

---

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați  
Școala Doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



# Teză de doctorat

- Rezumat -

## Caracterizarea reologică și $pVT$ a nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon

**Doctorand,**

**Ing. Nicoleta-Violeta CRISTEA**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Conducător științific,**

**Profesor universitar dr. ing. Cătălin FETECĂU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

Seria I4: Inginerie Industrială

Nr. 79

GALAȚI  
2021

---





# Teză de doctorat

- Rezumat -

## Caracterizarea reologică și $pVT$ a nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon

**Doctorand,**

**Ing. Nicoleta-Violeta CRISTEA**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Președinte**

Prof. univ. dr. ing. **Elena SCUTELNICU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Conducător științific**

Prof. univ. dr. ing. **Cătălin FETECĂU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

**Referenți științifici**

Prof. univ. dr. ing. **Cristian-Vasile DOICIN**

Universitatea „Politehnica” din București

Prof. univ. dr. ing. **Maria-Carmen LOGHIN**

Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași

Prof. univ. dr. ing. **Mihaela BUCIUMEANU**

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați

---

---

## CUPRINS

<b>ABSTRACT</b>	<b>i</b>	<b>i</b>
<b>LISTA PUBLICAȚIILOR ORIGINALE</b>	<b>vii</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA NOTAȚII ȘI ABREVIERILOR</b>	<b>xi</b>	<b>-</b>
<b>LISTA FIGURILOR</b>	<b>xv</b>	<b>-</b>
<b>LISTA TABELELOR</b>	<b>xxi</b>	<b>-</b>
<b>1. STADIU ACTUAL</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introducere</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Caracterizarea reologică</b>	<b>5</b>	<b>1</b>
<b>1.3. Caracterizarea <math>pVT</math></b>	<b>21</b>	<b>2</b>
<b>1.4. Caracterizarea <math>TC</math></b>	<b>25</b>	<b>3</b>
<b>1.5. Concluzii și direcții de cercetare</b>	<b>30</b>	<b>3</b>
<b>2. MATERIALE ȘI METODE DE CARACTERIZARE</b>	<b>33</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Materiale</b>	<b>33</b>	<b>5</b>
2.1.1. Nanocompozitul LDPE/MWCNT	34	5
2.1.2. Nanocompozitul HDPE/MWCNT	34	5
2.1.3. Nanocompozitul EVA/MWCNT	35	6
2.1.4. Nanocompozitul PP/MWCNT	35	6
2.1.5. Nanocompozitul TPU/MWCNT	35	6
<b>2.2. Metode de caracterizare</b>	<b>36</b>	<b>6</b>
2.2.1. Calorimetrie de scanare diferențială	36	6
2.2.2. Densitate	36	7
2.2.3. Reometrie capilară	37	7
2.2.4. Volum specific	39	7
2.2.5. Conductivitate termică	40	8
<b>3. PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON</b>	<b>43</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Rezultate experimentale</b>	<b>43</b>	<b>9</b>
3.1.1. Caracterizarea termică a nanocompozitului LDPE/MWCNT	43	9
3.1.2. Caracterizarea termică a nanocompozitului HDPE/MWCNT	45	-
3.1.3. Caracterizarea termică a nanocompozitului EVA/MWCNT	45	-
3.1.4. Caracterizarea termică a nanocompozitului PP/MWCNT	48	-
3.1.5. Caracterizarea termică a nanocompozitului TPU/MWCNT	48	-
<b>3.2. Discuții</b>	<b>51</b>	<b>10</b>
<b>4. VISCOZITATEA ȘI CARACTERIZAREA REOLOGICĂ A NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON</b>	<b>55</b>	<b>11</b>
<b>4.1. Rezultate experimentale</b>	<b>55</b>	<b>11</b>
4.1.1. Curbele viscozității ale nanocompozitului LDPE/MWCNT	55	11
4.1.2. Curbele viscozității ale nanocompozitului HDPE/MWCNT	56	-

