reprezintă interes deosebit.

Testele efectuate asupra laminelor sunt necesare pentru determinarea proprietăților mecanice ale acestora în vederea utilizării lor la luarea deciziilor corecte în disignul compozitelor laminate. Proprietățile vizate la testarea laminelor sunt:

aditivat cu două sau mai multe pulberi, fiecare utilizată cu scopul de a îmbunătăți o anumită proprietate a materialului format.

Utilizarea armăturilor (distribuții ordonate sau neordonate) de fibre în volumul unei matrici polimerice conduce la îmbunătățirea parametrilor mecanici ale materialelor formate.

O modalitate eficientă și mult mai facilă din punct de vedere tehnologic de obținere a distribuțiilor uniforme ale fibrelor lungi într-o matrice polimerică este utilizarea țesăturilor ca elemente de armare. Există modele matematice pentru descrierea proprietăților mecanice ale laminatelor armate cu țesături pornind de la descrierea proprietăților mecanice ale laminei ortotrope (unul dintre modele asociază lamina armată cu țesătură unui sistem de două lamine ortotropice încrucișate).

Modelul matematic al proprietăților laminatului permite descrierea proprietăților elastice ale materialului format în termen de proprietăți elastice ale laminelor ortotropice și de orientările acestora față de o direcție dată. În condițiile realizării unui material armat cu mai multe straturi de țesătură, ale folosirii modelelor matematice de descriere a proprietăților mecanice a laminei armată cu țesătură este necesară testarea modelului matematic al laminatului pentru materialele armate cu țesături.

3. OBIECTIVELE STUDIULUI

Ținând cont de aspecte precum: analiza sursele bibliografice în prevința formării, caracterizării și testării materialelor compozite, rolul pe care îl pot juca aditivii pulverulenți în modificarea proprietăților fizice ale materialelor compozite, experiența căpătată în anii anteriori cu privire la utilizarea țesăturilor ca elementelor de armare, se poate iniția o analiză, atât din punct de vedere practic cât și din punct de vedere teoretic, a materialelor armate cu mai multe straturi de țesături și cu matrice epoxidică aditivată. Pentru aceasta se pot defini următoarele obiective:

O 1. Determinarea rețetei optime de aditivare cu amidon a unei matrice epoxidice.

O 1.1. Determinarea modului optim de realizare a dispersiei inițiale a materialului pulverulent.

O 1.1.1. formarea materialelor aditate prin dispersia mecanică a unei fracții volumice de 2% a pulberii în rășină, în întăritor și în amestecul pre-polimeric;

O 1.1.2. identificarea efectului dispersiei inițiale asupra proprietăților termice ale materialelor formate;

O 1.1.3. identificarea efectului dispersiei inițiale asupra structurii materialelor formate;

O 1.1.4. identificarea efectului dispersiei inițiale asupra proprietăților electromagnetice ale materialelor formate;

O 1.1.5. identificarea efectului dispersiei inițiale asupra proprietăților mecanice ale materialelor formate;

O 1.1.6. identificarea efectului dispersiei inițiale asupra proprietăților tribologice ale materialelor formate;

O 1.1.7. verificarea aplicabilității legii amestecurilor pentru proprietățile termice măsurate și pentru densitățile măsurate ale materialelor formate.

O 1.2. Determinarea concentrației maxime a amidonului pentru care proprietățile matricei epoxidice nu se modifică esențial sau se îmbunătățesc.

O 1.2.1. formarea matricelor epoxidice aditate cu amidon;

O 1.2.2. analiza dependenței proprietăților termice ale matricei de concentrația de amidon;

O 1.2.3. analiza calitativă a rezistenței chimice a matricei epoxidice în funcție de concentrația amidonului;

O 1.2.4. analiza dependenței proprietăților electromagnetice ale matricei de concentrația de amidon;

O 1.2.5. analiza dependenței proprietăților mecanice ale matricei de concentrația de amidon;

O 1.2.6. analiza dependenței proprietăților tribologice ale matricei de concentrația de amidon;

O 2. Analiza proprietăților materialelor armate cu țesături și cu matrice epoxidică aditivată cu amidon.

O 2.1. Formarea, caracterizarea și testarea laminelor armate cu țesături cu matrice epoxidică aditivată cu amidon și matrice epoxidică.

O 2.1.1. formarea laminelor armate cu țesături cu matrice epoxidică aditivată cu amidon și matrice epoxidică;

O 2.1.2. măsurarea parametrilor termici ai laminelor armate cu țesături cu matrice epoxidică aditivată cu amidon și matrice epoxidică;

O 2.1.2. măsurarea parametrilor electromagnetici ai laminelor armate cu țesături cu matrice epoxidică aditivată cu amidon și matrice epoxidică;

O 2.1.2. măsurarea parametrilor elastici la tracțiune ai laminelor armate cu țesături cu matrice epoxidică aditivată cu amidon și matrice epoxidică;

O 2.2. Formarea materialelor armate cu țesături și matrice epoxidică aditivată cu amidon și a celor cu matrice epoxidică, în condițiile utilizării acelorși tipuri de armătură.

O 2.2.1. pregătirea țesăturilor pentru a asigura stabilitatea în timpul manevrării și pentru a asigura obținerea unei interfețe de calitate țesătură-matrice;

O 2.2.2. pregătirea matrițelor pentru a asigura așezarea corectă a straturilor de țesătură, controlul în timpul matrițării și posibilitatea extracției probelor formate;

O 2.2.3. pregătirea epruvetelor specifice pentru efectuarea diferitelor teste necesare.

O 2.3. Caracterizarea și testarea materialelor armate cu țesături și matrice epoxidică

aditivată cu amidon și a celor cu matrice epoxidică, în condițiile utilizării acelorași tipuri de armătură.

O 2.3.1. măsurarea parametrilor ce caracterizează proprietățile termice ale materialelor formate;

O 2.3.2. măsurarea parametrilor ce caracterizează proprietățile electromagnetice ale materialelor formate;

O 2.3.3. măsurarea parametrilor ce caracterizează proprietățile elastice la tracțiune ale materialelor formate;

O 2.3.4. măsurarea parametrilor ce caracterizează proprietățile elastice la încovoiere ale materialelor formate;

O 2.3.5. măsurarea parametrilor ce caracterizează proprietățile tribologice ale materialelor formate;

O 2.3.6. compararea seturilor de date obținute pentru materialele cu rășină epoxidică și pentru materialele cu rășină epoxidică aditivată cu amidon pentru a identifica influența acestuia;

O 2.4. Verificarea aplicabilității modelului matematic al proprietăților elastice ale laminatului pentru materialele armate cu mai multe straturi de țesături și cu matrice epoxidică și cu matrice epoxidică aditivată cu amidon.

O 2.4.1. evaluarea constantelor elastice ale materialelor formate, pe baza modelului matematic al proprietăților elastice ale laminatului și a valorilor parametrilor elastici masurați pentru lamine;

O 2.4.2. compararea valorilor evaluate ale parametrilor elastici cu valorile acestora obținute în urma testelor efectuate.

4. METODE EXPERIMENTALE

4.1. Căldura specifică

Pentru determinarea căldurii specifice a fost utilizat Calorimetrul cu Scanare Diferențială DSC1 – figura 4.1, iar valorile rezultate au fost evaluate utilizându-se software-ul STARe furnizat de același producător, METTLER TOLEDO.

În funcție de tipul materialului se stabilesc condițiile de lucru, numite în continuare metode de testare. Pentru determinarea căldurii specifice rata termică setată este de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sau $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (după caz), iar intervalul de lucru este: $30^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ (valoarea maximă a temperaturii pe care o poate atinge accidental materialul). Producătorul dispozitivului experimental recomandă viteze mari de încălzire ale materialului pentru a minimiza pierderile inerente de energie. Aplicația soft permite evaluarea directă a căldurii specifice a materialului studiat, figura 4.2.

4.2. Coeficientul de dilatare termică

Determinarea coeficienților de dilatare termică a fost făcută cu o celulă TMA/SDT840, figura 4.3. Metoda de lucru în cazul determinării coeficientului de dilatare termică prezintă o rată termică de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sau $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (după caz), iar intervalul de lucru $30^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$. Asupra epruvetei, pentru acest tip de test (dilatare), sonda aplică o forță standard de 0,02N. Atât dispozitivul experimental cât și aplicația soft pentru prelucrarea rezultatelor sunt, de asemenea, METTLER TOLEDO.

În figura 4.4 sunt arătate porțiuni din curba dilatării pe care se determină valorile coeficientului de dilatare termică. Pe aceeași curbă se pot evalua mai mulți coeficienți de dilatare în zone diferite. Trebuie menționat faptul că atât în cazul materialelor aditivitate cât și în cel al materialelor armate pentru a evita eventualele salturi ale sondei de măsurare (datorate penetrării, respectiv, alunecării pe țesătură) a fost folosită o metodă derivată prin analiza dilatării unei pastile de cuarț (în aceleași condiții experimentale) plasată între proba de măsurat și capătul sondei, urmată de scăderea curbei acesteia din curbele obținute pentru materiale.

4.3. Coeficientul conductivității termice

Conductivitatea termică a compozitelor formate a fost determinată pe baza analizei curbelor generate de DSC1 la topirea unui material de referință. Metodele utilizate sunt propuse în [83]. Prima metodă constă în compararea pantelor curbelor obținute la topirea

materialului de referință plasat direct pe cuptor și cea obținută atunci când deasupra cuptorului se plasează întâi proba de măsurat și apoi materialul de referință. Cea de-a doua metodă presupune folosirea mai multor grosimi ale materialului de măsurat, analiza făcându-se între pantele curbelor corespunzătoare diferitelor grosimi, figura 4.5.

Valoarea conductivității termice se calculează cu relația [157]:

$$\lambda = \frac{\Delta h}{A\left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1}\right)}$$

unde A este aria secțiunii transversale a epruvetei, S_1 și S_2 fiind pantele curbelor de topire ale materialului de referință (în vecinătatea punctului de topire). În cazul primei metode, valoarea Δh este chiar grosimea materialului, în cazul celeilalte metode reprezintă valoarea diferențelor de grosime dintre diversele epruvete de material.

4.4. Constantele elastice la tracțiune și încovoiere

Pentru determinarea proprietăților mecanice, a fost folosită o mașină TESTOMETRIC M350 AT – figura 4.6, având o celulă de forță de 5 kN. Măsurările efectuate pe acest echipament au vizat proprietățile mecanice ale materialelor la solicitări de tracțiune și încovoiere.

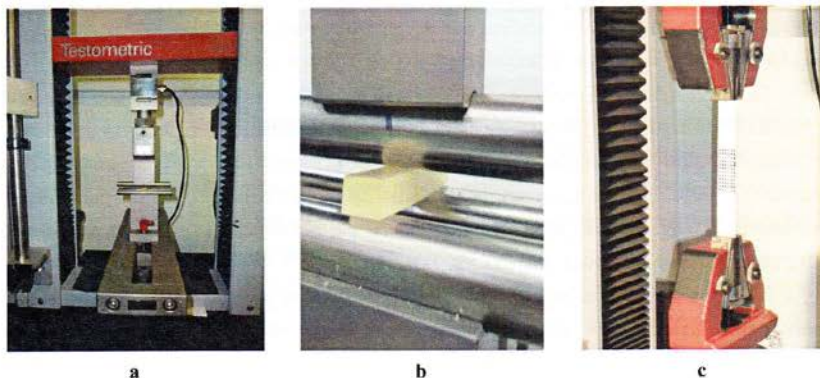


Fig. 4.6. Mașina de încercări mecanice: b-încercare la încovoiere, c-încercare la tracțiune.

Pentru obținerea constantelor mecanice ale laminatelor, din materialele formate au fost decupate epruvete pentru încercări la tracțiune și încovoiere. Metodele de testare respectă standardele SR EN ISO 527-4, pentru determinarea proprietăților de tracțiune și SR EN ISO 14125, pentru determinarea proprietăților de încovoiere. Testul de încovoiere a fost făcut conform metodei A încovoierea în trei puncte. În figura 4.7 sunt date forma și dimensiunile epruvetei pentru testul de tracțiune.



Fig. 4.8. Analizator optic 3D ARAMIS.

În cazul celor două teste mecanice, valorile date de mașină sunt calculate în funcție de distanța dintre bacuri din timpul testului. Pentru determinarea constantelor elastice din zona de interes a epruvetei (tracțiune) a fost folosit analizatorul optic ARAMIS, figura 4.8. cu o sensibilitate crescută și viteză de înregistrare mare. Pentru a putea urmări și analiza zona de interes a epruvetei (figura 4.9) a fost necesar ca suprafețele să fie pregătite astfel încât punctele recunoscute de mașină să fie în contrast cu fundalul. Pentru aceasta s-au parcurs câțiva pași de pregătire a suprafețelor epruvetelor. Pe fața expusă, în zona de angajare s-a aplicat un strat de vopsea specială (antireflex) după care a fost formată o rețea de puncte de culoare neagră, puncte ce vor fi urmărite de ARAMIS, unul dintre aceste puncte este considerat punct de referință (figura 4.10).

4.5. Proprietățile tribologice ale materialelor

Pentru caracterizarea tribologică a fost utilizat tribotester-ul universal UMT2. Pe echipamentul UMT-2 (CETR®, SUA), a fost montat modulul dedicat testelor tribologice tip pin-on-disk. Pinul se fixează în suportul mașinii, poziționat perpendicular pe disc, după cum se poate vedea în figura 4.14.

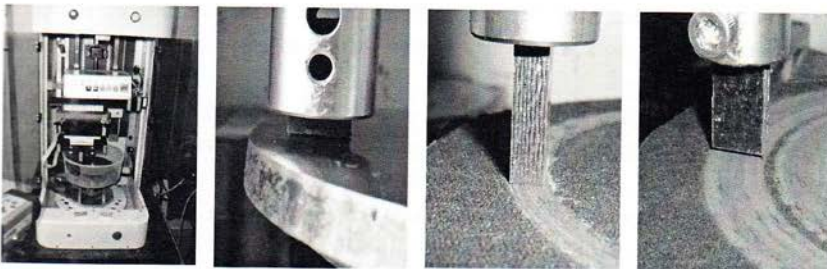


Fig. 4.14. Tribotester universal UMT2.

Folosind metoda pin-on-disk, au fost stabilite condițiile de testare: timpul de alunecare $t=1800s$, forța nominală aplicată pinului $F_n=10 N$, distanța parcursă $d=1700 m$ și viteza de alunecare $v=0,942 m/s$. Testele tribologice au avut ca scop determinarea coeficientului de frecare la alunecare și uzura aferentă.

Pentru testele de abraziune, conform unei metode descrise în [84, 85] a fost folosită aceeași mașină universală, dar discul de oțel a fost acoperit cu hârtie abrazivă P400. Condițiile experimentale au fost diferite dat fiind faptul că materialele aditivat și cele armate răspund diferit la acest tip de solicitare. În fiecare caz în parte condițiile de măsurare vor fi precizate, dacă va fi cazul.

Pentru evaluarea pierderilor generate prin uzură a fost folosită o balanță analitică METTLER TOLEDO cu măsurare la zecime de miligram și cu precizie de 0,1 mg. Pentru fiecare tip de material (aditivat sau armat) au fost efectuate teste preliminare pentru stabilirea condițiilor experimentale care să permită caracterizarea întregii clase.

4.6. Proprietățile electromagnetice ale materialelor

Pentru determinarea proprietăților electromagnetice ale materialelor compozite formate au fost utilizate metodele descrise în [86, 87] care au la bază același dispozitiv experimental, prezentat în figura 4.15. Realizarea măsurărilor impune utilizarea unui RLC-metru pentru că analiza este făcută în regim sinusoidal. RLC-metrul utilizat este *Protek 9216A* cu cinci frecvențe fixe de măsurare și cu afișaj digital ce permite înregistrarea simultană a perechilor de parametri $R - Q$ (rezistență electrică – factor de calitate), $L - Q$ (inductanță – factor de calitate), $C - D$ (capacitate electrică – pierdere în dielectric) și $C - R$ (capacitate electrică – rezistență electrică).

Evaluările au fost realizate pe baza datelor obținute, pentru fiecare material, din perechile $R - Q$ și $C - R$ pentru rezistența electrică, respectiv perechile $C - D$ și $C - R$ pentru capacitatea electrică. Valorile medii obținute pentru diferitele frecvențe de lucru au fost utilizate, în continuare, pentru determinarea parametrilor caracteristici ai materialelor.

În figura 4.16 este prezentată schematic celula pentru măsurarea parametrilor amintiți anterior. Celula utilizată îndeplinește condițiile descrise în sursa citată anterior, precum și standardele românești pentru caracterizarea materialelor conductoare și izolatoare sub formă de plăci.

Electrodul gardă este utilizat pentru a asigura uniformitatea câmpului electric între electrodul activ e_1 și electrodul de referință e_3 , condiție asumată pentru o măsurare corectă, mai ales în ceea ce privește capacitatea electrică a sistemului. Pentru cele mai bune rezultate, grosimea electrodulului de gardă trebuie să fie cel puțin $2d$, iar electrodul de referință trebuie să fie mai extins decât cel de gardă. Mai mult, distanța dintre electrodul de gardă și electrodul activ trebuie să fie cât mai mică. Dacă r_1 este raza electrodulului activ și r_2

raza interioară a electrodului de gardă, atunci $R - r_2 \geq 2d$, iar aria condensatorului plan este $A = \pi r^2$, unde $r = r_1 + \Delta$, cu Δ este dat de:

$$\Delta = \frac{1}{2}(r_2 - r_1) - \left[\frac{\pi d}{2} \ln \left(\frac{\cosh \pi}{2} \frac{(r_2 - r_1)}{d} \right) \right]$$

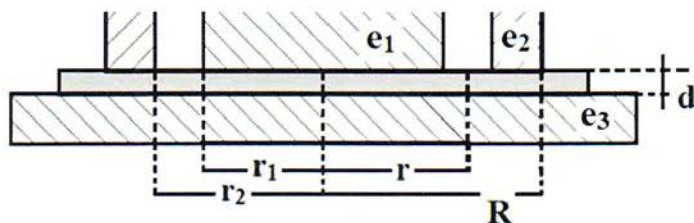


Fig. 4.16. Geometria sondei pentru măsurarea permitivității electrice.

e_1 – electrod activ, e_2 – electrodul de gardă, e_3 – electrod de referință, R – raza exterioră a electrodului de gardă, r_1 – raza electrodului activ, r_2 – raza interioară a electrodului de gardă, d – grosimea probei (distanța dintre electrozii e_1 și e_3).

5. MATRICE EPOXIDICE ADITIVATE

5.1. Preliminarii

Realizarea unui compozit polimeric cu proprietăți îmbunătățite presupune parcurgerea câtorva etape:

- stabilirea matricei polimerice, bazată pe următoarele criterii: densitatea în stare polimerizată, timpul de polimerizare, temperatura de formare, manevrabilitate, toxicitate, proprietăți ale materialului polimerizat;
- stabilirea tipului de aditiv: dimensiunea particulelor, comportamentul la dispersia în prepolimer;
- alegerea tipului de proces de formare, tipul testelor la care va fi supus materialul format, posibilitatea controlului în timpul procesului, posibilitatea controlului dimensiunilor materialului format, calitatea suprafețelor materialului format.

Scopurile acestei etape a cercetării au vizat câteva puncte principale iar formarea și testarea materialelor au fost subordonate acestor scopuri:

- identificarea modalității optime de realizare a dispersiei inițiale a pulberii;
- testarea materialelor formate pentru a evidenția eventualele modificări induse de tipul de dispersie inițială;
- în cazul utilizării amidonului ca agent de aditivare, stabilirea concentrației maxime de amidon astfel încât proprietățile fundamentale ale rășinii epoxidice să nu fie modificate radical;
- testarea modelului legii amestecurilor pentru descrierea proprietăților fizice ale materialelor formate

5.2. Materialele utilizate

Sistemele epoxidice utilizate în studiile ce vor fi menționate sunt EPOLAM și EPIPHEN R. Sunt sisteme pentru impregnare, stratificare și lipire care polimerizează la temperatura camerei. Sistemul EPOLAM poate fi utilizat cu trei întăritori, cu timpi diferiți de polimerizare: întăritor EPOLAM 2014, întăritor EPOLAM 2015 și întăritor EPOLAM 2016, iar sistemul EPIPHEN poate fi utilizat cu doi întăritori. EPIPHEN DE 4025 cu timp mare de polimerizare și EPIPHEN DE 4020 cu timp scurt de polimerizare. Pentru toate materialele formate sistemul EPOLAM a fost realizat în combinația EPOLAM

2015 cu întăritorul EPOLAM 2014, în timp ce al doilea sistem epoxidic a fost EPIPHEN RE4020 cu întăritorul EPIPHEN DE4020. Ambele sisteme asigură un timp de gel suficient de lung pentru a asigura dispersia aditivilor, respectiv pentru manevrare în cazul formării materialelor armate.

În cazul celor două sisteme epoxidice utilizate (pe care, pentru eficientizarea descrierii le vom numi Epolam și, respectiv, Epiphen) producătorul recomandă tratamente termice post-polimerizare care să asigure atingerea proprietăților optime ale matricei polimerice. Tratamentele recomandate au fost aplicate tuturor materialelor formate, fie acestea aditivate sau armate.

Aditivii utilizați la formarea compozitelor au fost: pulbere de argilă, negru de fum, nanotuburi de carbon, ferită, talc și amidon, titanat de aluminiu și titanat de litiu. Argila și talcul sunt produse de uz medicinal, negrul de fum și ferita sunt produse de uz industrial, iar amidonul, provine din porumb folosit în industria alimentară. În tabelele 5.5 – 5.11 sunt prezentate principalele caracteristici ale acestor pulberi.

Titanatul de aluminiu: formula $Al_2O_3-TiO_2$, pulbere foarte reactivă cu o puritate de 99,5%, coeficientul de dilatare foarte scăzut, coeficient scăzut de conductivitate termică și foarte rezistent la șoc termic. Rapoartele de oxid de aluminiu și oxid de titan în amestec sunt: Al_2O_3 53%, TiO_2 41%, MgO - 3%.

5.3. Formarea compozitelor aditivate

Materialele compozite aditivate cu pulberi de naturi diferite au fost formate prin turnare în condiții normale de temperatură și presiune. De la început ideea matriței a fost asociată sticlei, pentru a putea observa ce se întâmplă în timpul pregătirii. Astfel prima decizie a fost de a realiza formarea materialelor între două straturi de sticlă cu dimensiunile 130 x 130 mm, distanțate cu o garnitură de cauciuc, ca în figura 5.1.

La formarea materialelor compozite aditivate au fost parcurși următorii pași:

- | | |
|--|---|
| 1. Pregătirea matriței; | 5. Închiderea matriței; |
| 2. Aditivarea rășinii; | 6. Aplicarea tratamentului termic; |
| 3. Adăugarea catalizatorului (după caz); | 7. Extragerea epruvetelor pentru încercări. |
| 5. Turnarea amestecului în matriță; | |

Pregătirea matriței presupune curățarea suprafețelor sticlei, tratarea acesteia cu o soluție de degresare și apoi aplicarea unui strat uniform de agent de demulare, figura 5.2.

Când toate acestea sunt asigurate, amestecul (figura 5.3) este turnat în matriță, după care se acoperă cu cea de-a doua foaie de sticlă și se prinde cu cleme. Matrița se așază în poziție verticală pentru a permite evacuarea gazelor și, de asemenea, pentru asigurarea calității suprafețelor materialului format.

După douăzecișipatru de ore, probele sunt extrase din matrițe și sunt lăsate să polimerizeze natural, apoi sunt supuse tratamentelor termice recomandate de producători.

5.4. Influența dispersiei inițiale asupra proprietăților compozitelor

Această categorie de compozite a fost formată prin aditivarea rășinii epoxidice cu argilă, nanotuburi de carbon, talc, titanat de litiu, titanat de aluminiu și amidon sub formă de pulbere cu scopul de a studia efectul tipului de dispersie inițială a aditivului asupra proprietăților termice, mecanice și tribologice. Rășina epoxidică utilizată fiind un sistem bicomponent permite dispersia cantității de aditiv fie în componenta A (mai vâscoasă), fie în componenta B (cea care prezintă cea mai mică vâscozitate), fie în amestecul prepolimeric (amestecul cantităților necesare din cele două componente – având vâscozitate intermediară).