4.1.3. Curbele viscozității ale nanocompozitului EVA/MWCNT	57	-
4.1.4. Curbele viscozității ale nanocompozitului PP/MWCNT	59	-
4.1.5. Curbele viscozității ale nanocompozitului TPU/MWCNT	60	-
<b>4.2. Discuții</b>	<b>60</b>	<b>12</b>
4.2.1. Dependența vitezei de forfecare a tensiunii de forfecare	60	12
4.2.2. Dependența temperaturii a viscozității de forfecare	63	13
4.2.3. Influența MWCNTs asupra viscozității de forfecare	64	15
4.2.4. Influența presiunii asupra curgerii capilare	68	17
<b>5. DIAGrameLE PRESIUNE-VOLUM-TEMPERATURĂ ALE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON</b>	<b>73</b>	<b>19</b>
<b>5.1. Rezultate experimentale</b>	<b>73</b>	<b>19</b>
5.1.1. Diagramele $pVT$ ale nanocompozitului LDPE/MWCNT	73	19
5.1.2. Diagramele $pVT$ ale nanocompozitului HDPE/MWCNT	75	-
5.1.3. Diagramele $pVT$ ale nanocompozitului EVA/MWCNT	75	-
5.1.4. Diagramele $pVT$ ale nanocompozitului PP/MWCNT	77	-
5.1.5. Diagramele $pVT$ ale nanocompozitului TPU/MWCNT	79	-
<b>5.2. Discuții</b>	<b>79</b>	<b>20</b>
5.2.1. Dependența presiunii și temperaturii a volumului specific	79	20
5.2.2. Influența MWCNTs asupra volumului specific	81	20
5.2.3. Influența MWCNTs asupra densității specifice	81	20
<b>6. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON</b>	<b>85</b>	<b>23</b>
<b>6.1. Rezultate experimentale</b>	<b>85</b>	<b>23</b>
6.1.1. Conductivitatea termică a nanocompozitului LDPE/MWCNT	85	23
6.1.2. Conductivitatea termică a nanocompozitului HDPE/MWCNT	86	-
6.1.3. Conductivitatea termică a nanocompozitului EVA/MWCNT	88	-
6.1.4. Conductivitatea termică a nanocompozitului PP/MWCNT	89	-
6.1.5. Conductivitatea termică a nanocompozitului TPU/MWCNT	91	-
<b>6.2. Discuții</b>	<b>92</b>	<b>24</b>
6.2.1. Dependența presiunii și temperaturii a conductivității termice	92	24
6.2.2. Influența MWCNTs asupra conductivității termice	93	25
<b>7. MODELAREA ANALITICĂ A PROPRIETĂȚILOR DE MATERIAL</b>	<b>97</b>	<b>27</b>
<b>7.1. Introducere</b>	<b>97</b>	<b>27</b>
7.1.1. Modelul Cross-WLF	97	27
7.1.2. Modelul Tait modificat	98	27
<b>7.2. Modelarea analitică a viscozității de forfecare</b>	<b>100</b>	<b>28</b>
7.2.1. Curbele master ale nanocompozitului LDPE/MWCNT	100	28
7.2.2. Curbele master ale nanocompozitului HDPE/MWCNT	101	-
7.2.3. Curbele master ale nanocompozitului EVA/MWCNT	102	-
7.2.4. Curbele master ale nanocompozitului PP/MWCNT	104	-
7.2.5. Curbele master ale nanocompozitului TPU/MWCNT	105	-
<b>7.3. Modelarea analitică a volumului specific</b>	<b>106</b>	<b>29</b>
7.3.1. Prezicerea volumului specific a nanocompozitului LDPE/MWCNT	106	29
7.3.2. Prezicerea volumului specific a nanocompozitului HDPE/MWCNT	110	-
7.3.3. Prezicerea volumului specific a nanocompozitului EVA/MWCNT	114	-

---

7.3.4. Prezicerea volumului specific a nanocompozitului PP/MWCNT	117	-
7.3.5. Prezicerea volumului specific a nanocompozitului TPU/MWCNT	121	-
<b>7.4. Discuții</b>	<b>125</b>	<b>31</b>
7.4.1. Influența MWCNTs asupra indicelui de subțiere	125	31
7.4.2. Influența MWCNTs asupra energiei de activare	126	32
7.4.3. Influența MWCNTs asupra volumului specific și a densității la presiunea zero	126	33
7.4.4. Influența MWCNTs asupra temperaturii de tranziție $pVT$	128	35
<b>8. CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE</b>	<b>131</b>	<b>37</b>
<b>REFERINȚE</b>	<b>135</b>	<b>41</b>
<b>ANEXE</b>	<b>149</b>	<b>-</b>





## ABSTRACT

Prin prezenta declar că această teză nu conține rezultate care au fost folosite pentru acordarea oricărei alte diplome la orice universitate sau instituție echivalentă și că, din câte știu și cred, această teză nu conține materiale publicate sau scrise anterior de către o altă persoană, cu excepția cazului în care se face trimiterea cuvenită în textul tezei. Această teză include rezultate parțiale din cele 17 lucrări publicate în jurnale peer-review.