Aditivii utilizați, în acest caz, sunt folosiți pentru a induce materialului final unele proprietăți. Argila este recomandată datorită capacității ei de a genera nanostructuri în interiorul matricei. Fiecare nanoplacă de argilă este un germen de cristalizare care schimbă la nivel local structura polimerului. Această structură cristalină nou formată, are efect asupra proprietăților mecanice ca urmare a transferului efortului dintre faza cristalină și cea amorfă.

Nanotuburile, prin prezența lor pot contribui la îmbunătățirea răspunsului electric al materialului, dar și la îmbunătățirea performanțelor mecanice și termice. Talcul poate fi utilizat, într-o dispersie inițială, pentru a asigura dispersia altor pulberi. Titanajii au fost utilizați pe de o parte pentru stabilitatea lor termică deosebită iar, pe de altă parte, datorită posibilităților de complexare pe care le oferă și care ar putea fi folosită ca vector pentru introducerea unor ioni în structura polimerului cu efecte directe asupra conductivității electrice a materialului format.

Utilizarea amidonului preupune mai multe ipoteze de lucru. În primul rând este cunoscută capacitatea acestuia de a forma o rețea proprie atunci când este dispersat într-un lichid. Urmărind această proprietate este posibil ca amidonul să creeze propria rețea în interiorul rețelei polimerului. Amidonul se poate funcționaliza foarte ușor și poate fi folosit pentru a introduce ioni în structura polimerului. Amidonul este termodegradabil și prezența sa în volumul epoxidic ar putea conduce la găsirea unei tehnici eficiente de neutralizare a rășinilor epoxidice (din perspectiva protecției mediului) chiar dacă una dintre cele mai importante calități ale acestor polimeri este stabilitatea asociată, în final, unui timp de viață foarte lung.

Cu fiecare dintre aditivii menționați au fost formate câte nouă materiale. Trei dintre acestea au fost formate prin dispersia aditivului în componenta de bază a sistemului epoxidic - A, trei prin dispersia aditivului în întăritorul sistemului epoxidic - B și trei prin dispersia aditivului în amestecul prepolimeric - P. Aceste compozite au fost formate pentru a determina influența ordinii de aditivare asupra caracteristicilor finale ale compozitelor. Toate materialele compozite formate au fost supuse tratamentului

termic recomandat de producătorul sistemului epoxidic și apoi au fost extrase epruvetele pentru analize.

Proprietățile fizice finale ale acestor materiale (densitate și căldură specifică) au fost evaluate și cu ajutorul legii amestecurilor (care, în mod evident, nu ține cont de modul de dispersie și conduce la aceleași rezultate pentru toate materialele formate cu același aditiv). În acest context trebuie menționat și faptul că legea amestecurilor, așa cum este aceasta utilizată de majoritatea autorilor, ține cont cel mult de forma particulelor de aditiv și nu de dimensiunile sau natura acestuia, tabelul 5.12.

Tabelul 5.12. Densitățile materialelor compozite aditivate cu 2% rație volumică.

[g/cm ³]	LA min	A	B	P	LA max
Rășină	1,1280	1,1280	1,1280	1,1280	1,1280
Amidon	0,3118	1,0900	1,1655	1,2400	1,1175
Talc	0,5204	1,1127	1,1600	1,0867	1,1210
Argilă	0,3328	1,1450	1,2123	1,1247	1,1179
Li ₂ TiO ₃	1,2951	1,1800	1,2083	1,1320	1,1300
Al ₂ O ₃ TiO ₂	3,2182	1,2313	1,1800	1,0678	1,1440
CNT	0,0028	1,1460	1,1633	1,1253	1,1067

Variațiile densităților materialelor formate pot fi puse pe seama interacțiunilor chimice dintre aditivi și anumite componente chimice ale celor două componente ale sistemului epoxidic care conduc la o densitate mai mare sau mai mică a lanțurilor polimerice. În cazul unui aditiv ca argila, talcul și titanatul de aluminiu, complet insolubile, rezultatele n-ar trebui să depindă de tipul inițial de dispersie. În cazul nanotuburilor este cunoscut faptul că acestea absorb mari cantități de substanță și rezultatele sunt vizibile în ceea ce privește densitatea finală.

În cazul dispersării inițiale în prepolimer se poate considera că particulele de aditiv sunt înconjurate de un volum vâscos aflat în proces de polimerizare și deci nu ar trebui să mai existe interacțiuni de natură chimică. În acest caz atât densitățile materialelor cât și căldurile specifice ar trebui să aibă valori apropiate de cele prezise de legea amestecurilor.

5.4.1. Analiza termică a materialelor aditivate

În ceea ce privește căldurile specifice (tabelul 5.13 și figura 5.6) se poate constata că valorile măsurate au de cele mai multe ori valori inferioare celor așteptate, fapt ce se datorează interacțiunilor chimice care conduc, practic, la un nou tip de polimer – rezultatele cele mai apropiate de cele date de legea amestecurilor se obțin pentru aditivii insolubili, cu excepția argilei (datorită biocomponentei acesteia).

Tabelul 5.13. Căldura specifică a compozitelor aditivate cu 2% determinată pe intervalul 60°-100°C.

[J/g°C]	LA min	A	B	P	LA max
Rășină	7,2420	7,2420	7,2420	7,2420	7,2420
Argilă	0,437069	0,95438	0,52461	0,51503	7,131656
Al ₂ O ₃ TiO ₂	0,988387	0,96075	0,80915	0,79261	7,149754
Li ₂ TiO ₃	3,312836	0,81324	0,86674	0,95315	7,194650
Talc	0,810799	0,75331	0,94690	0,87093	7,144660
CNT	44,15534	0,99018	0,71393	0,93112	7,456960
Amidon	4,971876	0,42052	1,06833	0,65440	7,216920

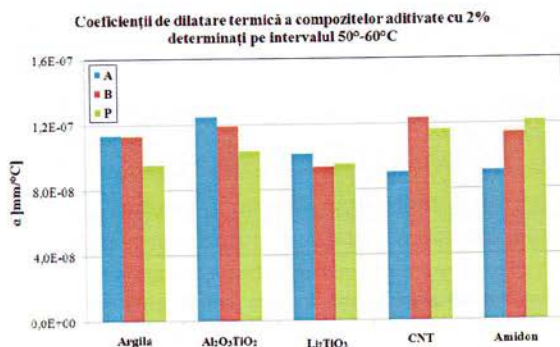


Fig. 5.7. Coeficienții de dilatare termică, determinați pe intervalul 50-60°C, ai compozitelor aditivate cu 2% rație volumică de diferite pulberi.

În cazul nanotuburilor de carbon materialele formate sunt cu atât mai dense cu cât vâscozitatea mediului de dispersie este mai mică, iar pentru cazul dispersiei în prepolimer, se poate considera că nanotuburile de carbon sunt acoperite de polimer înainte de a absorbi o cantitate foarte mare de substanță.

Pentru toate materialele formate a fost studiată stabilitatea dimensională. Coeficienții de dilatare termică au fost determinați pe două intervale de temperatură ce corespund la două zone de liniaritate ale tuturor curbelor de dilatare înregistrate de TMA. Aceste două zone corespund una unui interval de temperatură inferior valorii temperaturii ce corespunde tranziției sticloase a polimerului și una unui interval de temperatură aflat peste această valoare. Producătorul rășinii precizează că rășina complet polimerizată și tratată termic în conformitate cu recomandările poate atinge o valoare de aproximativ 90°C pentru valoarea temperaturii de tranziție sticloasă.

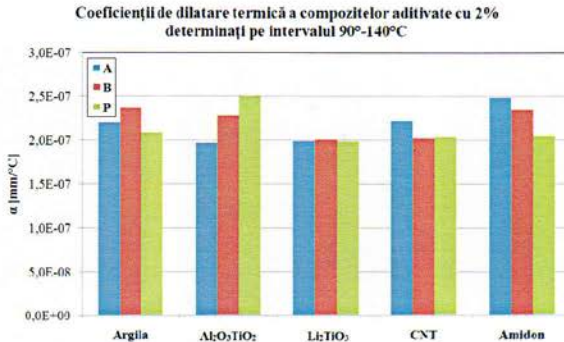


Fig. 5.8. Coeficienții de dilatare termică, determinați pe intervalul 90-140°C, ai compozitelor aditivate cu 2% rație volumică de diferite pulberi.

Din punctul de vedere al aditivului utilizat din analiza graficelor din figura 5.7 și figura 5.8 se pare că metoda de dispersie inițială nu afectează stabilitatea termică a compozitului aditivat cu titanat de litiu, iar ca observație generală, rația foarte mică de aditiv nu modifică, într-o măsură importantă, stabilitatea termică a materialelor.

5.4.2. Analiza SEM a materialelor aditivate

Așa cum se poate observa și în imaginile obținute prin SEM, prezența aditivului produce modificări mai mult sau mai puțin importante. În cazul microscopiei electronice zonele mai dense ale materialului au o strălucire mai puternică în imagine. Toate probele supuse acestui tip de analiză au fost recoltate în urma debitării în jet de apă a epruvetelor pentru celelalte analize efectuate și au grosimi variind de la 1mm până la 2 mm. Suprafața analizată este cea rezultată în urma trecerii jetului de apă.

Analiza SEM poate furniza informație imagistică despre modul în care, în acest caz, particulele de aditiv sunt dispersate în matrice. De asemenea, la rezoluție mai înaltă, imaginile obținute pot releva existența sau inexistența interfeței între volumul polimerului și suprafața particulei de aditiv. Pentru scopul acestei etape a cercetării – efectul dispersiei inițiale – analiza SEM se dovedește un instrument util.



Fig. 5.9. Imaginea suprafeței de debitare în jet de apă a materialelor aditivate cu argilă.

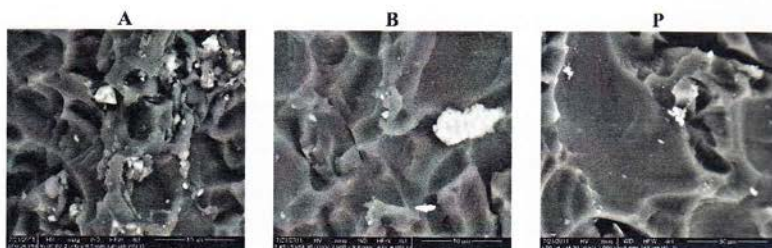


Fig. 5.10. Imagine în adâncime (detalii ale imaginilor de mai sus).

Pentru materialele aditivate cu argilă (figura 5.9 și figura 5.10) se observă o diferență a suprafeței între materialele de tip A și cele din celelalte tipuri, în timp ce în cazul titanatului de litiu suprafețele au practic același aspect (figura 5.11 și figura 5.12). În cazul titanatului de aluminiu situația pare de asemenea diferită pentru materialul de tip A în cazul căruia se constată o densitate mai mare a particulelor (figura 5.13 și figura 5.14). În cazul talcului (figura 5.15 și figura 5.16) aspectul suprafeței este, încă o dată, aproape același, dar în imaginile de detaliu se pot observa microplăci de talc.

5.4.3. Analiza SEM - EDAX a materialelor aditivate

O altă categorie de analize au fost realizate cu ajutorul microscopului electronic, acestea desemnate cu acronimul EDAX reprezintă o analiză a elementelor existente într-o anumită zonă dintr-o probă supusă analizei SEM. În general, această analiză poate fi realizată cu orice microscop electronic de scanare, datorită faptului că atomii din probe sunt excitați datorită bombardamentului și emit radiații X caracteristice, pe baza cărora pot fi identificați. Imaginile diferitelor elemente din probe oferă informații despre dispersia aditivului în probă.

În figura 5.17 se pot observa foarte bine distribuțiile carbonului, oxigenului și clorului ca elemente constitutive ale rășinii epoxidice. Toate celelalte elemente (metale) sugerează prezența unor săruri solubile în rășină (sodiu, magneziu, potasiu) și insolubile, sau parțial solubile (aluminiu, siliciu, fier, calciu). În ceea ce privește concentrația acestor elemente în proba analizată, tot analiza EDAX poate oferi informații (figura 5.18).

Deși nu se pot desprinde concluzii clare după analiza unui număr redus de zone de pe suprafața materialului studiat se poate totuși interpreta existența zonei cu concentrație mare de aluminiu (figura 5.19) ca prezența unui conglomerat insolubil în componenta B (întăritor) a sistemului epoxidic. În egală măsură, sunt vizibile aglomerări de săruri de siliciu și de calciu, de asemenea, insolubile. Distribuțiile carbonului, oxigenului și clorului sunt asemănătoare celor pentru Argilă – A.

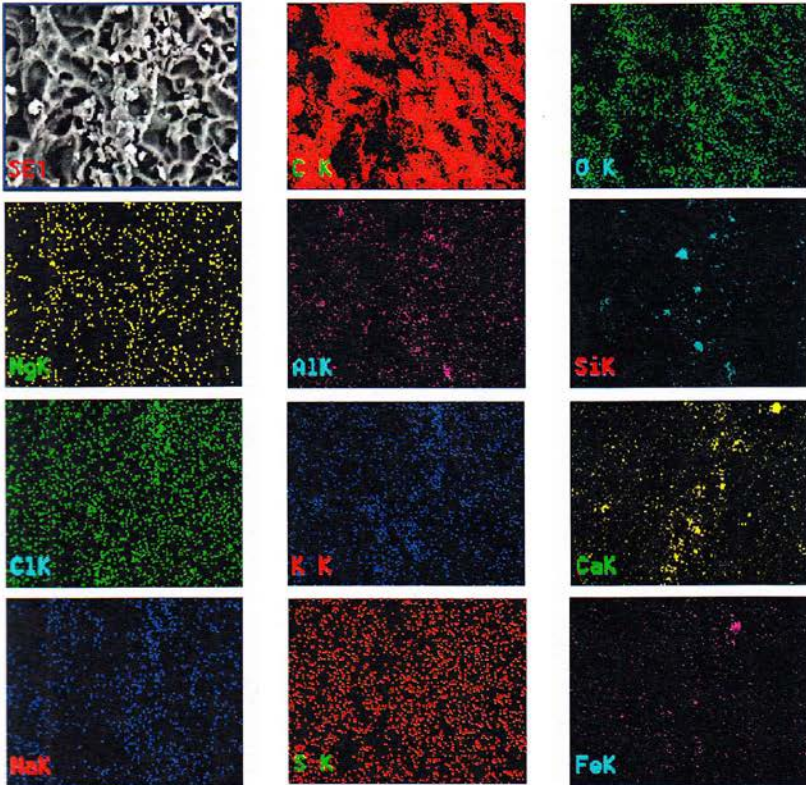


Fig. 5.17. Analiza SEM – EDAX a zonei scanate (stânga sus) și distribuțiile elementelor din probă în zona de interes. Argilă – A.

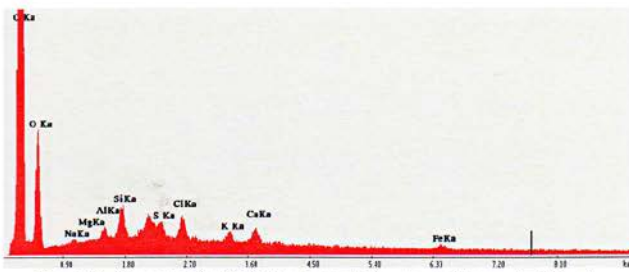


Fig. 5.18. Concentrația diferitelor elemente în zona de interes. Argilă – A.

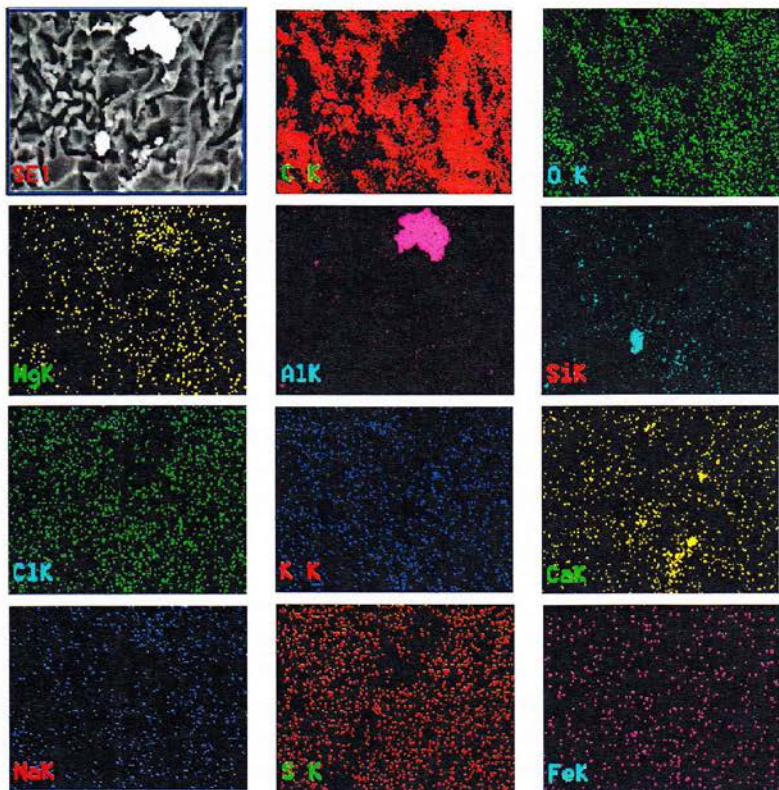


Fig. 5.19. Analiza SEM – EDAX a zonei scanate (stânga sus) și distribuțiile elementelor din probă în zona de interes. Argilă – B.

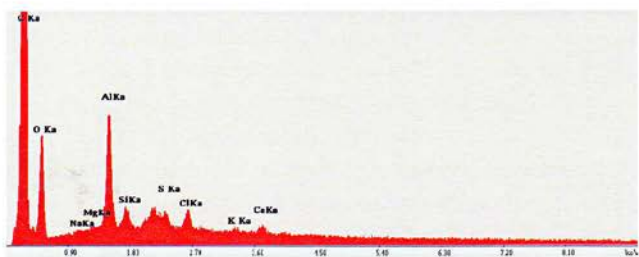


Fig. 5.20. Concentrația diferitelor elemente în zona de interes. Argilă – B.

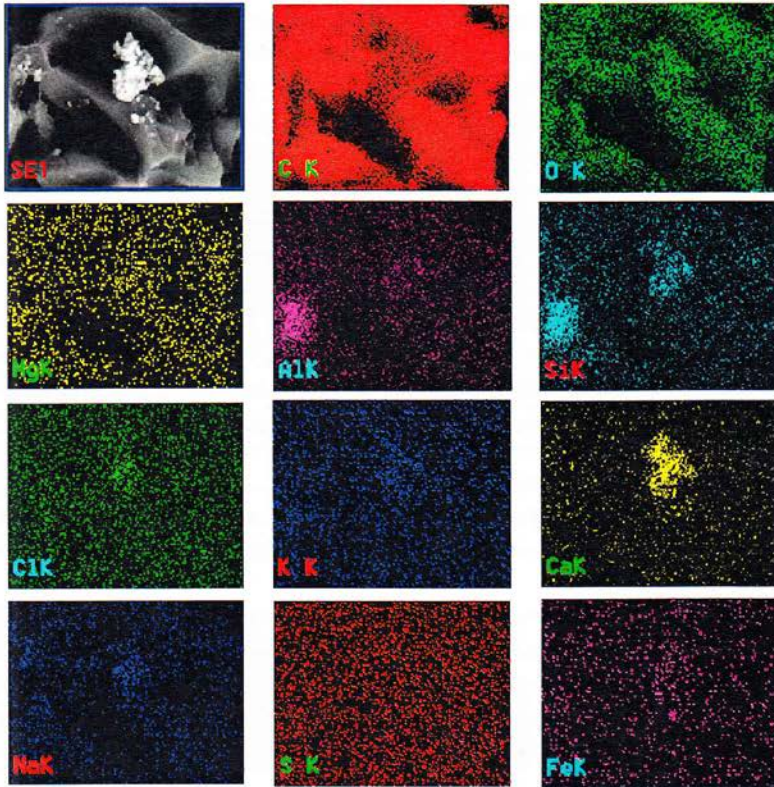


Fig. 5.21. Analiza SEM – EDAX a zonei scanate (stânga sus) și distribuțiile elementelor din probă în zona de interes. Argilă – P.

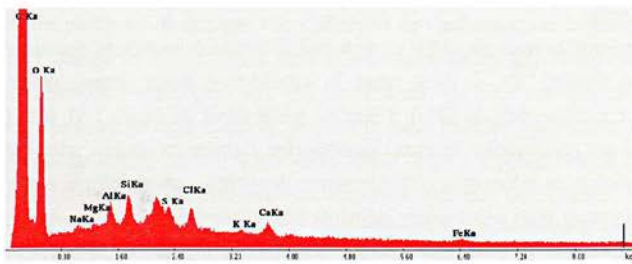


Fig. 5.22. Concentrația diferitelor elemente în zona de interes. Argilă – P.

În cele prezentate mai sus nu s-au făcut referiri la două tipuri de aditivi dintre cei folosiți pentru studiu. Aceștia sunt CNT, în cazul cărui au fost observate aglomerări masive ale nanotuburilor în matricea polimerică și amidonul, pentru că o a doua etapă a studiului se referă strict la materiale aditivate cu amidon.

Pentru toate celelalte materiale, ca o regulă, se constată că pot apărea modificări ale aspectului matricei polimerice ca urmare a aditivării (figurile 5.20 – 5.40). Aceste modificări depind de natura pulberii și de maniera de realizare a dispersiei inițiale. Analiza SEM-EDAX ar trebui însoțită de analiza de difracție de radiație X pentru determinarea apariției unor eventuale zone de cristalinitate datorate prezenței particulelor cristaline ale aditivilor.

Dat fiind faptul că pentru fiecare tip de aditiv utilizat rețeta de formare a compozitelor a fost (din punct de vedere constitutiv) aceeași, materialele formate ar trebui să aibă aceleași proprietăți. Variațiile observate permit concluzia că este posibil un alt nivel de control al proprietăților finale, controlul prin dispersia inițială.

5.4.5. Proprietăți mecanice ale compozitelor aditivate

Pentru toate materialele formate au fost efectuate teste la încovoiere în trei puncte pentru a obține informații referitoare la influența aditivului și a modului de dispersie inițială a acestuia asupra proprietăților mecanice.

Este de așteptat ca în cazul materialelor aditivate proprietățile mecanice să fie ușor reduse (în funcție de cantitatea de aditiv și de natura acestuia, de dimensiunile particulelor) dacă particulele de pulbere sunt distribuite aleator în matrice. Fiecare particulă de aditiv (insolubil) va constitui un concentrator microscopic de efort care va genera efecte macroscopice. Toate testele efectuate au respectat standardele § 3, iar în figura 5.41 sunt prezentate rezultatele obținute pentru compozitele aditivate cu titanat de litiu. Pentru fiecare material format au fost testate câte trei epruvete, rezultatele prezentate pentru proprietățile mecanice fiind deduse după analiza statistică a setului de date obținute.

Concentrațiile mici de aditiv nu ar trebui să producă modificări majore ale valorilor parametrilor studiați, fie și dacă luăm în considerare legea amestecurilor (ponderea proprietăților matricei este de 98%). Totuși se pot observa, în figura 5.41 și în figura 5.42, mici variații ale parametrilor în cazul materialelor formate cu același aditiv. Aceste mici variații coroborate cu informațiile obținute pentru densitățile materialelor ar putea conduce la ipoteza că prezența unui aditiv poate influența polimerizarea materialului cu efecte diferite în îmbunătățirea sau prejudicierea calității interfeței și în ceea ce privește scăderea sau mărirea densității lanțurilor polimerice.