Scopul acestei teze este de a completa cunoștințele cu privire la comportamentul reologic, volumul specific și conductivitatea termică ( $TC$ ) a polimerilor ranforșați cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT), cu scopul de a furniza date fiabile pentru simularea CAD/CAE. Datele reologice obținute utilizând reometrul capilar sunt de mare importanță deoarece se oferă o perspectivă asupra efectului vitezei de forfecare asupra viscozității pe o gamă largă de viteze de forfecare care sunt întâlnite în mod obișnuit în procesele de fabricație. Diagramele presiune-volum-temperatură ( $pVT$ ) au fost determinate pentru a prezice contracția volumetrică a compozitelor la viteză lentă de răcire și la diferite intervale de temperatură. În plus, s-au efectuat măsurători pentru a investiga efectul ranforsării cu MWCNTs asupra  $TC$  a compozitelor pe bază de polimer.

Ideile, dezvoltarea și redactarea tuturor manuscriselor și tezei au fost responsabilitatea principală a mea, candidatul, în cadrul Școlii Doctorale a Universității „Dunărea de Jos” din Galați, sub supravegherea domnului profesor Cătălin Fetecău și a doamnei profesor Felicia Stan. Includerea coautorilor reflectă faptul că lucrărilor au provenit din colaborarea activă dintre cercetători, recunoscând contribuția cercetării realizată în echipă.

**Capitolul 1** prezintă stadiul actual după o scurtă introducere cu privire la principalele date de material necesare pentru simularea injectării în matrice. Stadiul actual a fost prezentat în trei părți pentru a înțelege mai bine cele trei tipuri de măsurători realizate pentru determinarea proprietăților fizice: viscozitatea, volumul specific și conductivitatea termică. Prima parte oferă o scurtă prezentare, cu informații valoroase și studii de cercetare aferente comportamentului reologic al nanocompozitelor pe bază de polimeri ranforșați cu nanotuburi de carbon. A doua parte prezintă tipurile de măsurători pentru a determina diagramele  $pVT$  și o scurtă revizuire a articolelor disponibile care au studiat influența presiunii și temperaturii asupra volumului specific. În cele din urmă, a treia parte a stadiului actual prezintă diferitele metode pentru determinarea conductivității termice și, din analiza literaturii, a fost prezentată influența CNT asupra  $TC$ .

O mică descriere a materialelor testate și a metodelor de caracterizare discutate în această teză sunt prezentate în **Capitolul doi**. Compozitele analizate în această teză sunt materiale termoplastice, cum ar fi polietilena de densitate joasă (LDPE), polietilena de înaltă densitate (HDPE), etilen-vinil acetat (EVA), polipropilenă (PP) și poliuretan termoplastic (TPU) ranforsate cu 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 și 5% în greutate MWCNT. Au fost efectuate cinci tipuri de măsurători pe nanocompozitele polimer/MWCNT, cum ar fi:  $DSC$ , densitatea solidă, reometria capilară, volumul specific și conductivitatea termică. Comportamentul reologic,  $pVT$  și  $TC$  al nanocompozitelor au fost realizate folosind un echipament foarte complex, reometrul capilar de înaltă presiune Rheograph 75 (RG75, Göttfert, Germania).

**Capitolul trei** prezintă proprietățile termice ale nanocompozitelor polimer/MWCNT. S-a constatat că ranforsarea cu MWCNT influențează gradul de cristalinitate datorită unui număr crescut de

site-uri de nucleere; cu toate acestea, nu a fost observată nicio tendință în funcție de concentrația de MWCNT. O mică creștere a temperaturii de topire a fost observată atunci când concentrația de MWCNT a crescut pentru compozitele care au matricea din LDPE, HDPE și PP. Între timp, temperatura de topire a scăzut ușor odată cu creșterea concentrației de MWCNT pentru nanocompozitele EVA și TPU/MWCNT.