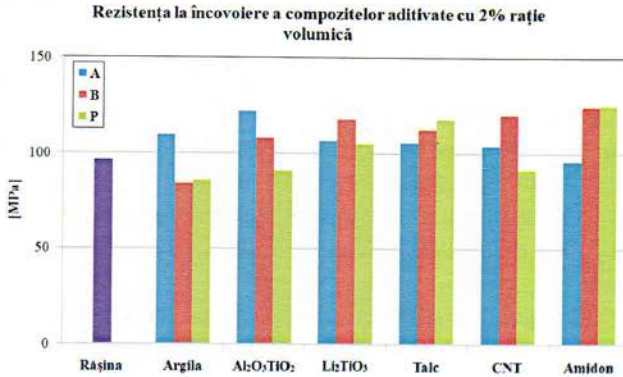


Fig. 5.42. Rezistența la rupere prin încovoiere a compozitelor aditivate cu 2% rație volumică.

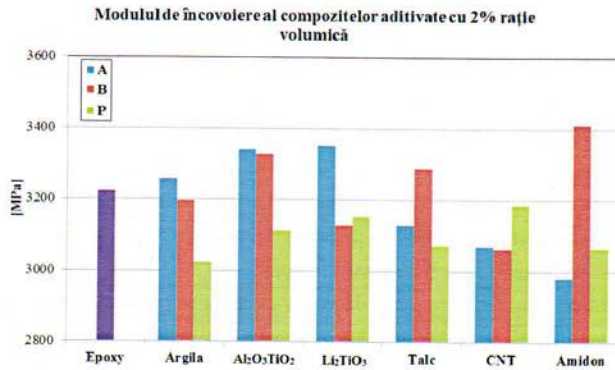


Fig. 5.43. Modulul de încovoiere al compozitelor aditivate cu 2% rație volumică.

Aditivarea cu titanat de litiu sau talc (indiferent de tipul dispersiei inițiale) conduce la obținerea unor materiale cu rezistență mai bună la încovoiere. Pentru toți ceilalți aditivi valorile rezistenței la încovoiere (mai mari sau mai mici decât valoarea corespunzătoare rășinii epoxidice) par a depinde de tipul dispersiei inițiale. În cazul utilizării amidonului, rezistența la încovoiere are practic aceeași valoare pentru compozitele de tip B și pentru cele de tip P. În ceea ce privește modulul de încovoiere cele mai bune răspunsuri sunt date de aditivarea cu amidon în materialele de tip B. În egală măsură cele mai slabe răspunsuri sunt obținute în cazul amidon – A. Numai în cazul utilizării nanotuburilor de carbon toate valorile modului sunt mai mici.

5.4.5. Analiza tribologică a materialelor aditivate

Utilizarea argilei, cu conținutul relativ mare și insolubili dar și cu o biocomponentă, conduce la formarea unor materiale susceptibile de transformări de natură chimică în timpul tratamentelor termice (descompunerea termică), astfel în timpul consolidării conexiunilor polimerice apar intruziuni gazoase care determină apariția microdefectelor în matrice. Prezența componentelor anorganice (aluminosilicați) insolubile reprezintă un inconvenient major. Dacă în primă fază există o interfață matrice – granulă de aditiv, aceasta poate dispărea sau poate fi iremediabil afectată de degradarea biocomponentei conducând la o matrice friabilă cu rezistență mică la uzură.

Talcul, aditiv cu duritate mică, ușor de mărunțit, ar putea fi folosit pentru a asigura un mediu de dispersie mai bun pentru alți aditivi împiedicând agregarea acestora (prin creșterea locală relativă a vâscozității). Conținutul chimic ai acestuia, stabili din punct de vedere chimic, nu pot produce modificări chimice importante. Efectele asupra materialelor formate nu sunt spectaculoase. Aditivarea cu cantități mai mari de aditiv ar conduce la un material cu proprietăți reduse. Datorită prezenței talcului rezistența la uzură a acestor materiale ar trebui să fie extrem de redusă.

Titanatul de aluminiu se disociază în doi oxizi extrem de stabili (cel de aluminiu – foarte dur și cel de titan – foarte stabil) contribuind la creșterea discontinuităților în rețeaua polimerică cu efecte în transmiterea eforturilor între faze și, la nivel microscopic, al materialului. Mai mult, fiind insolubil ar necesita o mărunțire (măcinare) prealabilă pentru a evita existența granulelor mari în rețeaua polimerului. Datorită prezenței particulelor dure în matricea polimerică materialele ar trebui să prezinte rezistențe mari la uzură.

Titanatul de litiu: dacă are loc o disociație electrolică (datorată reactivității ionilor de litiu) în întăritorul rășinii ar putea constitui o oportunitate pentru plasarea ionilor în rețeaua polimerică (cu efecte directe în planul proprietăților electromagnetice) coroborată cu stabilizarea termică generată de prezența dioxidului de titan. Această ipoteză trebuie verificată.

Utilizarea nanotuburilor de carbon și a amidonului sunt cele despre care nu se poate face vreo predicție. În cazul nanotuburilor de carbon absorbția de material este atât de mare încât, practic, nu se poate spune dacă polimerizarea a avut loc în condiții optime (din punctul de vedere al proporției corecte rășină – întăritor). Mai mult, tendința de aglomerare a nanotuburilor conduce la o matrice discontinuă cu proprietățile afectate. În cazul amidonului, dacă acesta este solubil în materialul inițial, se obține un material omogen, iar în cazul în care se dispersează uniform în matricea polimerică conduce la formarea unui material cu caracteristici îmbunătățite.

În figura 5.44 este prezentată evoluția în timp a coeficientului de frecare pentru materialele aditivate cu titanat de litiu. Diferența de valori sesizabilă între materialul de tip A și cel de tip B nu poate fi explicată decât prin existența unor modificări induse de modul inițial de dispersie. Situații asemănătoare au fost observate și pentru celelalte material

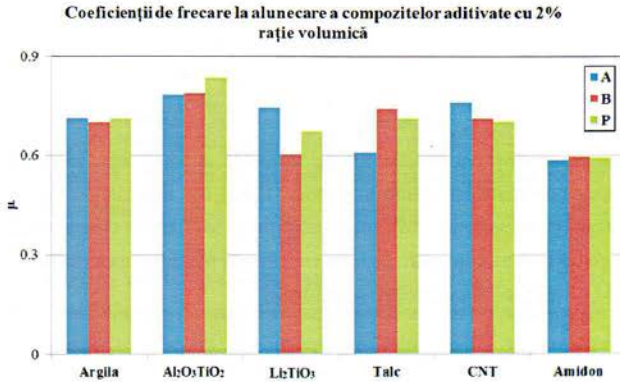


Fig. 5.45. Coeficientul de frecare la alunecare a compozitelor aditivatate cu 2% rație volumică.

Din punctul de vedere al coeficientului de frecare cele mai mici valori se obțin în cazul aditivării cu amidon (indiferent de tipul dispersiei inițiale). Valorile cele mai mari se obțin pentru materialele aditivatate cu titanat de aluminiu și în acest caz valorile sunt aproximativ egale pentru toate cele trei tipuri de materiale formate. Variații relativ mari se pot observa numai în două cazuri: titanat de litiu – B (în raport cu celelalte două tipuri) și talc – A (de asemenea raportat la celelalte două tipuri).

Materialele formate au fost analizate și din punctul de vedere al uzurii și rezultatele sunt prezentate în figura 5.46.

În figura 5.47 este prezentată uzura abrazivă a materialelor aditivatate cu titanat de litiu și se poate observa un comportament foarte bun al materialului de tip B. În ceea ce privește uzura, cele mai bune rezultate se obțin în cazul materialelor aditivatate cu amidon și, încă o dată, aceste rezultate practic nu depind de tipul dispersiei inițiale. Toate analizele au fost efectuate pe serii de câte cinci epruvete din fiecare material iar rezultatele prezentate sunt medii statistice ale rezultatelor corespunzătoare obținute în cazul fiecărei probe.

5.4.6. Analiza proprietăților electromagnetice ale materialelor aditivatate

Conform legii amestecurilor parametricii electromagnetice ai compozitelor formate prin aditivarea matricei epoxidice cu diverse pulberi nu ar trebui să depindă de tehnica inițială de dispersie. Cei patru parametri menționați la § 3.6. au fost determinați pentru toate materialele înainte și după aplicarea tratamentului termic recomandat de producătorul rășinii. În cazul aditivării, este posibilă o modificare mai importantă a valorilor parametrilor electromagnetici datorită distrugerii componente organice prezente în matricea polimerică.

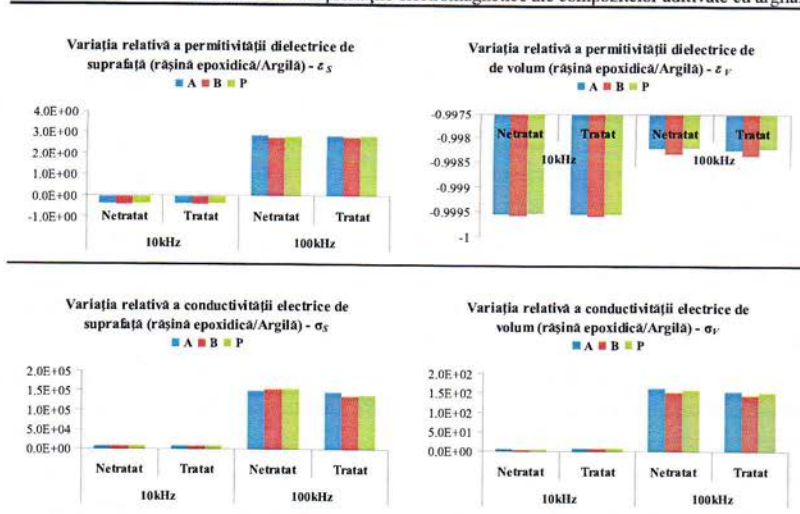
În tabelele 5.14 – 5.19 sunt prezentate variațiile relative ale parametrilor studiați, în

Materiale compozite aditivatate cu matrice epoxidică

raport cu valorile parametrilor corespunzătoare rășinii epoxidice. Variația relativă a parametrului a fost evaluată conform relației $\bar{\chi} = \frac{\chi_m - \chi_0}{\chi_0}$, unde χ_m valoarea măsurată a parametrului materialului, χ_0 valoarea parametrului pentru rășină.

Se mai poate observa același tip de influență a aditivului (indiferent de natura acestuia) asupra proprietăților electromagnetice finale ale materialelor (atât aspectul de suprafață, cât și cel de volum). Aditivarea contribuie la mărirea conductivității electrice, efect mai pregnant la frecvențe mari. În ceea ce privește permitivitatea dielectrică de volum, la frecvența de 10 kHz, aceasta aproape se dublează.

Tabelul 5.16. Proprietățile electromagnetice ale compozitelor aditivatate cu argilă.



Se poate observa cu ușurință din datele prezentate că nu se poate vorbi de modificări semnificative induse de tratamentul termic aplicat materialelor, cum nu se poate vorbi de modificări importante induse proprietăților electromagnetice de utilizarea uneia sau altele dintre metodele de dispersie inițială. Singura observație interesantă este legată de efectul aditivării asupra permitivității dielectrice de suprafață (scădere la frecvența de 10 kHz, creștere la frecvența de 100 kHz).

Comportamentul amintit anterior este observabil și în cazul ultimilor doi aditivi, cu observația necesară că în cazul materialelor aditivatate cu nano-tuburi de carbon și tratate termic, sistemul de măsură a prezentat instabilități ce nu au permis înregistrarea datelor experimentale. Acelaș tip de efect a mai fost observat și în alte studii referitoare la materiale aditivatate cu CNT sau ferite și se datorează, în primul rând, faptului că atât nanotuburile de

carbon, cât și particulele de ferită nu sunt numai sensibile la câmpul electromagnetic dar au și un comportament dependent de frecvența câmpului aplicat [88, 89].

Ca și în cazul proprietăților termice ale materialelor formate și analizate, efectele aditivării nu sunt foarte importante, dată fiind concentrația redusă a aditivilor. În plus, în cazul proprietăților electromagnetice, nici efectele tipului de aditivare nu par a avea o importanță semnificativă. În aceste cazuri, s-ar putea spune, legea amestecurilor poate da rezultate apropiate de realitate.

5.5. Matrici epoxidice aditivate cu amidon

Utilizarea amidonului – nu modifică esențial niciuna dintre proprietățile materialelor formate [90] făcându-l un candidat ideal pentru a asigura mediul de dispersie al celorlalte pulberi. Prin faptul că poate fi foarte ușor funcționalizat ar putea fi utilizat și cu scopul de a introduce ioni în rețeaua polimerică. Este foarte solubil și se pot obține ușor dispersii uniforme în întăritor și în prepolimer figura 5.48. Dată fiind relativa lui instabilitate termică, amidonul ar putea fi folosit și ca agent care să asigure o neutralizarea mai facilă a rășinilor epoxidice folosite pe scară largă.

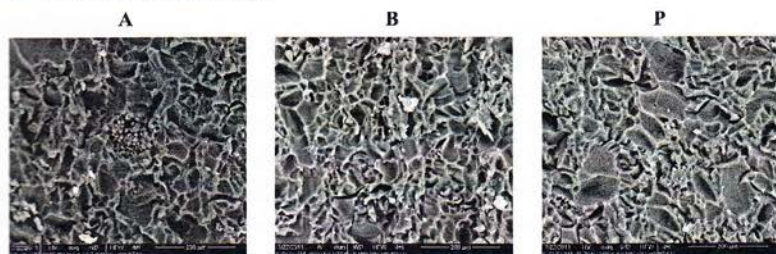


Fig. 5.48. Imaginea suprafeței de debitare în jet de apă a materialelor aditivate cu amidon.

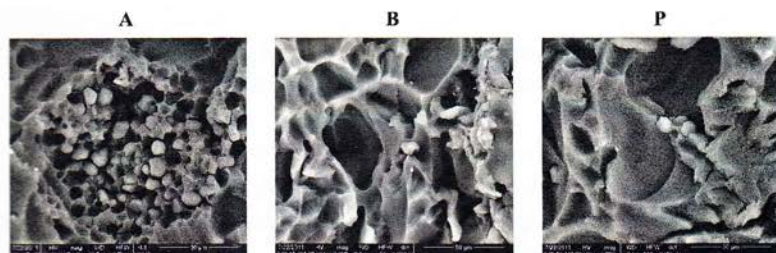


Fig. 5.49. Imagine în adâncime (detalii ale imaginilor de mai sus).

Un studiu mai aprofundat trebuie realizat pentru a identifica nivelul maxim de aditivare a rășinii cu amidon astfel ca proprietățile specifice ale polimerului să nu fie modificate esențial, dar

să se asigure o capacitate de dispersie ridicată (ipoteza de lucru fiind legată de ideea că o cantitate mare de amidon dispersată în una dintre componentele sistemului epoxidic conduce la o mai bună dispersie a unor cantități mai mari de alți aditivi).

Un astfel de studiu trebuie realizat prin analiza tuturor proprietăților polimerului aditivat mai ales în perspectiva utilizării acestuia pentru formarea materialelor armate cu țesături. Dacă prezența amidonului conduce la reducerea aderenței rășinii la fibre, soluția de aditivare nu este cea bună pentru că va conduce la obținerea unor materiale cu proprietăți mecanice superioare.

5.5.1. Formarea matricilor epoxidice aditivate cu amidon

Datorită proprietății amidonului de a facilita dispersia diferitor tipuri de pulberi în matricea polimerică fără a afecta proprietățile materialelor de bază, au fost formate materiale compozite aditivate cu concentrații diferite de amidon. Pe baza analizei proprietăților compozitelor aditivate cu rații volumice de 2% și a fotografiilor obținute prin scanare în microscopie electronică (figura 5.49) se constată că dispersia amidonului este aceeași în întăritor și în prepolimer, așa încât materialele aditivate cu diferite concentrații de amidon au fost realizate prin dispersia cantității necesare de amidon în prepolimer (amestecul de rășină cu întăritor).

Pentru determinarea influenței concentrației aditivului asupra proprietăților mecanice au fost formate mai multe probe de compozite aditivate cu amidon, după cum este redat în tabelul 5.20. Matricea este realizată din rășină Epiphen iar materialele au fost tratate termic pentru a obține cele mai bune proprietăți ale rășinii epoxidice. Toate probele au fost pregătite și formate în aceleași condiții pentru a evita eventualele diferențe induse de tehnica de formare.

Analizele efectuate asupra materialelor formate au fost cele descrise în § 3, vizând proprietățile termice (căldură specifică și dilatare termică), mecanice (date obținute prin teste de încovoiere) și teste tribologice (coeficient de frecare la alunecare, uzură prin frecare, uzură prin abraziune). Scopul este identificarea concentrației maxime de amidon ce poate fi utilizată fără modificarea proprietăților rășinii epoxidice.

5.5.2. Proprietăți termice ale matricilor epoxidice aditivate cu amidon

Ca și în cazul materialelor prezentate în secțiunea § 5.4. primele analize au vizat proprietățile termice ale compozitelor formate și testarea legii amestecurilor pentru evaluarea densităților și căldurilor specifice. În tabelul 5.21 sunt prezentate densitățile măsurate ale compozitelor aditivate cu amidon, precum și valorile minime și maxime ale acestora evaluate cu legea amestecurilor. Toate valorile măsurate se află în limitele date de Legea Amestecurilor. Cu L_{Amin} și L_{Amax} au fost desemnate valorile minime și respectiv maxime ale densităților, obținute prin aplicarea Legii Amestecurilor.

Tabelul 5.21. Densitățile materialelor compozite aditivate cu amidon.

[g/cm ³]	LA min	Valoare măsurată	LA max
Am1	1,0389	1,0825	1,1279
Am2	1,0441	1,0850	1,1275
Am3	1,1119	1,1200	1,1281
Am4	1,1763	1,1525	1,1292
Am5	1,1657	1,1473	1,1292
Am10	0,9002	1,0015	1,1157
Am15	1,0157	1,0662	1,1196
Am20	1,0231	1,0689	1,1172
Am25	1,1502	1,1405	1,1310
Am30	1,3684	1,2582	1,1593
Am35	1,2833	1,2160	1,1536
Am40	1,0884	1,1038	1,1194
Am45	1,3889	1,2786	1,1812
Am50	1,3086	1,2373	1,1724

Densitatea amidonului pulbere a fost determinată prin măsurarea masei unui volum cunoscut de pudră compactată (pentru a obține o valoare apropiată de cea recomandată spre utilizare de legea amestecurilor). În toate evaluările, densitatea rășinii epoxidice este cea măsurată în mod direct (prin măsurarea masei și volumului) pentru rășina epoxidică polimerizată și tratată termic în condițiile recomandate de producător.

Și în acest caz se poate observa faptul că valorile determinate ale căldurii specifice se încadrează în limitele date de legea amestecurilor. Căldura specifică a amidonului a fost măsurată în aceleași condiții ca și cea a materialelor aditivate și a rășinii folosind un creuzet încărcat cu amidon compactat, pentru a asigura condiții cât mai apropiate de cele impuse de utilizarea legii amestecurilor.

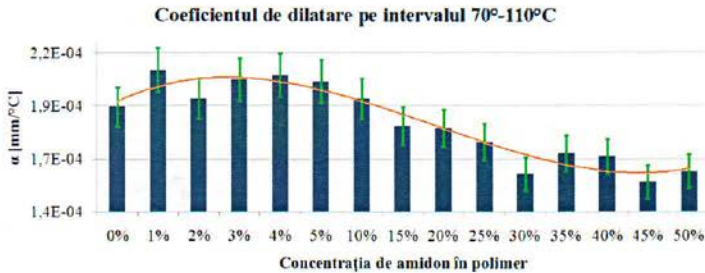


Fig. 5.50. Coeficientul de dilatare termică, determinat pe intervalul 70-100°C, al compozitelor aditivate cu amidon.

Analiza coeficientului de dilatare termică pentru materiale aditivate cu amidon prezentată în figura 5.50, arată că stabilitatea termică a materialelor crește o dată cu creșterea concentrației amidonului. Scăderea stabilității dimensionale observabilă la concentrații mici poate fi pusă pe seama intruziunilor gazoase generate de faptul că amidonul pulbere conține o cantitate mare de aer ce nu are timp suficient să se degaje în timpul amestecului. La concentrații mari acest inconvenient dispare datorită faptului că în timpul amestecării mecanice au loc interacțiuni între un număr mult mai mare de particule. Pentru o concentrație de 10% a amidonului valoarea coeficientului de dilatare este, practic, aceeași cu cea măsurată pentru rășina epoxidică.

5.5.3. Analiza calitativă a acțiunii agenților chimici asupra matricilor aditivate cu amidon

Unul dintre scopurile pentru care rășina epoxidică a fost aditivată cu amidon, pe lângă cele legate de îmbunătățirea proprietăților fizice, este acela de a instabiliza chimic matricea epoxidică pentru facilitarea neutralizării acesteia.

Pentru acest studiu au fost folosiți ca agenți corozivi: benzenul, acidul clorhidric, hidroxidul de sodiu și acidul percloric (ultimii trei în concentrație de 10%). Probele testate au fost supuse unui tratament de deshidratare (o coacere la 104° C timp de patru ore) după care tratamentul chimic efectiv a durat șapte zile și a avut loc la temperatura laboratorului. În tabelele 5.23 – 5.26 sunt prezentate imagini microscopice ale unor probe supuse atacurilor chimice.

În tabelele de mai jos sunt prezentate două categorii de imagini denumite față (imagini ale suprafețelor probelor formate în matrițe) și lateral (imagini ale urmelor de tăiere în urma jetului de apă). Ca o observație generală, în cazul tuturor probelor cea mai distructivă acțiune a avut-o benzenul. În volumele epruvetelor supuse atacului chimic ale acestora apar fracturi care delimitează zone de tip solzi, la diferite adâncimi. În general, epruvetele tratate cu benzen se deformează plastic iar integritatea lor este compromisă.

Probele tratate cu benzen devin foarte friabile și după tratamentul respectiv nu se mai poate vorbi de probe paralelipipedice. Cealalți agenți chimici (în concentrațiile menționate anterior) au acțiuni cu atât mai intense cu cât concentrația amidonului în matrice este mai mare (cum se poate observa în tabelul 5.23. matricea epoxidică nu este afectată de ultimii trei agenți chimici) efectul lor fiind observabil prin schimbarea culorilor probelor (cu cât concentrația amidonului este mai mare, cu atât schimbarea de culoare este mai intensă).

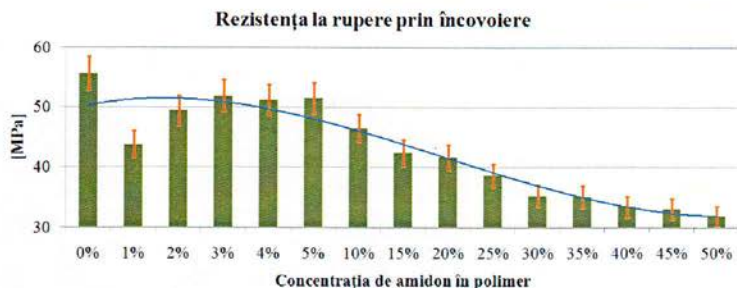


Fig. 5.52. Rezistența la rupere prin încovoiere a matricilor epoxidice aditivate cu amidon.

Ceilalți doi parametri analizați prezintă o tendință descrescătoare o dată cu creșterea concentrației de amidon.

Atât scăderea rezistenței la rupere cât și scăderea valorii energiei de rupere se datorează prezenței amidonului care împiedică dezvoltarea lanțurilor polimerice lungi în matrice, una dintre consecințe fiind aceea că eforturile nu se vor mai transmite întregului material, ci numai unor zone separate, favorizând ruperea.

Statistic analizând rezultatele, o interpretare ar putea fi următoarea: cu cât mai mult amidon se găsește în rețea, cu atât mai puține sunt lanțurile polimerice, transmiterea eforturilor fiind înlocuită dintr-una de tip continuu în una de tip discret. Mai precis, la concentrații mici sau în absența amidonului suprafața interfacială redusă (sau absentă) favorizează transferul eforturilor prin lanțuri polimerice (transfer continuu). În cazul concentrațiilor mari de aditiv suprafața interfacială este din ce în ce mai mare iar transferul eforturilor nu se mai face prin intermediul unei singure faze, ci prin intermediul interfeței între cele două faze. Cum amidonul este uniform dispersat în matrice este ușor de imaginat o alternanță de tip polimer – amidon – polimer – amidon etc, pe orice direcție din material, în acest caz transferul eforturilor este discret, prin intermediul interfeței. Chiar și în condițiile unei calități ridicate ale acesteia, dimensiunea pulberii duce la fragmentarea, la discretizarea proprietăților materialului format.

Ca și în cazul proprietăților termice se poate observa că o concentrație de 10% a amidonului în matricea epoxidică nu conduce la modificări majore ale proprietăților acesteia. Singura modificare notabilă (dar nu importantă) se poate observa în cazul rezistenței la rupere prin încovoiere.

Concentrațiile mici de amidon par a avea ca efect o creștere a energiei de rupere, ceea ce coroborat cu informațiile legate de densitatea materialelor (vezi § 5.5.2.) pot conduce la concluzia că adăugarea unor mici cantități de amidon în amestecul pre-polimeric favorizează o compactare mai bună a lanțurilor polimerice.

5.5.5. Analiza tribologică a materialelor aditivate cu amidon

Testele tribologice, efectuate în configurația știft pe disc, cu pinul din compozit și discul din oțel, indică faptul că o concentrație de 10% a amidonului în matricea epoxidică nu modifică valoarea coeficientului de frecare la alunecare specific rășinii (figura 5.54). În ceea ce privește uzura, cel mai rezistent material este cel aditivat cu 15% amidon, în timp ce materialul aditivat cu 10% prezintă o uzură de aproximativ trei ori mai mică decât rășina neaditivată (figura 5.55).

Uzura abrazivă este mai importantă în cazul rășinii aditivate cu 10% amidon decât în cazul rășinii epoxidice neaditivate dar diferențele nu sunt semnificative. Dacă în cazul uzurii avem un comportament de tip șa (o scădere pentru valorile medii ale concentrației amidonului) în cazul uzurii abrazive (figura 5.56) rezultatele par a fi aleatoare, factorii care influențează acoperind de la forma și dimensiunile suprafeței de contact, până la valoarea temperaturii în laborator în timpul testelor și calitatea contactului dintre discul suport și hârtia abrazivă.

5.5.6. Proprietăți electromagnetice ale materialelor aditivate cu amidon

Folosind metodele descrise în § 3.6. au fost studiate proprietățile electromagnetice ale matricilor epoxidice aditivate cu amidon și dependența acestora de concentrația pulberii de aditivare. Parametrii luați în considerare au fost (ca și la § 5.4.5.) conductivitatea electrică (de volum și de suprafață), respectiv permitivitatea dielectrică (de volum și de suprafață).

Ca și în cazul materialelor aditivate cu 2% pulberi, rezultatele sunt prezentate sub forma variației relative a parametrilor studiați în raport cu valorile de referință ai acestora (cei corespunzători rășinii epoxidice). În figurile 5.57 și 5.58 sunt prezentate rezultatele referitoare la permitivitatea dielectrică și se pot observa distribuțiile oarecum aleatoare ale acestora. Cu linii continue au fost reprezentate tendințele generale ale evoluției parametrilor, la cele două frecvențe de măsurare.

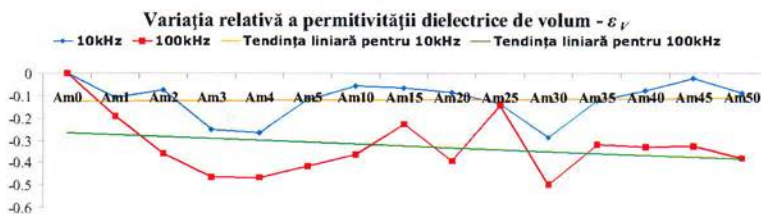


Fig. 5.58. Variația relativă a permitivității dielectrice de volum a materialelor aditivate cu amidon.

Variațiile observate, atât în cele două grafice de mai sus cât și în cele două de mai jos pot fi explicate în ipoteza neuniformității proprietăților. Cu toate că materialul a fost considerat omogen și izotrop este posibil ca în anumite zone concentrațiile de aditiv să fie diferite.

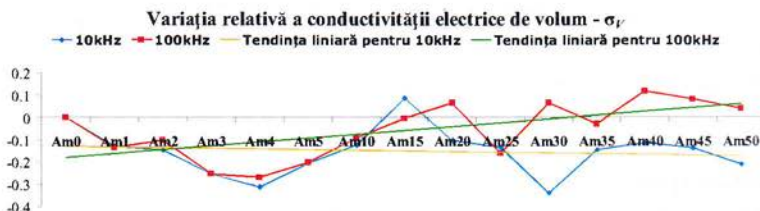


Fig. 5.60. Variația relativă a conductivității electrice de volum a materialelor aditivate cu amidon.

În figurile 5.59 și 5.60 sunt prezentate dependențele conductivităților electrice de suprafață și de volum în funcție de concentrația de amidon și de frecvența de măsurare. Aparent, tendința conductivității (atât de suprafață, cât și de volum) este de creștere cu concentrația amidonului la frecvența de 10 kHz și de scădere cu concentrația aditivului la frecvența de 100 kHz. Analizând global tendințele evoluțiilor parametrilor electromagnetici se poate observa că influența amidonului este foarte mică, cele mai mari variații putând fi observate în cazul permitivității dielectrice de volum.

5.6. Rășină epoxidică aditivată – concluzii

Utilizarea aditivilor pentru a modifica proprietățile unei matrici polimerice pare a reprezenta o tehnică facilă dacă se iau în considerare natura polimerului, natura și dimensiunile pulberilor de aditivare, tehnica de dispersie inițială a pulberii de aditivare și, nu în ultimul rând, tehnica de formare a materialelor. În ceea ce privește scopurile inițiale pentru care aceste studii au fost întreprinse se poate spune:

- există o influență a tehnicii dispersiei inițiale asupra proprietăților finale ale materialelor aditivate, chiar dacă la concentrațiile analizate această influență este mică;
- apar diferențe, datorate tipului de dispersie, mai ales în ceea ce privește densitățile materialelor formate – aceste diferențe pot fi puse pe seama unor eventuale interacțiuni dintre constituenții pulberilor și constituenții sistemului epoxidic;
- legea amestecurilor nu prevede diferențe (ce experimental au fost observate) între materiale cu aceeași constituție formate cu tehnici de dispersie diferite;
- proprietățile rășinii epoxidice sunt foarte puțin modificate de prezența aditivilor utilizați (indiferent de natura acestora) datorită concentrațiilor mici;
- utilizarea diversilor aditivi în aceeași matrice poate fi folosită ca tehnică de schimbare a

proprietăților matricei (câte un aditiv pentru o proprietate);

- utilizarea amidonului ca aditiv, indiferent de modul de dispersie, conduce la diminuarea coeficientului de frecare la alunecare și cu rezistență mare la uzură;

- rezultatul obținut pentru uzura materialului de tip B aditivat cu argilă poate fi pusă pe seama instabilizării rețelei polimerice, acesta se comportă ca un material granular, cu pierderi foarte mari;

- în cazul materialului de tip B aditivat cu titanat de litiu situația e inversă, acesta conducând la un material cu rezistență mare la uzură. În acest caz ar putea fi vorba de disocierea electrolitică a moleculei ionice cu eliberarea ionilor de litiu și a dioxidului de titan bine cunoscut pentru stabilitatea sa chimică și termică, dar și pentru proprietățile pe care le induce ca aditiv;

- nanotuburile de carbon nu pot fi folosite direct, datorită faptului că absorb o cantitate foarte mare de substanță (cu excepția cazului în care sunt dispersate în prepolimer când se poate considera că înainte de a se încălca prin absorbție sunt acoperite de polimer). Datorită absorbției, gazele din interiorul nanotuburilor sunt eliberate și se produce o spumare semnificativă a amestecului (utilizarea unui antispumant ar conduce la formarea unui material cu mai puține intruziuni gazoase, dar ale cărui proprietăți ar fi influențate de agentul respectiv);

- materialele aditivate cu amidon se formează foarte ușor iar dispersia aditivului este uniformă, indiferent de concentrația acestuia;

- ee înregistrează variații ale parametrilor studiați pe domenii ce pot fi grupate în concentrații mici (1 – 5%) și concentrații mari (25 – 50%);

- pentru concentrații intermediare și, în special pentru o concentrație de 10%, practic materialul se comportă ca rășina epoxidică neaditivată;

- analiza parametrilor electrici (conductivitate electrică de volum și de suprafață, permitivitatea dielectrică de volum și de suprafață) au evidențiat doar mici variații ale parametrilor, independent de valoarea concentrației de amidon;

- un material conținând amidon ar permite dispersia uniformă a altor aditivi (nanotuburi de carbon, ferite) ținând cont de faptul că în condiții de dispersie directă și o rație de 2% a nanotuburilor de carbon a fost dificil de obținut prin procedee mecanice;

- o concentrație de 10% a amidonului în rețeaua polimerică înseamnă o posibilitate mult mai mare de introducere a ionilor în rețeaua polimerului (în condițiile utilizării amidonului funcționalizat) coroborată cu posibilitatea ca prezența acestuia să facă mai facilă neutralizarea rășinii după expirarea timpului de viață al reperului;

- analiza calitativă a efectului agenților chimici asupra rășinilor epoxidice aditivate cu amidon a evidențiat efectul cu atât mai mare al agentului cu cât concentrația de amidon este mai mare;

6. COMPOZITE ARMATE CU ȚESĂTURI ȘI MATRICE EPOXIDICĂ ADITIVATĂ CU AMIDON

6.1. Preliminarii

În general, sintagma *materiale compozite avansate* desemnează un material bi-componentă cu armătură ordonată, proiectat pentru anumite condiții de utilizare. Ordonarea armăturii în matrice conduce la obținerea unor proprietăți mecanice speciale pe anumite direcții ale materialului. Pentru că este aproape imposibilă ordonarea perfectă a fibrelor în matrice, de obicei se utilizează aglomerări de fibre, fascicule, imersate în matricea polimerică, acest ansamblu putând denumirea de lamină. Pentru realizarea compozitelor cu proprietăți proiectate, aceste lamine sunt suprapuse și lipite cu adezivi speciali. O altă variantă, din ce în ce mai des folosită, este utilizarea structurilor țesute imersate în matricea polimerică [91, 92, 93, 94, 95]. Metodele de formare a materialelor compozite sunt prezentate, pe larg, în nenumărate surse bibliografice și în general este vorba despre metode tehnologice care implică existența unei echipări corespunzătoare.

Forma, structura și proprietățile dorite ale compozitelor formate determină metoda și tehnicile de formare, fiind oricând posibile suprapuneri ale metodelor utilizate în general sau îmbinări ale diferitor etape ale acestora. În ceea ce privește compozitele hibride, în care armătura este imersată într-un polimer aditivat, metodele de formare vor fi, de asemenea, hibride.

Utilizarea țesăturilor pentru obținerea compozitelor armate prezintă avantaje și dezavantaje. În prima categorie se pot include: posibilitatea obținerii suprafețelor sinuoase sau complicate (lucru imposibil în condițiile utilizării laminelor), precum și asigurarea distribuției ordonate a fibrelor atât în compozit cât și în timpul manevrării acestora. Printre dezavantaje, poate cel mai important este: diminuarea parametrilor mecanici caracteristici ai materialelor.

Această diminuare este doar aparentă deoarece comparațiile specialiștilor sunt făcute în raport cu lamina ortotropă și este vorba de una dintre cele două direcții ale țesăturii. În fapt, făcând o analiză completă, pentru o lamină ortotropă proprietățile mecanice îmbunătățite se obțin la aplicarea eforturilor pe direcția de armare (răspunsul materialului fiind unul de tip compozit: matrice – interfață – fibre), pe celelalte două direcții materialul răspunde ca un polimer fragmentat de prezența unor mici inserții). În cazul utilizării

țesăturilor (țesături simple, cu fasciculele din urzeală și bătaie dispuse alternativ sub și peste), proprietățile mecanice sunt superioare celor ale polimerului pe două direcții (chiar dacă ele sunt ușor inferioare celor obținute la laminele ortotropice pe direcția de armare. Utilizarea țesăturilor ca elemente de armare mai prezintă un avantaj. Acesta este dat de posibilitatea (generată de păstrarea poziției regulate a fibrelor) de a forma materiale prin polimerizarea directă a matricei în întreg volumul materialului, în același timp. Acest tip de formare scoate din discuție problemele ridicate în general (în cazul materialelor laminate obținute cu pre-preg-uri ortotropice) de lipiturile dintre lamine.

6.3. Lamine

Din țesăturile astfel pregătite au fost formate lamine (compozite cu un singur strat de armătură-țesătură) atât cu matrice epoxidică, cât și cu matrice aditivată cu 10% amidon, rășina epoxidică utilizată în acest caz fiind Epolam. Pentru a avea grosimi constante ale laminelor, aceste materiale au fost formate între două foi de sticlă, astfel încât excesul de material polimeric s-a scurs. Cele două foi de sticlă au fost pregătite ca pentru o matriță (§ 4.3.) dar, fără a folosi garnituri pentru izolare.

Foile de material astfel formate au fost tratate termic pentru atingerea proprietăților optime ale rășinii și au fost determinate proprietățile electromagnetice ale materialelor astfel formate. Au fost extrase, apoi, epruvete pentru încercările de tracțiune și pentru testele termice.

6.3.1. Proprietăți electromagnetice ale laminelor

Ca și în cazurile anterioare au fost analizate (folosind metodele descrise § 3.6.) proprietățile electromagnetice ale laminelor formate cu armături din fibre de sticlă (S), fibră de carbon (C) și (M) țesătură mixtă (fascicule alternative de fibre de carbon și fibre aramidice). În cele ce urmează laminale sunt marcate cu L (lamină) urmat de simbolul precizat pentru țesătură, LM, LS, LC matricea fiecărei lamine fiind realizată din rășină epoxidică sau din rășină epoxidică aditivată cu amidon. În acest ultim caz, pe lângă cele două litere deja menționate, va apărea și A.

Conductivitățile electrice de suprafață ale laminelor (atât cu matrice neaditivată, cât și cu matrice aditivată) sunt prezentate în figurile 6.6 și 6.7. Pentru ambele tipuri de matrice se constată o creștere a conductivității electrice o dată cu creșterea frecvenței de măsurare pentru laminele armate cu țesătură din fibră de sticlă, rezultat previzibil ținând cont de faptul că sticla este un excelent izolator. De altfel, la o analiză mai atentă se poate observa că nu există, în cazul laminelor de tip S, o dependență a conductivității electrice de suprafață de tipul de matrice – măsurarea vizează conductivitatea de suprafață a polimerului iar adăugarea a 10% amidon nu modifică această valoare.

Datorită proprietăților electrice ale fibrelor de carbon era de așteptat ca materialele formate cu acestea să aibă conductivități electrice ridicate (atât de volum, cât și de suprafață). Rezultatele obținute confirmă cele intuite, dar ele sunt dependente de frecvența de măsurare în cazul matricilor aditate. În cazul matricilor neaditate, conductivitățile electrice de suprafață ale laminelor de tip C și de tip M nu depind de frecvență și au valori foarte ridicate comparativ cu aceleași tipuri de lamine dar cu matrice aditivată. Acest rezultat ar putea fi interpretat ca un efect al îmbunătățirii calității interfeței fibră-polimer datorat prezenței amidonului. Se poate constata că, în cazul matricilor neaditate, conductivitatea electrică de suprafață a laminelor de tip M este mai mare decât a celor de tip C, deși prezența fibrelor de carbon este mai importantă în cele din urmă.

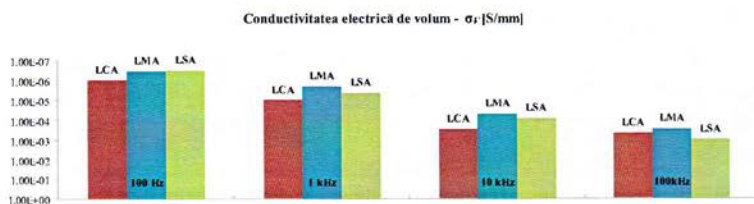


Fig. 6.7. Conductivitatea electrică de volum a laminelor cu matrice epoxidică aditivată.

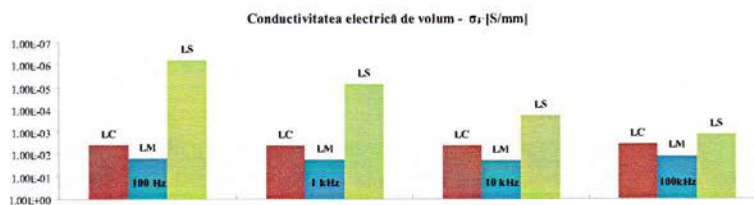


Fig. 6.8. Conductivitatea electrică de suprafață a laminelor cu matrice epoxidică.

Aceleași observații pot fi făcute și cu privire la conductivitățile electrice de volum (figurile 6.7 și 6.8) ale laminelor studiate, cu observația că laminele armate cu fibră de sticlă și având matrice aditivată cu amidon au o conductivitate electrică ușor mai ridicată decât laminele armate cu țesătură mixtă.

În ceea ce privește permitivitățile dielectrice (atât de volum, cât și de suprafață) este de așteptat ca cele mai mici valori să fie atinse pentru laminele armate cu fibre de sticlă, iar cele mai mici în cazul laminelor armate cu fibre de carbon (figurile 6.9 – 6.12). În cazul laminelor cu matrice aditivată se poate observa o independență de frecvență a valorilor permitivităților dielectrice, în timp ce pentru laminele cu matrice epoxidică observația este valabilă numai pentru laminele armate cu fibră de sticlă.

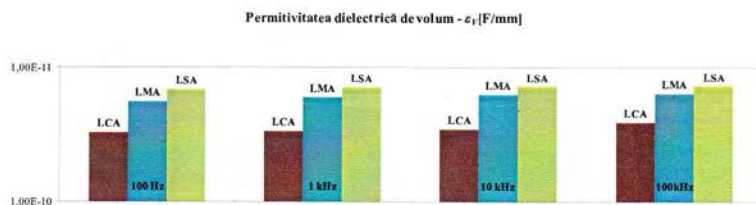


Fig. 6.11. Permitivitatea dielectrică de volum a laminelor cu matrice epoxidică aditivată.

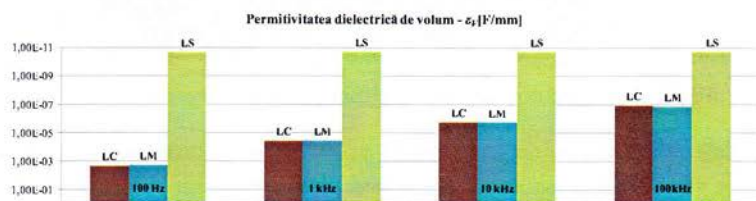


Fig. 6.12. Permitivitatea dielectrică de volum a laminelor cu matrice epoxidică aditivată.

Ținând cont, din etapa proiectării materialului, de pozițiile posibile ale unei țesături sau altele în interiorul materialului final, proprietățile electromagnetice ale acestuia pot fi controlate, într-o oarecare măsură.

6.3.2. Proprietăți termice ale laminelor

Analiza proprietăților termice ale laminelor a fost efectuată conform metodelor prezentate la § 3.1. - 3.3. și a vizat: determinarea coeficientului de dilatare termică al laminelor pe direcție perpendiculară pe țesătură; determinarea căldurii specifice a laminelor; determinarea coeficientului de conductivitate termică (pe direcție perpendiculară pe planul de armare).

În ceea ce privește stabilitatea dimensională a laminelor se poate observa cu ușurință, în figura 6.13, că materialele cu matrice neaditivată au o stabilitate mai mare și că indiferent de natura matricei materialele armate cu fibră de carbon sunt cele mai stabile. Un asemenea rezultat este explicabil dacă se ține cont de faptul că fibrele de carbon prezintă un coeficient de dilatare negativă pe direcție transversală. De asemenea, privind din perspectiva legii amestecurilor, și rezultatele obținute pentru laminele armate cu fibre de sticlă sunt explicabile prin prisma stabilității dimensionale a fibrelor de sticlă.

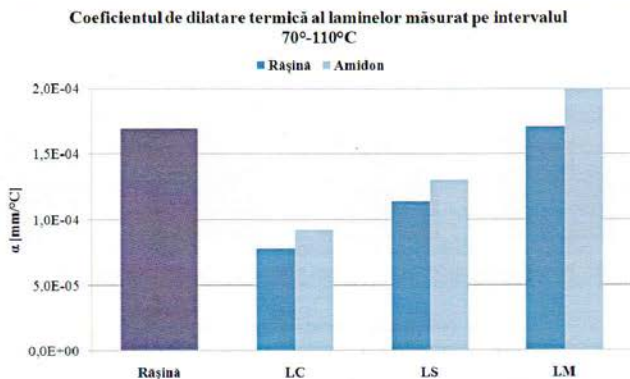


Fig. 6.13. Coeficienții de dilatare termică ai laminelor evaluate pe intervalul 70°-100°C.

Căldura specifică (figura 4.14) prezintă, pentru laminele cu matrice epoxidică, valori inferioare valorii căldurii specifice a rășinii. Pentru laminele cu matrice epoxidică aditivată cu amidon valoarea căldurii specifice este mai mare, comparativ cu laminele cu matrice aditivată. Scăderea căldurii specifice sub valoarea corespunzătoare rășinii epoxidice se datorează prezenței fibrelor în matrice.

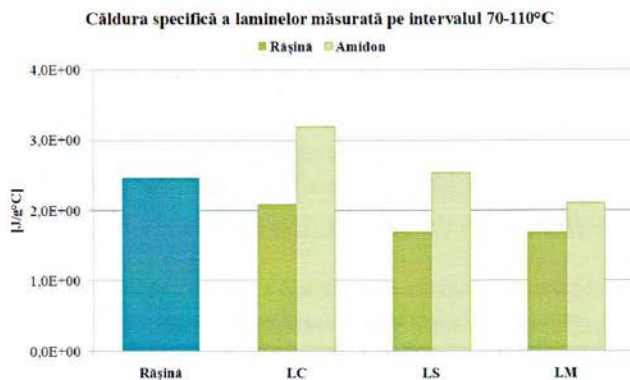


Fig. 6.14. Căldurile specifice ale laminelor evaluate pe intervalul 70°-100°C.

În ceea ce privește conductivitatea termică a laminelor se poate observa (figura 6.15) că pentru toate laminele coeficientul de conductivitate termică este superior celui corespunzător rășinii epoxidice, fapt ce se datorează în exclusivitate prezenței țesăturilor. În cazul țesăturii mixte, aportul țesăturii este cel mai important, cele două tipuri de lamine prezentând practic aceeași valoare a coeficientului de conductivitate termică.

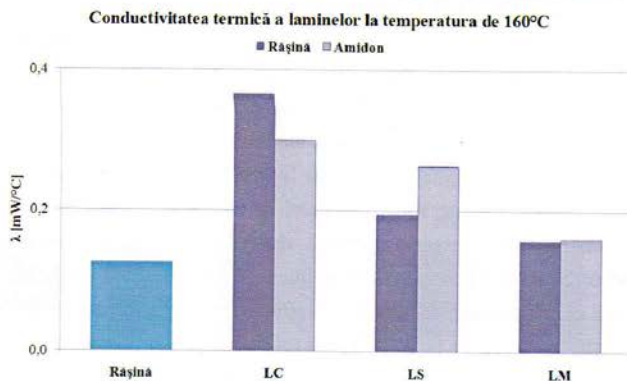


Fig. 6.16. Conductivitățile termice ale laminelor evaluate la 160°C.

Rezultatele prezentate pentru testele termice reprezintă valori medii ale datelor experimentale culese pe câte cinci epruvete din fiecare material. Datorită faptului că singurul reper pentru studierea conductivității termice este indiul (temperatură de topire 156° C) investigațiile au fost făcute în jurul temperaturii de 160° C, mult peste valoarea temperaturii admise pentru rășina epoxidică.