Comportamentul reologic al nanocompozitelor polimerice ranforsate cu MWCNT analizate este prezentat și discutat în **Capitolul patru**. Viscositatea a scăzut odată cu creșterea temperaturii pentru toate nanocompozitele polimer/MWCNT, mai semnificativ la viteze de forfecare scăzute. În timp ce, la viteze de forfecare mai mari, moleculele se desfac și se aliniază, ceea ce înseamnă că mobilitatea moleculelor de polimer crește și dependența viscozității cu temperatura scade. S-a constatat că adăugarea de MWCNT crește viscozitatea, în special pentru compozitele cu concentrații de MWCNT mai mari și scade indicele de subțire, care poate avea un impact asupra procesabilității topiturii datorită miscibilității amestecului.

Rezultatele din **Capitolul cinci** arată că influența concentrației de MWCNT asupra volumului specific al compozitelor cu matricea din LDPE, HDPE și PP este nesemnificativă cu ranforsarea cu MWCNT cu concentrații de până la 1% în greutate, dar o creștere suplimentară a concentrației de MWCNTs are ca rezultat o scădere a volumului specific. Cu toate acestea, volumul specific al compozitelor EVA/MWCNT are valori similare numai la concentrațiile mici de MWCNTs (0.1, 0.3 și 0.5% în greutate), cu o tendință de scădere odată cu creșterea concentrației de MWCNTs. În ceea ce privește diagramele  $pVT$  ale compozitelor TPU/MWCNT, volumul specific în stare solidă are valori mai mici la compozitele cu 1% în greutate decât cele găsite la compozitele cu concentrațiile de MWCNT mici. Reducerea volumului specific cu adăugarea de MWCNT poate fi explicată prin faptul că nanotuburile de carbon care nu se extind/contractă pe măsură ce temperatura se schimbă, contracară efectele de contracție datorate orientării moleculare. De asemenea, influența nanotuburilor de carbon asupra volumului specific scade ușor prin creșterea presiunii aplicate.

Pe lângă temperatură și presiune, conductivitatea termică este, de asemenea, influențată de ranforsarea cu nanotuburi de carbon și este discutată în detaliu în **Capitolul șase**. Când influențele temperaturii și presiunii au fost separate de influența nanotuburilor de carbon, rezultatele experimentale au indicat o creștere moderată de 24-46% a conductivității termice a compozitelor, deși se estimează că nanotuburile de carbon pot prezenta o conductivitate termică de până la 3000 W/m·K.

**Capitolul șapte** prezintă modelarea analitică a proprietăților materialelor compozite polimer/MWCNT, adică a comportamentului reologic și a volumului specific, utilizând modelele Cross-WLF și Tait. Indicele de subțire calculat de modelul Cross-WLF a indicat faptul că nanocompozitele polimer/MWCNT sunt potrivite pentru injectarea în matriță. Mai mult, valorile indicelui indică faptul că nanotuburile de carbon sunt într-o stare bună de dispersie și aliniată în direcția curgerii. În ceea ce privește modelul Tait, volumul specific la presiune zero s-a dovedit a fi aproape constant cu creșterea concentrației de nanotuburilor de carbon până la 1% în greutate, unde o creștere suplimentară a concentrației de MWCNT are ca rezultat o scădere a volumului specific.

În cele din urmă, în **Capitolul opt**, este prezentat rezumatul concluziilor descrise la sfârșitul fiecărui capitol, urmat de contribuțiile originale ale autorului și direcțiile viitoare de cercetare.

**Cuvinte cheie:** polietilenă de joasă densitate, polietilenă de înaltă densitate, etilen-vinil acetat, polipropilenă, poliuretan termoplast, nanotuburi de carbon, DSC, viscozitatea de forfecare, indice de subțire, volum specific, conductivitate termică