6.3.3. Proprietăți mecanice ale laminelor

Din materialele formate au fost extrase epruvete pentru teste standard de tracțiune (epruvetele recomandate pentru testarea laminelor ortotrope). Pentru analiza proprietăților au fost folosite atât datele furnizate de aplicația mașinii de testare la tracțiune, cât și date furnizate de analizorul optic, deoarece mașina de tracțiune nu furnizează date privind contracția materialului pe direcție perpendiculară pe direcția de încărcare.

Spre deosebire de laminele ortotrope în cazul cărora modulele de elasticitate pe direcția de armare și perpendicular pe direcția de armare sunt complet diferite ca valoare, în cazul laminelor armate cu țesături cele două valori trebuie să fie apropiate. În cazul țesăturii mixte ar putea exista o diferență mai mare datorită unei densități mai mari a fibrelor de un anumit tip pe o direcție, figura 6.16. În plus, diferențe ar putea fi induse și din tehnologia de obținere a țesăturilor care presupune aplicarea unei pretensionări asupra tuturor fasciculelor din urzeală. Asupra fasciculelor din bătaie nu se aplică eforturi suplimentare, acestea fiind scurte (lățimea țesăturii $l \div 1,2$ m).

Pentru analiza modului în care proprietățile unei lamine armate cu țesătură, se modifică în funcție de direcția de aplicare a eforturilor, au fost supuse testelor de tracțiune epruvete (lamine) având înclinări ale urzelii față de direcția de aplicare a încărcării de la 0° la 45°. Acest tip de teste a vizat și verificarea validității aplicării modelului laminei

ortotrope pentru lamina armată cu țesătură.

În figurile 6.17 – 6.20 sunt prezentate evoluțiile în timp ale forțelor de încărcare la testele de tracțiune. Cum viteza de deplasare a bacurilor a fost setată pentru valoarea constantă de 0,5 mm/min durata poate fi foarte ușor convertită în deplasare (alungire). Cu aceasta se poate observa că valori mari ale modulului de elasticitate se obțin în cazul laminelor angajate la unghiuri mici (acolo unde în structura materialului există fibre lungi – până la 10°). Peste valoarea de 10° a unghiului de angajare, materialele se comportă ca materialele termoplastice – curgere, datorită alunecării relative a fibrelor scurte, fără distrugerea matricei, ceea ce denotă o calitate ridicată a interfeței fibră – matrice.

Cele mai mici valori ale modulului de elasticitate se obțin în cazul armării cu țesătură din fibră de sticlă iar acest fapt poate fi asociat modulului de elasticitate redus al fibrelor de sticlă, comparativ cu cele de carbon și cele aramidice. Se pot constata mici diferențe în cazul armării cu țesătură mixtă, datorate raportului diferit de fibre.

Pentru descrierea proprietăților unui material laminat format prin lipirea laminelor armate cu țesături sunt necesari (§ 2.11.) următorii parametrii pentru fiecare tip de lamină în parte: E_x modulul de elasticitate pe direcția x (direcția urzeii), E_y modulul de elasticitate pe direcția y (direcția bătaii), ν_{xy} și ν_{yx} coeficienții Poisson corespunzători încărcărilor la tracțiune pe direcțiile menționate anterior, G modul de forfecare. Toate aceste constante au fost determinate pe seturi de câte zece lamine pentru fiecare tip de țesătură și pentru fiecare din cele două tipuri de matrice, prin utilizarea analizorului optic și a mașinii de tracțiune (§ 3.4.).

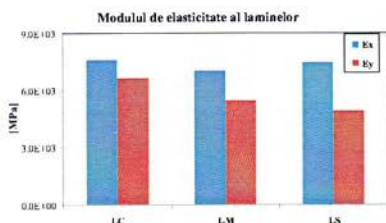


Fig. 6.21. Matrice epoxidică.

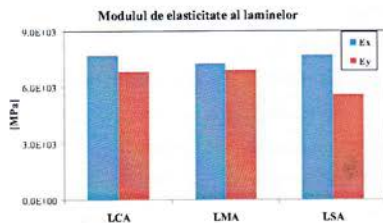


Fig. 6.22. Matrice epoxidică aditivată cu amidon.

Se observă că valorile modulelor de elasticitate pe cele două direcții (figurile 6.21 și 6.22) sunt ușor diferite, fapt ce poate fi explicat prin aceea că la fabricarea țesăturii urzeala este tensionată în timp ce bătaia este doar așezată în urzeală. De asemenea pot fi constatate ușoare mărimi ale modulelor de elasticitate în cazul laminelor armate cu țesătură mixtă și matrice aditivată. Valorile prezentate sunt obținute pe regiunile de comportament elastic ale laminelor (figura 6.23) și trebuie menționat faptul că laminele nu au fost testate până la

rupere deoarece nu se poate face un studiu de rupere al laminatelor pe mașina de tracțiune.

Pe baza valorilor determinate pentru cele două module de elasticitate și cele două valori ale coeficienților Poisson (figurile 6.24 și 6.25) pentru fiecare lamină în parte, au fost evaluate valorile modulelor de forfecare pentru fiecare tip de țesătură și fiecare dintre cele două matrici (figurile 6.26 și 6.27).

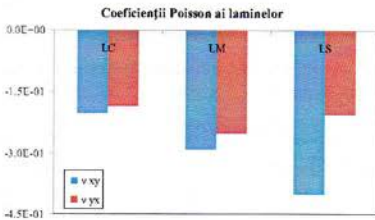


Fig. 6.24. Matrice epoxidică.

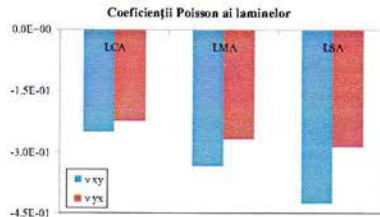


Fig. 6.26. Matrice epoxidică aditivată cu amidon.

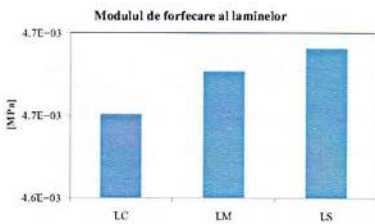


Fig. 6.26. Matrice epoxidică.

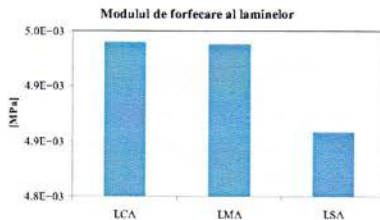


Fig. 6.27. Matrice epoxidică aditivată cu amidon.

În cazul țesăturii de fibră de sticlă, valoarea mică a modului de forfecare este datorată alunecării relative a fibrelor din urzeală și bătaie în condițiile în care, probabil, între acestea nu există punți polimerice în cazul matricii aditate. În timpul formării, vâscozitatea mai mare a amestecului pre-polimer/amidon nu permite acestuia pătrunderea între fasciculele de fibră de sticlă.

Pe baza modelului prezentat (§ 2.11.) pentru evaluarea constantelor elastice ale laminei ortotrope nu au putut fi regăsite valorile măsurate ale modulelor de elasticitate măsurate la diverse unghiuri de încărcare și asta, în primul rând, deoarece în cadrul modelului se presupune o stare de încărcare plană, imposibil de obținut în cazul laminatelor armate cu țesături datorită distribuției spațiale a fibrelor.

6.4. Materiale armate cu mai multe straturi de țesături, pseudo-laminate

Prin așezarea strat cu strat a țesăturilor îmbibate cu prepolimer sau prepolimer aditivat în matrice s-au format materiale compozite simetrice cu lamine din țesături. Materialele obținute pot fi numite pseudolaminate, datorită tehnicilor diferite de formare. În

cazul dat, compozitul a fost format prin înglobarea țesăturilor direct în matrice, permițând polimerizarea matricei în același timp în tot volumul materialului (inclusiv prin spațiile libere dintre urzile și bățile țesăturilor și între diversele straturi de țesături), în timp ce în cazul clasic al laminării, laminele sunt impermeabile și sunt lipite între ele folosind adezivi adecvați.

Pentru studiu s-au format atât lamine din fiecare tip de țesătura înglobate în matrice epoxidică cât și matrice epoxidică aditivată cu amidon (prezentate anterior), dar și pseudo-laminate cu arhitecturile date în tabelul 6.4. Pentru țesătura din fascicule de fibre de carbon a fost folosit indicele C, pentru țesătura mixtă, M iar pentru țesătura din fascicule din fibre de sticlă, S.

Unghiurile prezentate în tabelul de mai jos sunt relative la direcția urzelii țesăturii din fibră de carbon (straturile exterioare ale materialelor formate). Unghiurile pozitive descriu o rotație în sens trigonometric a urzelii materialului respectiv față de urzeala țesăturii din fibră de carbon în timp ce unghiurile negative descriu rotații în sens orar, față de același reper.

Tabelul 6.4. Arhitectura materialelor pseudolaminate.

Cod material	Tipul țesăturii						
	C	M	S	S	S	M	C
1	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
2	0°	+15°	+30°	+45°	-30°	-15°	0°
3	0°	+30°	+15°	0°	-15°	-30°	0°
4	0°	+45°	+30°	+15°	-30°	-45°	0°
5	0°	+15°	+30°	0°	-30°	-15°	0°
6	0°	+45°	+30°	+45°	-30°	-45°	0°

Tabelul 6.5. Materiale pseudo-laminate.

ML 1	Materiale compozite laminate cu matrice polimerică neaditivată (ML) și arhitecturi diferite conform tabelului 6.4.	MLA 1	Materiale compozite laminate cu matrice polimerică aditivată cu 10% Amidon (MLA) și arhitecturi diferite conform tabelului 6.4.
ML 2		MLA 2	
ML 3		MLA 3	
ML 4		MLA 4	
ML 5		MLA 5	
ML 6		MLA 6	

Densitățile materialelor au fost determinate în mod direct – prin măsurarea masei și volumului unui număr de zece epruvete pentru fiecare material în parte. Valorile apropiate ale densităților pentru materialele cu matrice epoxidică aditivată cu amidon ar putea fi o consecință a faptului că acest tip de matrice asigură o interfață mai bună cu armătura.

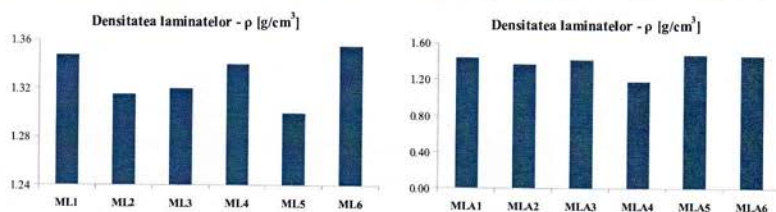


Fig. 6.28. Densitățile materialelor formate (pseudo-laminatelor).

6.4.1. Proprietăți termice ale pseudo-laminatelor

Pentru a descrie proprietățile termice ale materialelor formate, legea amestecurilor ar trebui aplicată pentru un ansamblu de șapte lamine și având ca valori de intrare valorile coeficientului de dilatare, căldurii specifice, coeficientului de conductivitate termică, grosimii și densității fiecărei lamine, precum și valorile densității și grosimii fiecărui material.

Constatarea imediată a fost aceea că grosimea oricărui material format este mai mică decât suma grosimilor laminelor din care este format (măsurată pe laminele prezentate la 6.3.). Aceste diferențe provin din faptul că, la formarea laminelor, acestea sunt complet înglobate în polimer în timp ce la formarea pseudo-laminatelor țesăturile nu sunt rigidizate de o matrice polimerică și în matrice se așază astfel încât să acopere toate golurile. Se poate vorbi, spre deosebire de laminate, de o întrepătrundere a țesăturilor care conduce la o mai bună așezare a acestora, una peste cealaltă, având efecte în ceea ce privește contactul între fibrele din diversele straturi adiacente. Spre deosebire de lamina din laminatul clasic, a cărei grosime este constantă, în acest caz, laminele vor avea grosimi diferite.

Contactele dintre straturile adiacente pot genera efecte asupra conductivității termice, conductivității electrice și, nu în ultimul rând, asupra proprietăților mecanice ale materialelor, datorită abaterii de la starea de încărcare plană a fiecărei lamine din laminat.

Utilizând metoda descrisă în § 3.2. au fost determinate valorile coeficienților de dilatare ai materialelor formate, perpendicular pe planul de armare, și acestea sunt prezentate în figura 6.29. În mod normal, conform legii amestecurilor, toate materialele formate cu unul dintre cele două tipuri de matrice, ar trebui să aibă aceeași valoare a coeficientului de dilatare termică. Oricum, valorile de mai jos nu prezintă variații foarte mari de la o arhitectură la alta, iar aceste variații pot fi puse pe seama cantităților mai mari de rășină din unele materiale.

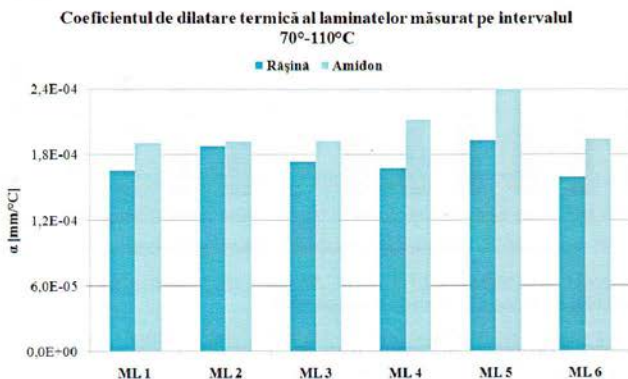


Fig. 6.29. Coeficienții de dilatare termică ai laminatelor măsurati pe intervalul 70°-100°C.

Valorile căldurii specifice pentru toate materialele pseudo-laminate sunt apropiate atât pentru matricea epoxidică (figura 6.31), cât și pentru matricea epoxidică aditivată. Diferențele de valori de la o arhitectură la alta pot fi puse pe seama cantităților diferite de matrice dintre straturile de țesătură. Materialele au fost formate astfel încât să aibă toate aceeași grosime, dar în cazul materialelor cu straturi înclinate există o mai bună împachetare a țesăturilor conducând la contacte cu arii mai mari între acestea și, evident, zone în care grosimea stratului de polimer este mai mare.

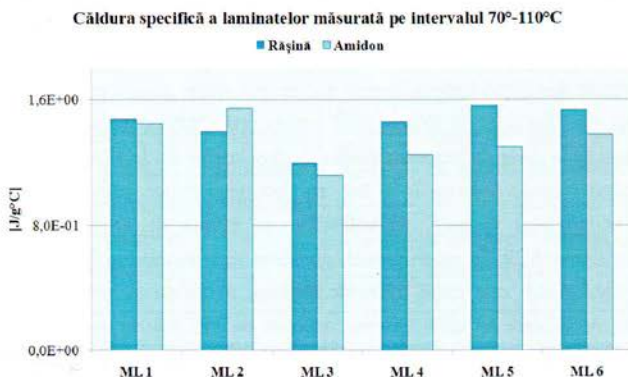


Fig. 6.31. Căldurile specifice ale laminatelor măsurate pe intervalul 70°-100°C.

Conductivitățile termice ale tuturor materialelor formate au fost evaluate utilizând metoda descrisă în § 3.1. – 3.3. și rezultatele sunt prezentate în figura 6.32. Dacă în cazul coeficientului de dilatare și cel al căldurii specifice, în interpretarea fenomenelor, contactele

dintre țesături nu sunt foarte importante, în acest caz acestea sunt esențiale pentru explicarea diferențelor de valori dintre diferitele materiale. Se poate constata că cea mai mică conductivitate termică corespunde materialului de tip 1. În acest caz, contactul dintre țesăturile adiacente este minim și cantitatea de rășină din probă este, de asemenea, minimă.

Cu cât contactul dintre țesăturile adiacente este mai mare, cu atât conductivitatea termică este mai mare. Și în acest caz, aplicarea legii amestecurilor ar conduce la obținerea aceleiași valori pentru toate materialele, ceea ce nu este confirmat prin analiza datelor experimentale.

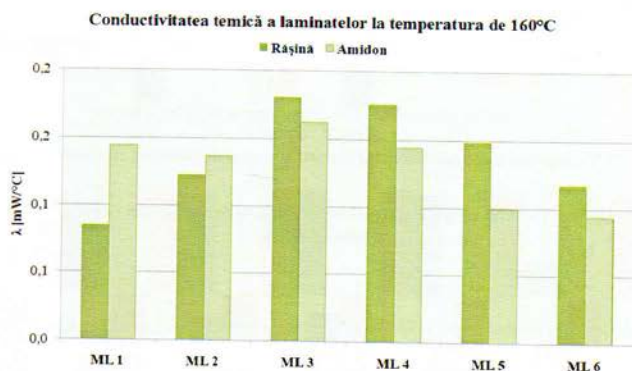


Fig. 6.32. Conductivitățile termice ale laminatelor măsurate pe intervalul 70°-100°.

6.4.2. Proprietăți electromagnetice ale pseudo-laminatelor

În cazul materialelor cu matrice epoxidică, acest fapt este evident, micile variații de la o arhitectură la alta putând fi atribuite defectelor de pe suprafețele pe care s-a efectuat măsurarea. Materialul de tip ML1 prezintă cea mai mare cantitate de rășină (datorită așezării paralele a fasciculelor de urzeală și bătaie din toate straturile de armătură). Pentru aceste materiale se poate observa, de asemenea, independența valorilor parametrilor de frecvența de măsurare.

În cazul materialelor cu matrice epoxidică aditivată, efectul matricei este mult mai important decât efectul țesăturii (fie ea din fibră de carbon) și se constată o mai mare dependență de frecvență a valorilor permitivității dielectrice de suprafață.

În cazul conductivității electrice de suprafață (figurile 6.35 și 6.36) se pot observa creșteri semnificative, asociate unei slabe dependențe de frecvență. Creșterile conductivității (față de valorile corespunzătoare celor două tipuri de matrici) se datorează prezenței țesăturii din fibră de carbon. Este ușor observabilă, de asemenea, quasi-independența valorilor măsurate de tipul de arhitectură a materialului pseudo-laminat. Atât în cazul

permitivității, cât și în cazul conductivității, creșterile sunt mai mici datorită matricei aditivată cu amidon.

Permitivitatea dielectrică de volum și conductivitatea electrică de volum, de asemenea, n-ar trebui să prezinte dependențe ale valorilor de tipul de arhitectură a armăturii, dar valorile lor pot fi influențate de defectele de pe suprafețele materialelor și de eventualele defecte interne.



Fig. 6.37. Variația relativă a permitivității dielectrice – pseudo-laminate cu matrice epoxidică.

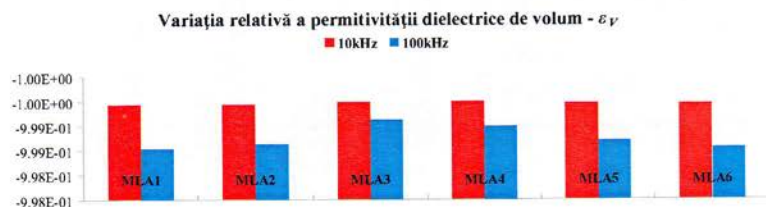


Fig. 6.38. Variația relativă a permitivității dielectrice – pseudo-laminate cu matrice epoxidică aditivată.

În cazul pseudo-laminatelelor cu matrice epoxidică, se constată variații mari ale valorilor obținute, relativ la valorile corespunzătoare pentru matrice. Această situație poate fi explicată prin prezența în interiorul materialelor a unor defecte (zone largi în care matricea nu există, zone largi de contact între țesături) ce afectează măsurătorile.

Toate măsurătorile efectuate vizează epruvete reduse ca dimensiuni (probabilitate mică de existență a defectelor), cu excepția măsurătorilor electrice, în cazul cărora parametrii geometrici ai sondei (aria) presupun – statistic – creșterea probabilității de măsurare peste defecte, chiar dacă măsurătorile au fost efectuate (câte 1.000) în cinci puncte diferite de pe suprafețele materialelor formate.

Utilizarea pre-polymerului aditivat cu 10% amidon permite o mai bună îmbibare a țesăturilor, înainte ca acestea să fie așezate în matriță, și conduce la obținerea unor materiale cu mai puține defecte și, rezultat coroborat cu stabilitatea termică a acestor materiale, la o interfață matrice – fibră de calitate superioară. În cazul rășinii epoxidice (matrice neaditivată), este posibil ca după așezarea țesăturilor în matrice, între anumite zone să nu existe rășină, ci goluri, datorate și unor eventuale zone rămase netratate în etapa inițială a

formării materialelor, generând efecte asupra măsurătorilor permitivității dielectrice de volum (figurile 6.37 și 6.38).

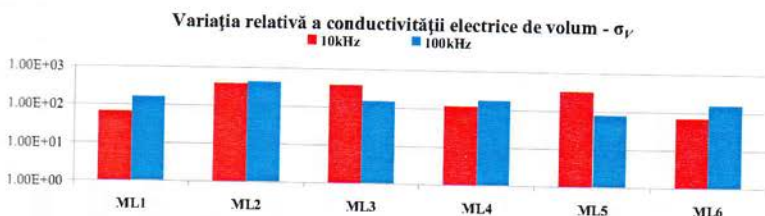


Fig. 6.39. Variația relativă a conductivității electrice – pseudo-laminate cu matrice epoxidică.

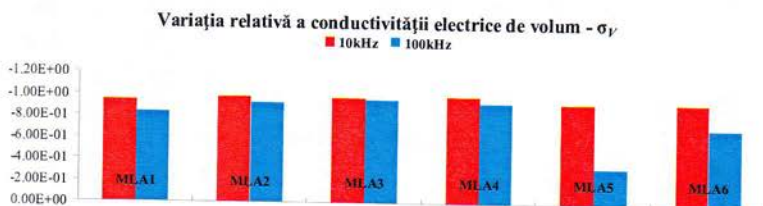


Fig. 6.40. Variația relativă a conductivității electrice – pseudo-laminate cu matrice epoxidică aditivată.

Pentru conductivitatea electrică de volum se poate constata o relativă independență a valorilor de tipul de arhitectură a materialului pseudo-laminat. Micile variații pot fi puse pe seama contactelor dintre țesături (în special între cea din fascicule din fibre de carbon și cea mixtă). Rezultatul obținut pentru MLA5 poate fi explicat numai pe baza existenței unor defecte, fie la suprafața materialului, fie în adâncimea acestuia.

Pentru toate proprietățile electromagnetice studiate, se pare că toate materialele pseudo-laminate cu matrice epoxidică aditivată au un comportament de tip matrice, în timp ce la celelalte comportamentul pare a fi semnificativ influențat de prezența armăturii. O problemă importantă pentru toate măsurătorile electromagnetice a fost generată de prezența armăturii mixte care, prin structura ei, introduce – din punct de vedere electric – o rețea de condensatoare cu comportament incontrolabil.

6.4.3. Proprietăți mecanice ale pseudo-laminatelor

Pentru obținerea constantelor mecanice ale laminatelor, din materialele formate au fost decupate epruvete pentru încercări la tracțiune și încovoiere. Metodele de testare respectă standardul SR EN ISO 527-4, pentru determinarea proprietăților de tracțiune și SR EN ISO 14125 pentru determinarea proprietăților de încovoiere. Testul de încovoiere a fost

făcut conform metodei A, încovoierea în trei puncte.

În figurile 6.41 – 6.43 sunt prezentate valorile medii ale unor parametri pe care aplicația software a mașinii de testare le funizează la cererea operatorului.

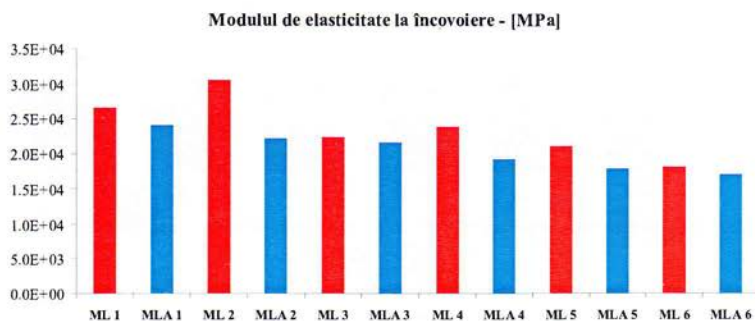


Fig. 6.41. Modulul de elasticitate la încovoiere al materialelor pseudo-laminate.

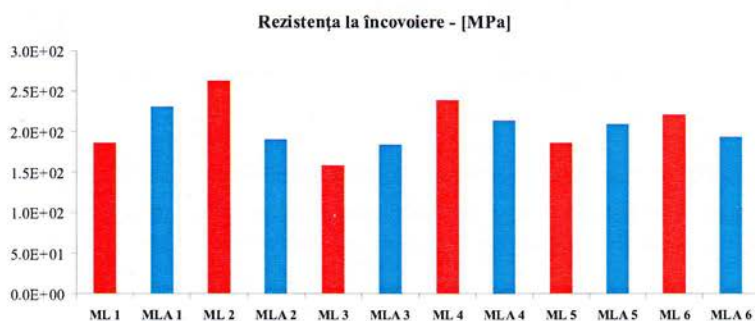


Fig. 6.43. Rezistența la încovoiere a materialelor pseudo-laminate.

În graficele de mai sus se poate constata că există mici variații între valorile parametrilor analizați, de la o arhitectură a armăturii la alta și de la o matrice la alta. Valorile mai mici ale modulului la încovoiere corespunzătoare arhitecturilor de tip 5 și 6, indiferent de tipul matricei, poate fi pus pe seama orientărilor complet diferite ale tuturor straturilor de armătură care pot genera și efecte asociate cuplajelor comprimare-forfecare, comprimare-torsiune și forfecare-torsiune, datorită pătrunderii unor largi zone ale unei țesături în semi-interstițiile țesăturilor adiacente.

Valorile relativ mai ridicate ale energie la rupere prin încovoiere pentru materialele cu matrice epoxidică aditivată cu 10% amidon pot fi interpretate prin eventuala creștere a rigidității laminelor (și implicit a materialului) în prezența amidonului. Rezultatele obținute

pentru rezistența la încovoiere (aproape identice) care prezintă variații ce pot fi interpretate ca defecte interne ale materialelor (amintite mai sus, la § 6.4.3.) conduc la concluzia că în cazul utilizării țesăturilor ca elemente de armare, doar prezența și nu și orientarea lor produce efecte valoroase.

Rezistența la forfecare interlaminară (figura 6.44), evaluată conform [113] poate furniza informații despre eventualele defecte ale materialului (defecte aflate între straturile de armătură), dacă este vorba de laminatele clasice. În cazul materialelor pseudo-laminate, efectele neliniare induse de încărcarea pură (datorită așezării țesăturilor) acest parametru oferă numai o vedere de ansamblu asupra materialului.

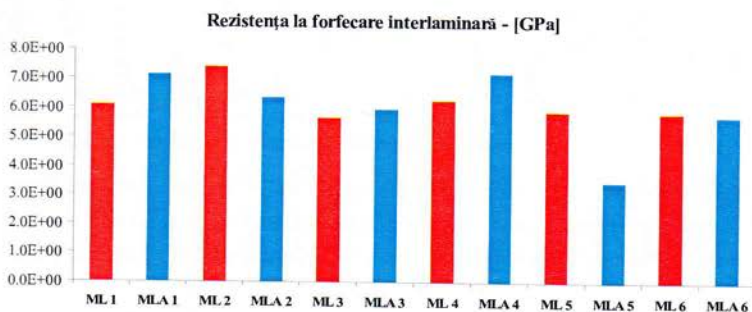


Fig. 6.44. Rezistența la forfecare interlaminară a materialelor pseudo-laminate.

Modificarea tehnicii de formare ar putea conduce la îmbunătățirea răspunsului materialului și la sporirea semnificației parametrilor mecanici obținuți în urma testelor de încovoiere, însă această modificare nu ar trebui să se reflecte în creșterea rigidității laminelor plasate în matrice. În acest caz, materialul pseudo-laminat ar deveni un laminat clasic cu lamine, având valori ale constantelor mecanice net inferioare valorilor aceluiași parametri pentru laminele ortotrope și s-ar pierde, în plus, și efectul preluării eforturilor de către întreaga matrice.

Testările la tracțiune au fost desfășurate conform tehnicii descrise în § 3.4. și cu utilizarea analizatorului optic vizând determinarea principalelor constante mecanice ale materialelor pseudo-laminate, în vederea comparării acestora cu valorile obținute prin aplicarea modelului laminatului (prezentat în § 2.11.) având ca variabile de intrare constantele elastice ale laminelor, grosimile acestora și orientările în interiorul laminatului. Evaluările pe baza modelului amintit anterior au fost făcute prin utilizarea programului prezentat în anexă. Valorile evaluate sunt, în mod evident, superioare valorilor măsurate, care aparent sunt egale, independent de arhitectură.

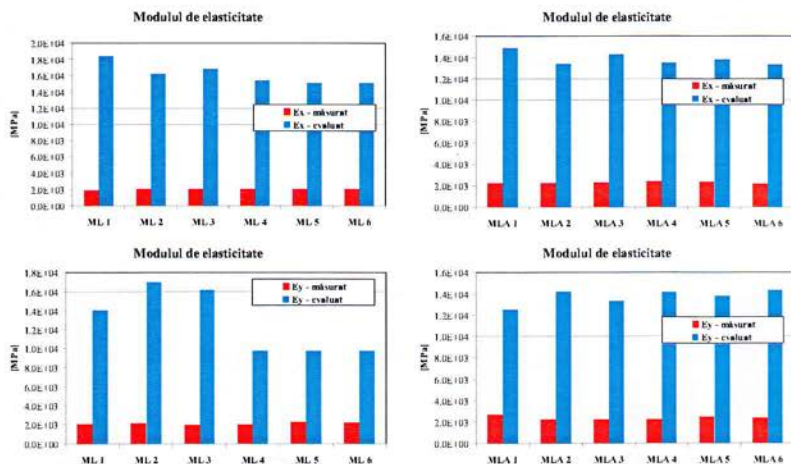


Fig. 6.46. Modulele de elasticitate pe axele principale ale materialelor pseudo-laminate.

Rezultatele prezentate în figura 6.45, referitoare la modulele de elasticitate pe direcțiile principale (direcția urzelii țesăturii de carbon din primul și ultimul strat – x și direcția bății țesăturii de carbon din primul și din ultimul strat – y) arată o creștere a valorilor în cazul utilizării matricei epoxidice aditivată cu 10% amidon.

În figura 6.46 sunt prezentate valorile măsurate și cele evaluate în ceea ce privește coeficienții Poisson ai materialelor pseudo-laminate.

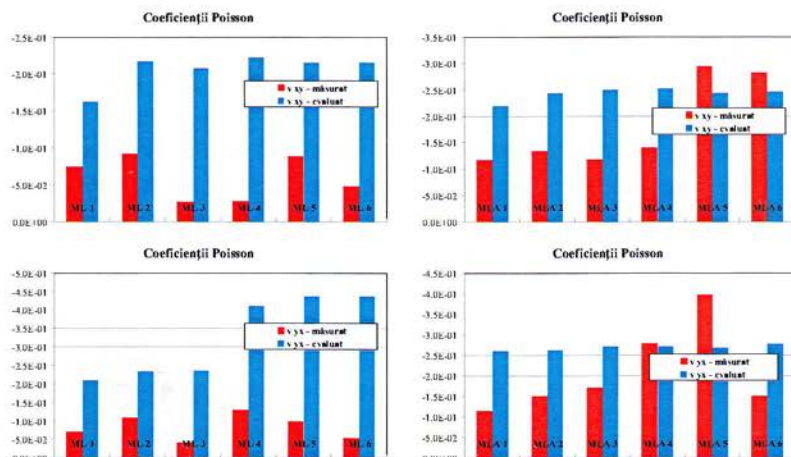


Fig. 6.46. Coeficienții Poisson ai materialelor pseudo-laminate.

Rezultatele obținute din modelul teoretic sunt mai mari în cazul modulului de elasticitate

și mai mici în cazul coeficienților Poisson. Acest lucru era de așteptat deoarece la construcția modelului teoretic al laminatului se presupune că lamina are grosime zero, starea ei de încărcare neputând fi altfel decât plană. În cazul materialelor prezentate aici, grosimile laminelor nu sunt egale (deoarece țesăturile nu au grosimi egale), iar prin metoda de formare sunt permise punți polimerice prin ochiurile țesăturilor, ceea ce, în cazul materialului laminat, conduce la apariția unor eforturi de forfecare între diversele lamine (eforturi excluse, prin ipotezele de lucru, la modelul laminatului).

De asemenea, trebuie menționată situația existenței unor valori măsurate mai mici decât valorile evaluate (MLA5), de exemplu, ce pot fi atribuite defectelor din interiorul materialului. În fapt, coroborând rezultatele tuturor testelor mecanice prezentate, se poate spune că materialul MLA5 nu a avut integritatea asigurată, rezultatele putând fi interpretate în sensul legăturii foarte slabe între cel puțin două straturi de armătură.

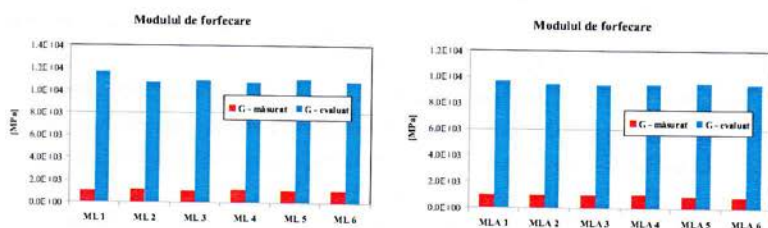


Fig. 6.46. Modulele de forfecare ale materialelor pseudo-laminate.

Modulul de forfecare măsurat se referă de fapt la modulul de forfecare determinat pe baza modulelor de elasticitate și a coeficienților Poisson determinate experimental, iar cel determinat cu modelul matematic este cel determinat prin programul prezentat în anexă, în care datele de intrare sunt constituite de proprietățile elastice ale laminelor.

6.4.4. Materiale pseudo-laminate - concluzii

Conform definiției materialelor compozite enunțate în § 2.1., comportamentul acestora este dat de natura componentelor. Datorită formei țesăturii (modul de orientare a bății față de urzeală), a numărului de noduri pe unitatea de suprafață și a unghiurilor de orientare ale laminelor, se poate controla conductivitatea termică a laminatelor. Acest lucru poate fi observat în § 6.4.1. În acest caz tipul, ordinea și cantitatea de armătură folosită este aceeași și totuși apar diferențe.

Prin îmbinarea unor materiale ce răspund la diferite solicitări în mod diferit se poate obține un material cu caracteristici controlate. Acest lucru este posibil dacă se determină rapoartele, modul de aditivare și orientările optime ale țesăturilor.

În procesul de formare a compozitelor armate cu țesături, problema majoră este

proiectarea acestora. Indiferent de cât de bine am cunoaște caracteristicile componentelor, predicția comportamentului materialului final este greu de făcut.

Modelele matematice date în acest sens ne apropie de un răspuns orientativ. Studiul compozitelor armate cu țesătură vizează obținerea unei rețete de formare a compozitelor cu caracteristicile dorite.

Modelul matematic pentru determinarea constantelor mecanice are la bază proprietățile laminelor constituente. Au fost prezentate rezultatele obținute prin măsurarea directă și cele prin determinare cu modelul matematic referitoare la constantele elastice ale materialelor pseudo-laminate și concluzia este că modelul de descriere utilizat pentru descrierea laminatelor nu dă valori apropiate de valorile măsurate.

În condițiile rezultatelor prezentate anterior pentru materialele armate, este mai importantă prezența armăturii decât orientările diverselor ei straturi. În considerarea modelului laminei a fost presupusă o mică diferență între constantele elastice pe direcția urzelii și, respectiv, pe direcția bății țesăturii. Rezultatele referitoare la modulele de elasticitate la tracțiune par a contrazice această ipoteză.

Interpretarea datelor experimentale permite identificarea materialelor cu caracteristici inferioare datorate defectelor ce nu pot fi observate (absența matricei între diverse straturi de țesături, contacte pe arii largi ale țesăturilor adiacente) și care pot fi generate fie prin tehnica de formare, fie prin tehnica de pregătire a țesăturilor.

Materialele armate cu țesături, prezentate mai sus și care au constituit partea centrală a acestui studiu au caracteristici, în general, superioare caracteristicilor matricilor utilizate.

7. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII PERSONALE. STUDII VIITORE

7.1. Concluzii finale

Scopul principal al studiilor a fost constituit de identificarea și testarea modelelor care descriu proprietățile materialelor compozite atunci când se cunosc proprietățile corespunzătoare ale componentelor. Astfel au fost verificată legea amestecurilor, care poate descrie în anumite limite, proprietățile fizice ale materialelor compozite și modelul laminatului, care permite descrierea proprietăților mecanice ale compozitului.

Materialele formate de-a lungul celor trei ani de studii au permis eliminarea unor soluții propuse anterior – cum ar fi aditivarea cu concentrații foarte mari de aditiv care, în afară de faptul că nu produc efectele scontate, diminuează drastic proprietățile mecanice ale materialelor formate.

În ceea ce privește căldurile specifice ale compozitelor aditivate cu 2% se poate constata că valorile măsurate au de cele mai multe ori valori inferioare celor așteptate, fapt ce se datorează interacțiunilor chimice ce conduc, practic, la un nou tip de polimer. Rezultatele cele mai apropiate de cele date de legea amestecurilor se obțin pentru aditivii insolubili, cu excepția argilei. Datorită rației mici a aditivului, modificările induse nu sunt foarte importante (nu se constată variații importante ale valorilor parametrilor față de valorile corespunzătoare rășinii epoxidice). Încă o dată aditivarea cu titanat de litiu, de această dată și cea cu talc, produc o ușoară creștere a valorilor, indiferent de tipul dispersiei inițiale. Utilizarea amidonului ca aditiv, indiferent de modul de dispersie, conduce la diminuarea coeficientului de frecare la alunecare și cu rezistență mare la uzură prin frecare.

Analiza coeficientului de dilatare termică pentru materiale aditivate cu amidon, arată că stabilitatea termică a materialelor crește o dată cu creșterea concentrației amidonului. Scăderea stabilității dimensionale observabilă la concentrații mici poate fi pusă pe seama intruziunilor gazoase generate de faptul că amidonul pulbere conține o cantitate mare de aer ce nu are timp suficient să se dejage în timpul amestecului. La concentrații mari, acest inconvenient dispare datorită faptului că în timpul amestecării mecanice au loc interacțiuni între un număr mult mai mare de particule. Pentru o concentrație de 10% a amidonului, valoarea coeficientului de dilatare este aceeași cu cea măsurată pentru rășina epoxidică. Ceilalți doi parametri termici analizați prezintă o tendință descrescătoare o dată cu creșterea

concentrației de amidon.

Un material conținând amidon ar permite dispersia uniformă a altor aditivi (nanotuburi de carbon, ferite), ținând cont de faptul că în condiții de dispersie directă și o rație de 2% a nanotuburilor de carbon a fost dificil de obținut prin procedee mecanice. O concentrație de 10% a amidonului în rețeaua polimerică înseamnă o posibilitate mult mai mare de introducere a ionilor în rețeaua polimerului (în condițiile utilizării amidonului funcționalizat) coroborată cu posibilitatea ca prezența acestuia să facă mai facilă neutralizarea rășinii după expirarea timpului de viață al reperului.

Adăugarea unei cantități de amidon corespunzătoare unei concentrații de 10% nu modifică proprietățile fundamentale ale polimerului și acest material aditivat poate fi folosit pentru obținerea materialelor armate cu țesături.

Soluția de dispersie a aditivului în una sau alta dintre componentele rășinii polimerice, sau în prepolimer poate conduce la proprietăți diferite ale materialelor formate, adică se pot obține, de exemplu, cu acelaș coeficient de dilatare termică și densități diferite deși componentele sunt aceleași.

O dată cu analiza dependenței proprietăților compozitelor aditivate cu amidon de rații diferite ale acestui aditiv, a putut fi stabilită concentrația maximă pentru care proprietățile matricei rămân nemodificate. Acest fapt deschide calea spre studiile de aditivare a rășinilor epoxidice cu amidon funcționalizat care ar permite plasarea unor ioni liberi în rețeaua polimerică, contribuind la îmbunătățirea proprietăților electromagnetice ale materialelor formate.

Se impune, de asemenea, un studiu amănunțit în ceea ce privește modificările structurale ale rețelelor polimerice în prezența particulelor diverșilor aditivi, acestea ar trebui să se facă prin spectroscopie Raman și spectroscopie a radiației X. O atenție deosebită trebuie acordată corelațiilor ce se pot stabili între structurile microscopice și proprietățile macroscopice ale materialelor. În condițiile micșorării particulelor aditivilor până la nivel micro sau nano de ajutor ar fi mezofizica și, respectiv, nanofizica.

Proiectarea proprietăților materialelor armate cu țesături trebuie fundamentată pe baza unor studii repetate care să asigure reproductibilitatea rezultatelor obținute pentru diverse proprietăți. În acest context, se impune găsirea unei tehnici de formare care să evite diferențele de grosime între diferitele materiale formate și acelaș mod de distribuire a rășinii în interiorul matriței.

Diferențele de valori de la o arhitectură la alta pot fi puse pe seama cantităților diferite de matrice dintre straturile de țesătură (materialele au fost formate astfel încât să aibă toate aceeași grosime). În cazul materialelor cu straturi înclinate există o mai bună împachetare a țesăturilor, conducând astfel la contacte cu arii mai mari între acestea și, evident, zone în care grosimea stratului de polimer este mai mare.

Algoritmul propus pentru determinarea proprietăților laminei încărcate pe alte direcții decât cele principale, cât și modelul pentru determinarea proprietăților mecanice ale laminatului ar trebui să țină cont și de particularitățile țesăturilor, dar și de faptul că în condițiile așezării țesăturilor strat peste strat distanțele dintre planele mediane ale țesăturilor nu sunt constante.

Prin îmbinarea unor materiale ce răspund la diferite solicitări în mod diferit se poate obține un material cu caracteristici controlate. Acest lucru este posibil dacă se determină rapoartele, modul de aditivare și orientările optime ale țesăturilor.

7.2. Contribuții personale

Aportul personal al autorului la realizarea tezei de doctorat intitulată: „Contribuții la Studiul Proprietăților Mecanice ale Materialelor Compozite armate cu Țesături și Matrice Epoxidică Aditivată cu Amidon” a constatat în;

- proiectarea materialelor compozite;
- formarea acestora conform planificării;
- realizarea încercărilor mecanice și a testelor termice, electrice și tribologice ale materialelor formate;
- interpretarea rezultatelor în urma testelor efectuate.

Rezultatele obținute în urma activității desfășurate în ultimii ani au fost publicate în proceedings-uri ale conferințelor interne și internaționale precum și în reviste de specialitate, dintre care ISI [171, 172, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108], BDI [170, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116] și volume ale conferințelor internaționale [163, 164, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136].

7.3. Studii viitoare

În ceea ce privește continuarea cercetărilor, este necesară testarea materialelor formate la impact și oboseală pentru îmbunătățirea proprietăților balistice ale acestora.

În vederea obținerii unor noi materiale, există posibilitatea utilizării radiației laser în timpul procesului, pentru alinierea nano-tuburilor în matrice.

Formarea și caracterizarea compozitelor cu matrice epoxidică aditivată cu amidon și pulberi active - nano-tuburi, ferite.

Găsirea unei corelații între proprietățile date de modelul matematic și rezultatele obținute prin măsurarea directă, astfel încât rezultatele simulare să fie apropiate de cele reale. O îmbunătățire a acestui model ar micșora costurile și timpul necesar determinărilor respective.

O altă direcție este realizarea unui compozit stratificat complex, care să poată furniza informații despre starea lui. Având în vedere că ultimul strat afectat în timpul solicitărilor

Concluzii finale. Contribuții personale. Studii viitoare

externe (atât chimic cât și mecanic) este stratul median al laminatului, prin comportamentul fibrei de carbon se pot furniza informații despre compozit.

În cazul compozitelor laminate, un studiu viitor ar putea viza dezvoltarea unei tehnici prin care plăcile compozite cu toate proprietățile dorite să ia forma finală în funcție de necesitate, fără a deteriora caracteristicile acestora.

Formarea unei tehnici eficiente de scoatere din sistemul de formare a acestor tipuri de materiale compozite cu matrici epoxidice.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Akovali, G., Uyanik, N., *Handbook of Composite Fabrication*, Rapra Technology Limited, ISBN 1-58957-263-4, 2001.
- [2] Tuttle, M.E., *Structural Analysis of Polymeric Composite Materials*, Madison Avenue, New York, USA, ISBN 0-8247-4717-8, 2004.
- [3] Lawson, R.M., *Design of Composite Slabs and Beams with Steel Decking*, Steel Construction Institute, ISBN 978-1-870-00439-8, 1993.
- [4] Jones, R.M., *Mechanics of Composite Materials*, Taylor & Francis, ISBN 1-56032-712-X, 1999.
- [5] Vasiliev, V.V., Morozov, E.V., *Mechanics and Analysis of Composite Materials*, Elsevier, ISBN: 0-08-042702-2, 2007.
- [6] Choo, V.K.S., *Fundamentals of Composite Materials*, Knowen Academic Press, New Mwxico State University, New Mexico, USA, ISBN 0-929785-00-2, 1990.
- [7] Campbell, F.C., *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier, ISBN 1-85617-415-8, 2004.
- [8] Banu, M., *Curs de Tehnologia Materialelor Compozite*, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați.
- [9] Kellya, A., Mortensen, A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, Elsevier, ISBN 978-0-08-045126-8, 2007.
- [10] Vinson, J.R., Sierakowski, R.L., *The Behavior of Structures Composed of Composite Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, ISBN 1-4020-0904-6, 2002.
- [11] Gay, D., Hao, S.V., Tsai, S.W., *Composite Materials Design and Application*, CRC Press LLC, ISBN 1-58716-084-6, 2003.
- [12] Lucas, P.D., *Composite Materials Research Progres*, Nova Science Publishers, ISBN-13: 978-1-60692-496-9, 2008.
- [13] Fernandez-Fdz, D., Lopez-Puente, J., Zaera, R., *Prediction of the behaviour of CFRPs against high-velocity impact of solids employing an artificial neural network methodology*, Composites: Part A, Volume 39, Issue 6, pp.989–996, ISSN 1359-835-X, 2008.
- [14] Frank Hauptert, Bernd Wetzel, *Reinforcement of Thermosetting Polymers by the Incorporation of Micro-and Nanoparticles*, Polymer Composites, Springer, pp.45-60, ISBN 978-0-387-24176-0, 2005.
- [15] Deborah D.L.C., *Composite Materials Science and Applications*, Springer, ISBN 978-1-848-82830-8, 2010.
- [16] Kollar, L.P., Springer, G.S., *Mechanics of Composite Structures*, Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-80165-2, 2003.