## LISTA PUBLICAȚIILOR ORIGINALE

■ **Articole în jurnale ISI**

1. **Stanciu N.V.**, Stan F., Sandu I.L., Fetecău C., Țurcanu A.M., **2021**, *Thermal, Rheological, Mechanical, and Electrical Properties of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites*, **Polymers**, Vol. 13, 187, <https://doi.org/10.3390/polym13020187>.
2. Stan F., **Stanciu N.V.**, Constantinescu A.M., Fetecău C., **2021**, *3D Printing of Flexible and Stretchable Parts using Multiwall Carbon Nanotube/Polyester-Based Thermoplastic Polyurethane*, **Journal of Manufacturing Science and Engineering Transactions of ASME**, Vol. 143, 051002-1-9, <https://doi.org/10.1115/1.4048442>.
3. **Stanciu N.V.**, Roșculeț T.R., Fetecău C., Țapu C., **2020**, *Forensic Facial Reconstruction using 3D Printing*, **Materiale Plastice**, Vol. 57(4), pp. 248–257, <https://doi.org/10.37358/MP.20.4.5424>.
4. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2020**, *Experimental Investigation of the Melt Shear Viscosity, Specific Volume and Thermal Conductivity of Low-Density Polyethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites Using Capillary Flow*, **Polymers**, Vol. 12, 1230, <https://doi.org/10.3390/polym12061230>.
5. **Stanciu N.V.**, Stan F., Sandu I.L., Susac F., Fetecău C., Roșculeț T.R., **2019**, *Mechanical, Electrical and Rheological Behavior of Ethylene-Vinyl Acetate/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **Polymers**, Vol. 11, 1300, <https://doi.org/10.3390/polym11081300>.
6. Stan F., **Stanciu N.V.**, Fetecău C., Sandu I.L., **2019**, *Mechanical Recycling of Low-Density Polyethylene/Carbon Nanotube Composites and its Effect on Material Properties*, **Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the ASME**, Vol. 141, 091004-1-7, <https://doi.org/10.1115/1.4044101>.
7. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2018**, *Melt Shear Rheology and pVT Behavior of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **Materiale Plastice**, Vol. 55, pp. 482–487, <https://doi.org/10.37358/MP.18.4.5058>.
8. Stan F., **Stanciu N.V.**, Fetecău C., **2017**, *Melt Rheological Properties of Ethylene-Vinyl Acetate/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **Composites Part B Engineering**, Vol. 110, pp. 20–31, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.071>.

■ **Lucrări publicate în proceedings**

1. Stan F., Sandu I.L., Țurcanu A.M., **Stanciu N.V.**, Fetecău C., **2021**, *The Influence of Carbon Nanotube and Reprocessing on the Morphology and Properties of High Density Polyethylene/Carbon Nanotube Composites*, **the 2021 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2021)**, Virtual, Online, 21-25 June 2021, in press.
2. Stan F., **Stanciu N.V.**, Fetecău C., **2019**, *On the 3D Printability of Multi-Walled Carbon Nanotube/High Density Polyethylene Composites*, **Proceedings of the 2019 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2019)**, Penn State Erie, The Behrend College, Erie, PA, USA, 10-14 June 2019, Paper No. MSEC2019-2776, <https://doi.org/10.1115/MSEC2019-2776>.
3. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., Susac F., **2019**, *On the Feasibility of Printing 3D Composite Objects Based on Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotubes*, **9th International Conference on Manufacturing Science and Education**, Sibiu, Romania, 5-7 June 2019. Published in MATEC Web of Conference, Vol. 290, 03017, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929003017>.

4. Fetecău C., Stan F., Timotin P., **Stanciu N.V.**, Roșculeț R.T., **2018**, *Mechanical Behavior of LDPE/MWCNT Composites after Fatigue and Cryogenic Treatment*, **Proceedings of the 2018 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2018)**, Collage Station, TX, USA, 18-22 June 2018, Paper No. MSEC2018-6532, V002T04A014, <https://doi.org/10.1115/MSEC2018-6532>.
5. Stan F., **Stanciu N.V.**, Fetecău C., Sandu I.L., **2018**, *Characterization of Welding Attributes in Friction Spot Stir Welding of High-Density Polyethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **Proceedings of the 2018 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2018)**, Collage Station, TX, USA, 18-22 June 2018, Paper No. MSEC2018-6317, V002T04A006, <https://doi.org/10.1115/MSEC2018-6317>.
6. Stan F., Fetecău C., **Stanciu N.V.**, Roșculeț T.R., Sandu I.L., **2017**, *Investigation of Structure-Property Relationships in Thermoplastic Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composites*, **ASME 2017 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2017)**, Vol. 2: Additive Manufacturing; Materials, Los Angeles, California, USA, 4-8 June 2017, Paper No. MSEC2017-2760, pp. V002T03A016, <https://doi.org/10.1115/MSEC2017-2760>.
7. Stan F., Fetecău C., **Stanciu N.V.**, **2017**, *Fabrication of Micro-Channels in PMMA by Tip-Based Microfabrication Technique: Depth and Friction Analysis*, **ASME 2017 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2017)**, Vol. 2: Additive Manufacturing; Materials, Los Angeles, California, USA, 4-8 June 2017, Paper No. MSEC2017-2763, V002T03A017, <https://doi.org/10.1115/MSEC2017-2763>.
8. Cristea A., Fetecău C., **Stanciu N.V.**, **2017**, *Experimental Research on the Durability of the Cutting Tools for Cutting-Off Steel Profiles*, **ImanE&E**, 21<sup>st</sup> edition, 25-26 May 2017, Iași, România (MATEC Web of Conferences), <https://doi.org/10.1051/mateconf/201711201021>.
9. Fetecău C., Stan F., **Cristea N.V.**, Sandu I.L., **2016**, *An Analysis of Interfacial Adhesion Between TPU/MWCNT Composites and ABS by Over Injection Molding*, **ASME 2016 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2016) & 44rd North American Manufacturing Research Conference (NAMRC44) of SME**, Virginia Tech University, USA, 27 June – 1 July 2016, Paper No. MSEC2016-8571, V001T02A050, <https://doi.org/10.1115/MSEC2016-8571>.