-
- [17] Baker, A., Dutton, S., Kelly, D., *Composite Materials for Aircraft Structures*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Virginia, USA, ISBN 1-56347-540-5, 2004.
- [18] Lauge, F.N., *Composite Materials. Properties as Influence by Phase Geometry*, Springer, ISBN 978-3-540-24385-4, 2005.
- [19] Mallick, P.K., *Fiber-Reinforced Composites. Materials, Manufacturing, and Design*, CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 978-0-8493-4205-9, 2008.
- [20] Freilich, M.A., Meiers, J.C., *Fiber-Reinforced Composite Prostheses*, The Dental Clinics of North America, Volume 48, Number 2, pp.545-562, ISSN 00118532, 2004.
- [21] Andreoli, C., Freti, F., *Man-Made Fibres*, Reference Books of Textile Technologies, Fondazione ACIMIT, Milano, Italia, 2004.
- [22] Rosler, J., Harders, H., Baker, M., *Mechanical Behaviour of Engineering Materials. Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*, Springer, ISBN 978-3-540-73446-8, 2007.
- [23] Saeki, O., *Topology of Singular Fibers of Differentiable Maps*, Springer, ISBN 3-540-23021-1, 2004.
- [24] Delhaes, D., *Fibers and Composites*, Volume 2, Taylor & Francis Routledge, ISBN 978-0-2033-5139-0, 2003.
- [25] Hongu, T., Phillips, G.O., Takigami, M., *New Millennium Fibers*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, ISBN 978-1-85573-601-6, 2005.
- [26] Needles, H.L., *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes*, Noyes Publications, University of California, Davis, California, USA, ISBN: 0-8155-1076-4, 1986.
- [27] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G., *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, ISBN 0-8247-5473-5, 2005.
- [28] Horak, Z., Fortelny, H., Kolarik, J., Hlavata, D., Sikora, A., *Polymer Blends*, Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, pp.1-59, ISBN 978-0-471-44026-0, 2005.
- [29] Ratna, D., *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*, Volume 16, Number 5, ISBN: 978-1-84735-065-7, 2005.
- [30] Pascault, J.-P., Williams, R.J.J., *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaa, ISBN 978-3-527-32480-4, 2010.
- [31] Pham, H.Q., Marks, M.J., *Epoxy resins*, Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, pp.678-804, ISBN 978-0-471-44026-0, 2002.
- [32] Bart, J.C.J., *Additives in Polymers. Industrial Analysis and Applications*, John Wiley & Sons, ISBN 0-470-85062-0, 2005.
- [33] Pritchard, G., *Plastics Additives. An A-Z Reference*, Chapman & Hall, London, UK, ISBN 0-412-72720-X, 1998.
-

-
- [34] Skorokhod, V.V., Krstic, V.D., *Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of B4C-TiB₂ Particulate Sintered Composites*. *Fracture and Mechanical Properties*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Volume 39, Number 9-10, pp.504-513, ISSN 1068-1302, 2000.
- [35] Hutar, P., Majer, Z., Nahlik, L., Shestakova, L., Knesl, Z., *Influence of particle size on the fracture toughness of a PP-based particulate composite*, *Mechanics of Composite Materials*, Volume 45, Number 3, pp.281-286, ISSN 0191-5665, 2009.
- [36] Adams, F.A., Carlsson, L.A., Pipes, R.B., *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, CRC Press LLC, ISBN 1-58716-100-1, 2002.
- [37] Military Handbook - MIL-HDBK-17-4A, *Metal Matrix Composites*, *Composite Materials Handbook*, Volume 4.
- [38] Lin, T.K., Wu, S.J., Lai, J.G., *The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimid composites*, *Composites Science and Technology*, Volume 60, Issue 9, pp.1873-1878, ISSN 0266-3538, 2000.
- [39] Day, R.J., Hewson, K.D., Lovell, P.A., *Surface modification and its effect on the interfacial properties of model aramid-fiber/epoxy composites*, *Composites Science and Technology*, Volume 62, Issue 2, pp.153-166, ISSN 0266-3538, 2002.
- [40] Drzal, L.T., Ishihara, S., *Aramid fiber surface treatments to improve adhesion to epoxy matrices: thermal and chemical treatments*, *International SAMPE Technical Conference*, Volume 33, pp.1297-1305, 2001.
- [41] Hwang, Y.J., Qiu, Y., Zhang, C., *Effects of atmospheric pressure helium/air plasma treatment on adhesion and mechanical properties of aramid fiber*, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume 17, Number 6, pp.847-860, ISSN 0169-4243, 2003.
- [42] Zhang, Z., Liang, H., Hou, X., *Plasma surface modification of poly(maramide) fabric for adhesion improvement to fluorosilicone rubber*, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume 15, Number 7, pp.809-822, ISSN 0169-4243, 2001.
- [43] Luo, S.J., Van, O.J., Edith, M., *Surface modification of textile tire cords by plasma polymerization for improvement of rubber adhesion*, *Rubber Chemistry & Technology*, Volume 73, Issue 1, pp.121-138, ISSN 0035-9475, 2000.
- [44] Liu, L., Huang, Y.D., Zhang, Z.Q., Jiang, Z.X., Wu, L.N., *Ultrasonic Treatment of Aramid Fiber Surface and its Effect on the Interface of Aramid/Epoxy Composites*, Volume 254, Issue 9, pp.2594-2599, ISSN 0169-4332, 2008.
- [45] Ogihara, S., Reifsnider, K., *Characterization of Nonlinear Behavior in Woven Composite Laminates*, *Applied Composite Materials*, Volume 9, Number 4, pp.249-263, ISSN 1573-4897, 2002.
-

-
- [46] Tan, S.M., Johan, M.R., *Effects of MnO₂ nano-particles on the conductivity of PMMA-PEO-LiClO₄-EC polymer electrolytes*, Ionics, Volume 17, Number 6, pp.485-490, ISSN 0947-7047, 2011.
- [47] Ganiev, R.F., Bulychev, N.A., Fomin, V.N., Arutyunov, I.A., Eisenbach, S.D., Zubov, V.P., Malyukova, E.B., *Effect of Mechanical Activation on the Structure of Adsorbed Polymer Layers on the Surface of Pigment Particles in Aqueous Disperse Systems*, Doklady Chemistry, Volume 423, Part 1, pp.305–308, ISSN 0012-5008, 2008.
- [48] Fiedler, B., Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Nolte, M.C.M., Schulte, K., *Fundamental Aspects of Nano-Reinforced Composites*, Composites Science and Technology, Volume 66, Issue 16, pp.3115-3125, ISSN 0266-3538, 2006.
- [49] Hubca, G., Tomescu, Margareta, Novac, O.A., Iovu, H., Roșca, I.D., Ivănuș, G., *Materiale compozite*, Editura Tehnică, București, ISBN 973-31-1126-0, 1999.
- [50] Wang, S., *Functionalization of Carbon Nanotubes: Characterization, Modeling and Composite Applications*, The Florida State University, Florida, USA, ISBN 978-0-5490-2358-6, 2006.
- [51] Ivanenko, V.I., Lokshin, E.P., Osaulenko, R.N., Kalinnikov, V.T., *Production of Nanosized Powders of Ferroelectrics with Narrow Particle Size Distributions*, Doklady Chemistry, Vol.416, Part 1, pp.217–219, ISSN 0012-5008, 2007.
- [52] Martin-Alfonso, J.E., Valencia, C., Sanchez, M.C., Franco, J.M., Gallegos, C., *Development of New Lubricating Grease Formulations Using Recycled LDPE as Rheology Modifier Additive*, European Polymer Journal, Volume 43, Issue 1, pp.139-149, ISSN 0014-3057, 2007.
- [53] HaÉger, A.M., Davies, M., *Short-fibre reinforced, high temperature resistant polymers for a wide field of tribological applications*, Advances in composite tribology, Composite materials series, Volume 8, Elsevier, pp.107–57, 1993.
- [54] Briscoe, B.J., *The tribology of composite materials*, Advances in composite tribology, Composite materials series, Volume 8, Elsevier, pp.3–15, 1993.
- [55] Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., *Engineering Tribology*.2nd ed.Jordan Hill, Oxford: Butterworth-Heinemann; ISBN 13: 978-0-7506-7836-0, 2001.
- [56] Friedrich, K., Zhang, Z., Schlarb, A.K., *Effects of Various Fillers on the Sliding Wear of Polymer Composites*, Composites Science and Technology, Volume 65, Issue 15-16, pp.2329-2343, ISSN 0266-3538, 2005.
- [57] Rocco, A.M., Pereora, R.P., Felisberti, M.I., *Polymer*, Volume 42, pp.199-205, 2007.
- [58] Pradhan, D.K., Choudhary, R.P., Samantaray, B.K., Karan, N.K., Katiyar, R.S., *Journal Electrochem Science*, ISSN 1452-3981, 2007.
- [59] Tan, S., M., Johan, M., R., *Effects of MnO₂ nano-particles on the conductivity of PMMA-PEO-LiClO₄-EC polymer electrolytes*, Ionics, Volume 17, Number 6, pp.485-490, ISSN 0947-7047, 2011.
-

- [60] Chen, G.H., Wu, C.L., Weng, W.G., Wu, D.J., Yan, W.L., *Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite*, Polymer, Volume 44, Issue 6, pp.1781-1784, ISSN: 0032-3861, 2003.
- [61] Chen, G.H., Weng, W.G., Wu, D.J., Wu, C.L., *PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties*, European Polymer Journal, Volume 39, Issue 12, pp.2329-2335, ISSN 0014-3057, 2003.
- [62] Wang, H., Zhang, H., Zhao, W., Zhang, W., Chen, G., *Preparation of polymeroriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement*, Composites Science and Technology, Volume 68, Issue 1, pp.238-243, ISSN
- [63] Weisenberger, M.C., Grulke, E.A., Jacques, D., Rantell, T., Andrews, R., *Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composite fibers*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 3, Issue 6, pp.535-544, ISSN 1533-4899, 2003.
- [64] Dalton, A.B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J.M., Ebron, V.H., Ferraris, J.P., Coleman, J.N., Kim, B.G., Baughman, R.H., *Super-tough carbon-nanotube fibers*, Nature, Volume 423, ISSN 0028-0836, 2003.
- [65] Choi, S.U.S., Zhang, Z.G., Yu, W., Lockwood, F.E., Grulke, E.A., *Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions*. Applied Physics Letters, Volume 79, Issue 14, pp.2252-2256, ISSN 0003-6951, 2001.
- [66] Biercuk, M.J., Llaguno, M.C., Radosavljevic, M., Hyun, J.K., Johnson, A.T., Fischer, J.E., *Carbon nanotubes for thermal management*, Applied Physics Letters, Volume 80, Issue 15, pp.2767-2776, ISSN 0003-6951, 2002.
- [67] Ounaies, Z., Park, C., Wise, K.E., Siochi, E.J., Harrison, J.S., *Electrical properties of carbon nanotube reinforced polyimide composites*, Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 11, pp.1637-1683, ISSN 0266-3538, 2003.
- [68] Benoit, J.M., Benoit, C., Lefrant, S., Bernier, P., Chauvet, O., *Electric transport properties and percolation in carbon nanotube/ PMMA composites*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 706: pp.3281-3286, ISSN 0272-9172, 2001.
- [69] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P.L., *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*, Physical Review Letters, Volume 87, Issue 21, ISSN 0031-9007, 2001.
- [70] Vargha, V., Truter, P., *Biodegradable Polymers by Reactive Blending Trans-Esterification of Thermoplastic Starch with Poly(Vinyl Acetate) and Poly(Vinyl Acetate-co-Butyl Acrylate)*, European Polymer Journal, Volume 41, Issue 4, pp.715-726, ISSN 0014-3057, 2005.
- [71] Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A., Favis, B.D., *Rheological and Thermal Properties of Thermoplastic Starch with High Glycerol Content*, Carbohydrate Polymers, Volume 58, Issue 2, pp.139-147, ISSN 0144-8617, 2004.

-
- [72] Cordoba, A., Cuellar, N., Gonzalez, M., Medina, J., *The Plasticizing Effect of Alginate on the Thermoplastic Starch/Glycerin Blends*, Carbohydrate Polymers, Volume 73, Issue 3, pp.409-416, ISSN 0144-8617, 2008.
- [73] Morais, L.C., Curvelo, A.A.S., Zambon, M.D., *Thermoplastic Starch-Lignosulfonate Blends. I. Factorial Planning as a Tool for Elucidating New Data From High Performance Size-Exclusion Chromatography and Mechanical Tests*, Carbohydrate Polymers, Volume 62, Issue 2, pp.104-112, ISSN 0144-8617, 2005.
- [74] Dintcheva, N.T., La Mantia, F.P., *Durability of a Starch-Based Biodegradable Polymer*, Polymer Degradation and Stability, Volume 92, Issue 4, pp.630-634, ISSN 0141-3910, 2007.
- [75] Wang, X.-L., Yang, K.-K., Wang, Y.-Z., Wang, D.-Y., Yang, Z., *Crystallization and Morphology of a Novel Biodegradable Polymer System: poly(1,4-dioxan-2-one)/Starch Blends*, Acta Materialia, Volume 52, Issue 16, pp 4899-4905, ISSN 1359-6454, 2004.
- [76] Pedroso, A.G., Rosa, D.S., *Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Recycled LDPE/Corn Starch Blends*, Carbohydrate Polymers, Volume 59, Issue 1, pp.1-9, ISSN 0144-8617, 2005.
- [77] Ma, X., Chang, P.R., Yu, J., Stumborg, M., *Properties of Biodegradable Citric Acid-Modified Granular Starch-Thermoplastic Pea Starch Composites*, Carbohydrate Polymers, Volume 75, Issue 1, pp.1-8, ISSN 0144-8617, 2009.
- [78] Pfaendner, R., *How Will Additives Shape the Future of Plastics?*, Polymer Degradation and Stability, Volume 91, Issue 9, pp.2249-2256, ISSN 0141-3910, 2006.
- [79] P. H. Zhou, P.H., Deng, L.J., Wu, B.-I., Kong, J.A., *Influence of Scatterer's Geometry on Power-Law Formula in Random Mixing Composites*, Progress In Electromagnetics Research, Volume 85, pp. 69-82, ISSN 1070-4698, 2008.
- [80] Cugnet, D., Hauviller, C., Kuijper, A., Parma, V., Vandoni, G., *Thermal Conductivity of Structural Glass/Fibre Epoxy Composites as a Function of Fibre Orientation*, The 19th International Cryogenic Engineering Conference, ISBN 978-8178-3195-082, 2001.
- [81] Holcman, V., Lidermann, K., *New Mixing Rule of Polymer Composite Systems*, WSEAS Transactions on Electronics, Volume 4, Issue 9, pp. 181-185, ISSN 1109-9445, 2007.
- [82] Shrotriya, P., Sottos, N.R., *Viscoelastic Response of Woven Composite Substrates*, Composites Science and Technology, Volume 65, pp. 621-634, ISSN 0266-3538, 2005.
- [83] Baltussen, J.J.M., Decker, P., Ishikawa, T., Northolt, M.G., Picken, S.J., Schlatmann, R., *Polymeric and Inorganic Fibers*, Advances in Polymer Science, ISSN 0065-3195, 2005.
-

-
- [84] Morgan, M., *Carbon Fibers and Their Composites*, CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 978-0-8247-0983-9, 2005.
- [85] Mouhmid, B., Imad, A., Benseddiq, N., Benmedakhene, S., Maazouzc, A., *A study of the Mechanical Behaviour of a Glass Fibre Reinforced Polyamide 6,6: Experimental Investigation*, Polymer Testing, Volume 25, Issue 4, pp.544-552, ISSN 0142-9418, 2006.
- [86] Yuan, F., Tsai, L., Prakash, V., Rajendran, A.M., Dandekar, D.P., *Spall Strength of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites*, International Journal of Solids Structures, Volume 44, Issue 24, pp 7731-7747, ISSN 0020-7683, 2007.
- [87] Scheffler, C., Gao, S.L., Plonka, R., Mader, E., Hempel, S., Butler, M., Mechtcherine, V., *Interphase Modification of Alkali-Resistant Glass Fibres and Carbon Fibres for Textile Reinforced Concrete I: Fibre Properties and Durability*, Composites Science and Technology, Volume 69, Issue 7-8, pp.905-912, ISSN 0266-3538, 2009.
- [88] Ellyin, F., Maser, R., *Environmental Effects on the Mechanical Properties of Glass-Fibre Epoxy Composite Tubular Specimens*, Composites Science and Technology, Volume 64, Issue 12, pp.1863-1874, ISSN 0266-3538, 2004.
- [89] Chawla, K.K., *Fibrous Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, ISBN 0-521-57079-4, 1998.
- [90] Flick, E.W., *Plastics Additives an Industrial Guide*, Volume I, Noyes Publications, ISBN 0-8155-1464-6, 2001.
- [91] Montes-Mor, M.A., Gauthier, W., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., *Mechanical Properties of High-Strength Carbon Fibres. Validation of an End-Effect Model for Describing Experimental Data*, Carbon, Volume 42, Issue 7, pp.1275-1278, ISSN 0008-6223, 2004.
- [92] Farhan, S., Ke-zhi, L., Ling-jun, G., Quan-ming, G., Feng-tao, L., *Effect of density and fibre orientation on the ablation behaviour of Carbon-Carbon Composites*, New Carbon Materials, Volume 25, Issue 3, pp.161-167, ISSN 1872-5805, 2010.
- [93] Sebastian, M.S., Unnikrishnan, K.C., Narayanan, S., *Viscoelastic Properties of Kevlar-29 Fabric Tape Strength Member*, Mechanics of Materials, Volume 40, Issue 11, pp.949-960, ISSN 0167-6636, 2008.
- [94] Karahan, M., Kus, A., Eren, R., *An Investigation Into Ballistic Performance and Energy Absorption Capabilities of Woven Aramid Fabrics*, International Journal of Impact Engineering, Volume 35, Issue 6, pp.499-510, ISSN 0734-743X, 2008.
- [95] Agarwal, B.D., Broutman, L.J., Chandrasekharan, K., *Analysis and Performance of Fiber Composites*, John Wiley & Sons, New York, ISBN 978-0-471-26891-8, 2006.
-

-
- [96] Long, A.C., *Design and Manufacture of Textile Composites*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, ISBN-13: 978-1-85573-744-0, 2005.
- [97] Hu, J., *Fabric Testing*, Woodhead Textiles Series, Number 76, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, ISBN 978-1-84569-297-1, 2008.
- [98] Stevenson, P.E., *Grips, Clamps, Clamping, Techniques, and Strain Measurement for Testing of Geosynthetics*, ASTM Special Technical Publication, ISBN 0-8031-2854-1, 2000.
- [99] Wootton, D.B., *The Application of Textiles in Rubber*, Rapra Technology Limited, ISBN 1-85957-277-4, 2001.
- [100] Peters, S.T., *Handbook of Composites*, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54020-7, 1998.
- [101] Reddy, J.N., *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells. Theory and Analysis*, CRC Press LLC, ISBN 0-8493-1592-1, 2003.
- [102] Milton, G.W., *Bounds on the Electromagnetic, Elastic, and Other Properties of Two-Component Composites*, Physical Review Letters, Volume 46, Issue 8, pp.542-545, ISSN 1094-1622, 1991.
- [103] Yokozeki, T., Ogasawara, T., Ishikawa, T., *Nonlinear behavior and compressive strength of unidirectional and multidirectional carbon fiber/composite laminates*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 37, Issue 11, pp.2069-2079, ISSN 1359-835X, 2006.
- [104] Pastore, C.M., *Opportunities and Challenges for Textile Reinforced Composites*, Mechanics of Composite Materials, Volume 36, Number 2, pp.97-116, ISSN 0191-5665, 2000.
- [105] Gliesche, K., Hubner, T., Orawetz, H., *Investigations of in-Plane Shear Properties of 45-Carbon/Epoxy Composites Using Tensile Testing and Openrtrial Deformation Analysis*, Composites Science and Technology, Volume 65, Issue 2, pp.163-171, ISSN 0266-3538, 2005.
- [106] Tanov, R., Tabiei, A., *Computationally Efficient Micromechanical Models for Woven Fabric Composite Elastic Moduli*, Journal of Applied Mechanics, Volume 68, Number 4, pp.553-560, ISSN 0021-8936, 2001.
- [107] Skordos, A.A., Monroy Aceves, C., Sutcliffe, M.P.F., *A simplified rate dependent model of forming and wrinkling of pre-impregnated woven composites*, Composites: Part A, Volume 38, Issue 5, pp.1318-1330, ISSN 1359-835X, 2007.
- [108] Jiang, Y.P., Guo, W.L., Yue, Z.F., *Investigation of three-dimensional micromechanical behaviour of woven-fabric composites*, Mechanics of Composite Materials, Volume 42, Number 2, pp.141-150, ISSN 1573-8922, 2006.
- [109] Boubaker, B., Haussz, B., Ganghoffer, J.F., *Discrete models for woven structures. Macroscopic approach*, Composites Part B: Engineering, Volume 38, Issue 4, pp.498-505, ISSN 1359-8368, 2007.
- [110] Sutcliffe, M.P.F., Fleck, N.A., *Microbuckle Propagation in Fiber Composites*, Acta Materialia, Volume 45, Issue 3, pp 921-932, ISSN 1359-6454, 1997.
-

-
- [111] Al-Ostaz, A., Jasiuk, I., *The Influence of Interface and Arrangement of Inclusions on Local Stresses in Composite Materials*, Acta Materialia, Volume 45, Issue 10, pp 4131-4143, ISSN 1359-6454, 1997.
- [112] Zhou, C.H., Schadler, L.S., Beyerlein, I.J., *Time-Dependent Micromechanical Behavior in Graphite/Epoxy Composites Under Constant Load: A Combined Experimental and Theoretical Study*, Acta Materialia, Volume 50, Issue 2, pp.365-377, pp.365-337, ISSN 1359-6454, 2002.
- [113] Gay, D., *Matériaux composites*, Hermès, Paris, ISBN 978-2-746-21098-1, 1991.
- [114] Singh, K.D., Khor, K.H., Sinclair, I., *Finite Element and Analysis Modelling of Crack Closure Due to Repeated Overloads*, Acta Materialia, Volume 56, Issue 4, pp.835-851, ISSN 1359-6454, 2008.
- [115] Abrate, S., *Functionally Graded Plates Behave Like Homogeneous Plates*, Composites Part B: Engineering, Volume 39, Issue 1, pp.151-158, ISSN 1359-8368, 2008.
- [116] Ciucă, I., Bolcu, D., Stănescu, M.-M., *Mecanica și Ruperea Compozitelor. Modele Matematice și Verificări Experimentale*, Editura Universitaria, Craiova, România, ISBN 978-510-606-919-3, 2010.
- [117] Wang, B.-L., Mai, Y.-W., *Closed-Form Solution for an Antiplane Interface Crack between Two Dissimilar Magnetoelastoelectric Layers*, Journal of Applied Mechanics, Volume 73, Issue 2, pp.281-290, ISSN 0021-8936, 2006.
- [118] Suvorov, A.P., Dvorak, G.J., *Stress Relaxation in Prestressed Composite Laminates*, Journal of Applied Mechanics, Volume 69, Issue 4, pp.459-469, ISSN 0021-8936, 2002.
- [119] Lindemann, J., Becker, W., *Analysis of the Free-Edge Effect in Composite Laminates by the Boundary Finite Element Method*, Mechanics of Composite Materials, Volume 36, Number 3, pp.207-214, ISSN 0191-5665, 2000.
- [120] Piskunov, V.G., *An Iterative Analytical Theory in the Mechanics of Layered Composite Systems*, Mechanics of Composite Materials, Volume 39, Number 1, pp.1-16, ISSN 0191-5665, 2003.
- [121] Choi, S., Sankar, B.V., *Fracture Toughness of Transverse Cracks in Graphite/Epoxy Laminates at Cryogenic Conditions*, Composites Part B: Engineering, Volume 38, Issue 2, pp.193-200, ISSN 1359-8368, 2007.
- [122] Lapczyk, I., Hurtado, J.A., *Progressive Damage Modeling in Fiber/Reinforced Materials*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 38, Issue 11, pp.2333-2341, ISSN 1359-835X, 2007.
- [123] Hayes, M.D., Lesko, J.J., *Failure Analysis of a Hybrid Composite Structural Beam*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 38, Issue 3, pp.691-698, ISSN 1359-835X, 2007.
- [124] Sohn, M.-S., Hu, X.-Z., *Comparative Study of Dynamic and Static Delamination of Carbon Fiber/Epoxy Composites*, Composites, Volume 26, Issue 12, pp.849-858, ISSN 1359-835X, 1995.
-

-
- [125] Hassan, N.M., Batra, R.C., *Modeling Damage in Polymeric Composites*, Composites Part B: Engineering, Volume 39, Issue 1, pp.66-82, ISSN 1359-8368, 2008.
- [126] Reis, P.N.B., Ferreira, J.A.M., Antunes, F.V., Costa, J.D.M., *Flexural Behavior of Hybrid Laminated Composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 38, Issue 6, pp.1612-1620, ISSN 1359-835X, 2007.
- [127] Constantinescu, D.M., Alămoreanu, Elena, *Proiectarea plăcilor compozite laminate*, Editura Academiei Române, București, ISBN 973-27-1189-2, 1995.
- [128] Voyiadjis, G.Z., Kattan, P.I., *Mechanics of Composite Materials with MATLAB*, Springer, ISBN 978-3-540-24353-3, 2005.
- [129] Tamopol'skii, Y.M, Kulakov, V.L., *Tests Methods for Composites*, Mechanics of Composite Materials, Volume 37, Number 5-6, pp.431 – 448, ISSN 1573-8922, 2001.
- [130] Kucher, N.K., Zemtsov, M.P., Zarazovskii, M.N., *Deformation Behavior and Strength of Unidirectional Carbon Fiber Laminates*, Mechanics of Composite Materials, Volume 42, Number 5, pp.407 – 418, ISSN 1573-8922, 2006.
- [131] Kucher, N.K., Zemtsov, M.P., Zarazovskii, M.N., *Deformation of Laminated Epoxy Composites Reinforced with High-Strength Fibers*, Strength of Materials, Volume 38, Number 1, pp.27 – 38, ISSN 1573-9325, 2006.
- [132] Yun, H.-D., Kim, S.-W., Lee, Y.-O., Rokugo, K., *Tensile Behavior of Synthetic Fiber-Reinforced Strain-Hardening Cement-Based Composite (SHCC) After Freezing and Thawing Exposure*, Cold Regions Science and Technology, Volume 67, Issues 1-2, pp.49-57, ISSN 0165-232X, 2011.
- [133] Ceschini, L., Minak, G., Morri, A., *Tensile and Fatigue Properties of the AA 6061/20 vol.% Al₂O₃p and AA7005/10 vol.% Al₂O₃p Composites*, Composites Science and Technology, Volume 66, Issue 2, pp.333-342, ISSN 0266-3538, 2006.
- [134] Pang, J.W.C., Fancey, K.S., *Analysis of the Tensile Behaviour of Viscoelastically Prestressed Polymeric Matrix Composites*, Composites Science and Technology, Volume 68, Issue 7-8, pp.1903-1910, ISSN 0266-3538, 2008.
- [135] Katz, S., Zaretsky, E., Grossman, E., Wagner, H.D., *Dynamic Tensile Strength of Organic Fiber-Reinforced Epoxy Micro-Composites*, Composites Science and Technology, Volume 69, Issue 7-8, pp.1250-1255, ISSN 0266-3538, 2009.
- [136] Osman, M.A., Atallah, A., Suter, U.W., *Influence of Excessive Filler Coating on the Tensile Properties of LDPE-Calcium Carbonate Composites*, Polymer, Volume 45, Issue 4, pp.1177-1183, ISSN 0032-3861, 2004.
- [137] Mokashi, V.V., Qian, D., Liu, Y., *A Study on the Tensile Response and Fracture in Carbon Nanotube-Based Composites Using Molecular Mechanics*, Composites Science and Technology, Volume 67, Issue 3-4, pp.530-540, ISSN 0266-3538, 2007.
-

-
- [138] Brahim, S.B., Cheikh, R.B., *Influence of Fibre Orientation and Volume Fraction on the Tensile Properties of Unidirectional Alfa-Polyester Composite*, Composites Science and Technology, Volume 67, Issue 1, pp.140-147, ISSN 0266-3538, 2007.
- [139] Daniel, I.M., Ishai, O., *Engineering Mechanics of Composite Materials*, Oxford University Press, ISBN 978-0-195-15097-1, 1994.
- [140] Polyakov, V.A., Shlitsa, R.P., Khitrov, V.V., Zhigun, V.I., *Analysis of Compression Stresses of a Filler and Bending of a Sandwich Panel under Multipoint Loading*, Mechanics of Composite Materials, Volume 37, Number 2, pp.91 – 106, ISSN 978-0-195-15097-1, 2001.
- [141] Bing, Q., Sun, C.T., *Effect of Compressive Transverse Normal Stress on Mode II Fracture Toughness in Polymeric Composites*, International Journal of Fracture, Volume 145, Number 2, pp.89 – 97, ISSN 0376-9429, 2007.
- [142] O'Brien, T.K., Krueger, R., *Influence of Compression and Shear on the Strength of Composite Laminates with Z-Pinned Reinforcement*, Applied Composite Materials, Volume 13, Number 3, pp.173 – 189, ISSN 0929-189X, 2006.
- [143] Guz', A.N., Lapusta, Y.N., *Three-Dimensional Problems of the Near-Surface Instability of Fiber Composites in Compression*, International Applied Mechanics, Volume 35, Number 7, pp.641 – 670, ISSN 1063-7095, 1999.
- [144] Foster, D.C., Tandon, G.P., Zoghi, M., *Evaluation of Failure Behavior of Transversely Loaded Unidirectional Model Composites*, Experimental Mechanics, Volume 46, Number 2, pp.217 – 243, ISSN 0014-4851, 2006.
- [145] Maleski, M.J., Kirugulige, M.S., Tippur, H.V., *A Method for Measuring Mode I Crack Tip Constraint Under Static and Dynamic Loading Conditions*, Experimental Mechanics, Volume 44, Number 5, pp.522-532, ISSN 0014-4851, 2004.
- [146] Sun, C., Saffari, P., Ranade, R., Sadeghipour, K., Baran, G., *Finit Element Analysis of Elastic Property Bounds of a Composite with Randomly Distributed Particles*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 38, Issue 1, pp.80-86, ISSN 1359-835X, 2007.
- [147] Anumandla, V., Gibson, R.F., *A Comprehensive Closed Form Micromechanics Model for Estimating the Elastic Modulus of Nanotube-Reinforced Composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 37, Issue 12, pp.2178-2185, ISSN 1359-835X, 2006.
- [148] Bolotin, V.V., *Mechanics of Delaminations in Laminate Composite Structures*, Mechanics of Composite Materials, Volume 37, Issue 5-6, pp.367-380, ISSN 0191-5665, 2001.
- [149] Walter, S.K., Dahlstrom, J., Karlsson, T., Magnusson, A., *A Study of the Relation Between the Mechanical Properties and the Adhesion Level in a*
-

-
- Laminated Packaging Material*, Mechanics of Composite Materials, Volume 40, Number 1, pp.29 – 36, ISSN 0191-5665, 2004.
- [150] Zile, E., Tamuzs, V., *Mode II Delamination of a Unidirectional Carbon Fiber/Epoxy composite in Four-Point Bend End-Notched Flexure Tests*, Mechanics of Composite Materials, Volume 41, Number 5, pp.383 – 390, ISSN 0191-5665, 2005.
- [151] Gassan, J., Diety, T., *Load-Increasing Fatigue Test to Characterize the Interface of Composites under Fatigue Loadings*, Journal of Materials Science, Volume 38, Number 12, pp.2755 – 2760, ISSN 1573-4838, 2003.
- [152] Bocchieri, R.T., Schapery, R.A., *Time-Dependent Deformation and Damage Growth in a Rubber-Toughened Fiber Composite*, Mechanics of Time-Dependent, Volume 8, Number 2, pp.137 – 167, ISSN 1573-2738, 2004.
- [153] Shim, V.P.W., Yuan, J., Lee, S.-H., *A Technique for Rapid Two-Stage Dynamic Tensile Loading of Polymers*, Experimental Mechanics, Volume 41, Number 1, pp.122 – 127, ISSN 0014-4851, 2001.
- [154] Rubio-Gonzalez, C., Mason, J.J., *Experimental Investigation of Dynamic Punch Tests on Isotropic and Composite Materials*, Experimental Mechanics, Volume 41, Number 2, pp.129 – 139 ISSN 0014-4851, 2001.
- [155] Shrotriya, P., Sottos, N.R., *Local Time-Temperature-Dependent Deformation of a Woven Composite*, Experimental Mechanics, Volume 44, Number , pp.336 – 353, ISSN 0014-4851, 2004.
- [156] Kedlaya, D.N., Pelegri, A.A., *Failure prediction of Graphite/Epoxy Laminates with Induced Intermittent Load Surge During Fatigue*, Acta Materialia, Volume 50, Issue 19, pp.4813 – 4821, ISSN 1359-6454, 2002.
- [157] Schubnell, M., *Method Development in Thermal Analysis*, UserCom22, Part 2, Information for Users of METTLER TOLEDO Thermal Analysis Systems, pp.19-23, 2005
- [158] El-Tayeb, N.S.M., *Two-body abrasive behaviour of untreated SC and R-G fibers polyester composites*, Wear, Volume 266, Issue 1-2, pp.220-232, ISSN 0043-1648, 2009.
- [159] Mimaroglu, A., Sen, U., Unal, H., *Abrasive Wear Volume Maps for PA6 and PA6 Composites Under Dry Working Condition*, Applied Composite Materials, Volume 15, Issue 1, pp.13-25, ISSN 1929-189X, 2008.
- [160] Heaney, M. B., *Electrical conductivity and resistivity*, Electrical Measurement Signal Processing and Displays, Volume 24, Issue: 1, pp. 519-568, ISSN 0849317339-9780849317330, 2004.
- [161] Misra, D. K., *Permittivity Measurement*, The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook, Volume 46, pp. 46-58, ISSN 978-0849383472, 1999.
- [162] Circumaru, A., Andrei, G., Birsan, I.-G., Dima, D., *Electric and electromagnetic Properties of Fiber Fabric Based Filled Epoxy Composites*,
-

-
- The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX, XXV (XXX), Issue 1, pp. 97-102, ISSN 145-3083-X, 2007.
- [163] Circiumaru, A., **Bria, V.**, Birsan, I.G., Andrei, G., Diaconu, N., *Electrical Properties of Aluminum Filled Epoxy*, Proceedings of The 12th International Conference on Mechanical Engineering, Bratislava, Slovakia, pp. 1-6, ISBN 978-80-277-2982-6, 2008.
- [164] Ungureanu, V., Roman, I., **Bria, V.**, Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Tribological comparison of some particulate composites*, Proceedings of the 12th International Conference on Tribology, SERBIATRIB '11, pp.190-193, ISBN 978-86-86663-74-0, 2011.
- [165] Vegt, A.K., *From Polymers to Plastics*, Delft University Press, Delft, The Netherlands, ISBN 978-90-71301-62-9, 2006.
- [166] Brydson, J.A., *Plastics Materials*, Butterworth&Heinemann, Oxford, ISBN 0-7506-4132-0, 1999.
- [167] Harper, C.A., *Modern Plastics Handbook*, McGraw-Hill, New York, USA, ISBN 0-07-026714-6, 2000.
- [168] Park, J., Kim, D., Kim, S., Kim, P., Yoon, D., Devries, K., *Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique*, Composites: Part B, Volume: 38, Issue: 7-8, Pages: 847-861, ISSN 1359-8368, 2007.
- [169] Tong, L., Mouritz, A.P., Bannister, M., *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*, ELSEVIER, ISBN 978-0-08-043938-9, 2002.
- [170] **Bria, V.**, Roman, I., Postolache, I., Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Mechanical and Dielectric Properties of Stratified Composites*, Proceedings of the International Conference NewTech 2009, The Annals of "Dunarea de Jos" University Galati, pp.311-314, ISSN 1221-4566, 2009.
- [171] Circiumaru, A., Birsan, I.G., **Bria, V.**, Ungureanu, V., *Tailoring the Interface for Fabric Based Epoxy Composites*, Proceedings of the 13th International Conference, Modern Tehnologies, Quality and Innovation, Romania, Iasi, pp.163-166, ISSN: 2066-3919, 2009.
- [172] **Bria, V.**, Birsan, I.G., Circiumaru, A., Ungureanu, V., *A Technique to Obtain High Filled Epoxy Composites*, Proceedings of the 13th International Conference, Modern Tehnologies, Quality and Innovation, Romania, Iasi, pp.91-94, ISSN: 2066-3919, 2009.
- [173] Circiumaru, A., Andrei, G., Birsan, I.G., **Bria, V.**, Diaconu, N., Dima, D., Roman, I., Leva, V., *Clay Epoxy Composites*, Annals of DAAAM for 2009 & Proceedings of the 20th International DAAAM Symposium, Vienna, Austria, ISSN 1726-9679.
- [174] Birsan, I.G., Circiumaru, A., Andrei, G., Dima, D., Diaconu, N., Ungureanu, V., **Bria, V.**, Postolache, I., *Fabric Reinforced Epoxy Composites*, Annals of
-

-
- DAAAM for 2009 & Proceedings of the 20th International DAAAM Symposium, Vienna, Austria, ISSN 1726-9679.
- [175] Birsan, I.G., Circiumaru, A., **Bria, V.**, Roman, I., Ungureanu, V., *Mechanical Characterization of Fiber Fabrics*, Proceedings of the ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, Istanbul, Turkey 2010, ISBN 978-0-7918-3877-8.
- [176] **Bria, V.**, Birsan, I.G., Circiumaru, A., Ungureanu, V., Roman, I., *Tribological Characterization of Particulate Composites*, Proceedings of the ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, Istanbul, Turkey 2010, ISBN 978-0-7918-3877-8.
- [177] Circiumaru, A., **Bria, V.**, Birsan, I.G., Andrei, G., Dima, D., *Some Properties of Stratified Composites*, Proceedings of the ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, Istanbul, Turkey 2010, ISBN 978-0-7918-3877-8.
- [178] Circiumaru, A., Andrei, G., Dima, D., Birsan, I.G., **Bria, V.**, *Thermal Properties of Some Particulate Composites*, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, Zadar, Croatia, 2010, pp. 69-70, ISSN 1726-9679.
- [179] Andrei, G., Circiumaru, A., Dima, D., Birsan, I.G., **Bria, V.**, *Some Physical Properties of Fabric Laminae*, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, Zadar, Croatia, 2010, pp. 71-72, ISSN 1726-9679.
- [180] Birsan, I.G., Circiumaru, A., **Bria, V.**, Roman, I., Ungureanu, V., *Some Mechanical Properties of Reinforced Filled Epoxy Composites*, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, Zadar, Croatia, 2010, pp. 379-380, ISSN 1726-9679.
- [181] Birsan, I.G., Andrei, G., **Bria, V.**, Postolache, I., Circiumaru, A., *Tribological Behavior of Clay/Epoxy Composites*, Proceedings of the 5th International Scientific Conference BALTRIB'2009, Kaunas, Lithuania, Vol. 5, pp. 164-169, ISSN 1822-8801.
- [182] **Bria, V.**, Circiumaru, A., Birsan, I.G., *Some Properties of Starch/Epoxy Composites*, MATERIALE PLASTICE, Vol. 48, no. 2, pp. 189-194, ISSN 0025-5289, 2011.
- [183] Circiumaru, A., **Bria, V.**, Roman, I., Andrei, G., Dima, D., Birsan, I.G., *Physical Properties of Filled Epoxy Composites*, Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity", 23-26th November 2011, Viena, Austria, pp. 59-60, ISSN 1726-9679, 2011.
- [184] Birsan, I.G., Roman, I., **Bria, V.**, Ungureanu, V., Circiumaru, A., *Starch – Epoxy Composites*, Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation:
-

-
- Power of Knowledge and Creativity”, 23-26th November 2011, Viena, Austria, pp. 285-286, ISSN 1726-9679, 2011.
- [185] **Bria, V.**, Circiumaru, A., Birsan, I.G., Andrei, G., Dima, D., Roman, I., *Fabric Reinforced Laminae and Laminates With Starch – Epoxy Matrix*, Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium “Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity”, 23-26th November 2011, Viena, Austria, pp. 291-292, ISSN 1726-9679, 2011.
- [186] **Bria, V.**, Roman, I., Postolache, I., Ungureanu, V., Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Mechanical Properties of Filled Epoxy Based Reinforced Composites*, Proceedings of the International Conference NewTech 2009, The Annals of “Dunarea de Jos” University Galati, pp. 315-318, ISSN 1221-4566.
- [187] Birsan, I.G., Circiumaru, A., **Bria, V.**, Ungureanu, V., *Tribological and Electrical Properties of Filled Epoxy Reinforced Composites*, Tribology in Industry, vol. 31, No. 1&2, pp. 33-36, 2009, ISSN 0354-8996.
- [188] Birsan, I.G., **Bria, V.**, Circiumaru, A., Roman, I., *Characterisation of Particulate Epoxy Composites*, Tribology, Fascicle VIII, 2009 (XV), Issue 1, pp. 83-87, ISSN 1221-4590.
- [189] **Bria, V.**, Circiumaru, A., Birsan, I.G., Ungureanu, V., *Fabric Reinforced Filled Epoxy Composites*, Tribology, Fascicle VIII, 2009 (XV), Issue 2, pp. 132-135, ISSN 1221-4590.
- [190] Circiumaru, A., Birsan, I.G., **Bria, V.**, Postolache, I., *Clay/Epoxy Composites*, Tribology, Fascicle VIII, 2009 (XV), Issue 2, pp. 149-153, ISSN 1221-4590.
- [191] Circiumaru, A., Birsan, I.G., Andrei, G., **Bria, V.**, Postolache, I., *Some Properties of a Special Type of Reinforced Composites with Filled Epoxy*, Academic Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 8, ISSUE 1/2010, pp. 30-36, 2009, ISSN: 1583-7904.
- [192] **Bria, V.**, Roman, I., Ungureanu, V., Circiumaru, A., Birsan, I.G., *Thermal Properties of Particulate Epoxy Composites*, Fiability & Durability, Issue: 1(5)/2010, pp. 47-50, ISSN 1844-640X.
- [193] Roman, I., **Bria, V.**, Postolache, I., Circiumaru, A., Birsan, I.G., *Thermo-Mechanical Propriertis of Fabric Reinforced Composites With Filled Epoxy Matrix*, Fiability & Durability, Issue: 2(6)/2010, pp. 53-56, ISSN 1844-640X.
- [194] Circiumaru, A., **Bria, V.**, Birsan, I.G., Andrei, G., Dima, D., *Electrical Properties of Filled Epoxy; High Fillers Concentration*, Proceedings of The 12th International Conference on Mechanical Engineering, Bratislava, Slovacia, 13-14 november 2008, Vol. VI, Issue 12, pp. 1-5, ISBN 978-80-277-2982-6.
- [195] **Bria, V.**, Birsan, I.G., Circiumaru, A., Ungureanu V., *Electrical Conductivity of Fabric Reinforced Ferrite Filled Epoxy Composites*, Proceedings of the 8th Youth Symposium on Experimental Solid Mechanics 2009, (Gyor, Hungary).
-

-
- [196] Cîrciumaru, A., Bîrsan, I.G., **Bria, V.**, Ungureanu, V., *Termo-Mechanical and Electrical Properties of Filled Epoxy Reinforced Composites*, Conference Proceedings of the 12th International Conference, Mechanics and Technology of Composite Materials, Bulgarian Academy of Sciences, pp. 159-164, ISSN 1313-8693, 2009.
- [197] Bîrsan, I.G., Cîrciumaru, A., Roman, I., **Bria, V.**, *Reinforcement Influence Over the Properties of Filled Epoxy Matrix Composites*, Conference Proceedings of the 12th International Conference, Mechanics and Technology of Composite Materials, Bulgarian Academy of Sciences, pp. 149-154, ISSN 1313-8693, 2009.
- [198] Bîrsan, I.G., Cîrciumaru, A., Postolache, I., **Bria, V.**, *Characterization of Zn Filled Epoxy Composites*, Proceeding of The 2st International Conference on Polymers Processing Engineering PPE 2009, Galati, Romania, pp. 70-77, ISSN 2066-9984.
- [199] Cîrciumaru, A., Bîrsan, I.G., Andrei, G., **Bria, V.**, Postolache, I., *Some Properties of a Special Type of Reinforced Composites With Filled Epoxy*, Proceeding of The 2st International Conference on Polymers Processing Engineering PPE 2009, Galati, Romania, pp. 64-69, ISSN 2066-9984.
- [200] Roman, I., **Bria, V.**, Postolache, I., Cîrciumaru, A., Bîrsan, I.G., *Thermo-Mechanical Properties of Fabric Reinforced Composites With Filled Epoxy Matrix*, Proceedings of the 3rd Symposium With International Participation Durability and Reliability of Mechanical Systems, Targu-Jiu, Romania, pp. 315-318, ISBN 978-973-144-350-8, 2010.
- [201] **Bria, V.**, Roman, I., Ungureanu, V., Cîrciumaru, A., Bîrsan, I.G., *Thermal Properties of Particulate Epoxy Composites*, Proceedings of the 3rd Symposium With International Participation Durability and Reliability of Mechanical Systems, Targu-Jiu, Romania, pp. 319-321, ISBN 978-973-144-350-8, 2010.
- [202] Ungureanu, V., Bria, V., Postolache, I., Cîrciumaru, A., Bîrsan, I.G., *Bending Properties of Fabric Reinforced Composites With Stratified Filled Epoxy Matrix*, Proceedings of the 3rd Symposium With International Participation Durability and Reliability of Mechanical Systems, Targu-Jiu, Romania, pp. 323-326, ISBN 978-973-144-350-8, 2010.
- [203] Ungureanu, V., **Bria, V.**, Roman, I., Bîrsan, I.G., Cîrciumaru, A., *Some properties of starch filled epoxy*, International Conference POLYMER COMPOSITES 2011, Plzni, Czech Republic, pp. 123-126, ISBN 978-80-7043-984-5.
- [204] Ungureanu, V., **Bria, V.**, Roman, I., Bîrsan, I.G., Cîrciumaru, A., *Mechanical analysis of fabric reinforced epoxy laminae*, International Conference POLYMER COMPOSITES 2011, Plzni, Czech Republic, pp. 127-130, ISBN 978-80-7043-984-5.
-

-
- [205] Roman, I., Ungureanu, V., **Bria, V.**, Circiumaru, A., Birsan, I.G., *Electrical and thermal characterization of fabric reinforced laminae*, International Conference POLYMER COMPOSITES 2011, Plzni, Czech Republic, pp. 131-134, ISBN 978-80-7043-984-5.
- [206] **Bria, V.**, Ungureanu, V., Roman, I., Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Mechanical Properties of Fabric Reinforced Composites*, Proceedings of the 7th International Scientific Conference Research and Development of Mechanical Elements and Systems, Zlatibor, Serbia, pp. 355-358, ISBN 978-86-6055-012-7, 2011.
- [207] Roman, I., **Bria, V.**, Ungureanu, V., Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Tribological Analysis of Fabric Reinforced Composites*, Proceedings of the 7th International Scientific Conference Research and Development of Mechanical Elements and Systems, Zlatibor, Serbia, pp. 359-362, ISBN 978-86-6055-012-7, 2011.
- [208] Ungureanu, V., Roman, I., **Bria, V.**, Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Physical Properties of Clay-Talc/Epoxy Composites*, Proceedings of the 7th International Scientific Conference Research and Development of Mechanical Elements and Systems, Zlatibor, Serbia, pp. 363-366, ISBN 978-86-6055-012-7, 2011.
- [209] Roman, I., Ungureanu, V., **Bria, V.**, Circiumaru, A., Birsan, I.G., *Starch Epoxy Composites a Study of Starch Amount Influence*, Proceedings of the 12th International Conference on Tribology – SERBIATRIB’11, Kragujevac, Serbia, pp. 181-184, ISBN 978-86-86663-74-0.
- [210] **Bria, V.**, Dima, D., Andrei, G., Birsan, I.G., Circiumaru, A., *Tribological and Wear Properties of Multi-Layered Materials*, Proceedings of the 12th International Conference on Tribology – SERBIATRIB’11, Kragujevac, Serbia, pp. 185-189, ISBN 978-86-86663-74-0.
- [211] Ungureanu, V., Roman, I., **Bria, V.**, Circiumaru, A., Birsan, I.G., *A Qualitative Study of Failure Mechanisms for Fabric Reinforced Laminae*, Proceedings of 10th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry RaDMI 2011, Soko Banja, Serbia, ISBN 978-86-6075-018-3.
- [212] Roman, I., **Bria, V.**, Ungureanu, V., Circiumaru, A., Birsan, I.G., *Physical Properties of Starch Filled Epoxy Composites*, Proceedings of 10th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry RaDMI 2011, Soko Banja, Serbia, ISBN 978-86-6075-018-3.
- [213] **Bria, V.**, Ungureanu, V., Roman, I., Circiumaru, A., Birsan, I.G., *A Mechanical Analysis of Fabric Reinforced Plies*, Proceedings of 10th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry RaDMI 2011, Soko Banja, Serbia, ISBN 978-86-6075-018-3.

266.746.