#### ▪ **Lucrări/postere publicate la conferințe naționale/internaționale**

1. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2020**, *Determination of Transition Temperature of Polymer/MWCNT Nanocomposites Based on the pVT Data*, **Scientific Conference of Doctoral Schools**, SCDS-UDJG 2020, 18-19 June 2020, Galați, România.
2. **Stanciu N.V.**, Constantinescu A.M., Stan F., Fetecău C., **2019**, *3D Printing of Flexible Circuits Based on EVA/CNT Composite*, **Salonul inovării și cercetării Ugal Invent 2019**, 16-18 October 2019, Galați, România.
3. **Stanciu N.V.**, Constantinescu A.M., Stan F., Fetecău C., **2019**, *Mechanical and Electrical Properties of 3D Printed Sandwich Structures using Polyoxymethylene/MWCNT Composites and Poly(lactic) Acid*, **Polymer Processing in Engineering Conference**, 7-9 October 2019, Galați, România.
4. Sandu I.L., **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2019**, *Effect of Multiple Recycling on the Mechanical and Rheological Properties of Ethylene-Vinyl Acetate/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **Polymer Processing in Engineering Conference**, 7-9 October 2019, Galați, România.
5. Manole I., Sandu I.L., Stan F., **Stanciu N.V.**, Fetecău C., **2019**, *Fabrication of Composites from Plastic Waste*, **23<sup>rd</sup> International Exhibition of Inventics - Inventica**, 25-28 June 2019, Iași, România.

6. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2019**, *3D-Printing of Flexible Parts Based on LDPE/MWCNT Composites*, **Scientific Conference of Doctoral Schools**, SCDS-UDJG 2019, 7-8 June 2019, Galați, România.
7. **Stanciu N.V.**, Manole I., Stan F., Fetecău C., **2019**, *3D Printing of Flexible Strain Sensor Using Thermoplastic Polyurethane/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **11<sup>th</sup> edition of „Euroinvent”**, 16-18 May 2019, Iași, România.
8. Stan F., **Stanciu N.V.**, Sandu I.L., Fetecău C., Șerban A., **2019**, *Effect of Low- and Extreme Low-Temperature on Mechanical Properties of 3D Printed Polyethylene Terephthalate Glycol Copolymer*, **The Romanian Journal of Technical Sciences – Applied Mechanics**, Vol. 64, pp. 21–42.
9. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., Șerban A., **2018**, *Fabrication and Characterization of LDPE and HDPE Filaments for 3D Printing*, **Journal of Engineering Sciences and Innovation**, Vol. 3, pp. 299–312.
10. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2018**, *Fabrication of Polymer/Carbon Nanotube Filaments for 3D Printing*, **22<sup>nd</sup> International Exhibition of Inventics – Inventica**, 27-29 June 2018, Iași, România.
11. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2018**, *Pressure-Volume-Temperature Properties of High Density Polyethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, **Scientific Conference of Doctoral Schools**, SCDS-UDJG 2018, 7-8 June 2018, Galați, România.
12. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2018**, *Fabrication of Polymer/Carbon Nanotube Filaments for 3D Printing*, Euroinvent, **10<sup>th</sup> European Exhibition of Creativity and Innovation**, 17-19 May 2018, Iași, România.
13. Fetecău C., Stan F., **Stanciu N.V.**, **2017**, *Fixture Device for Delamination Testing of Two-Component Structure*, **Salonul inovării și cercetării Ugal Invent 2017**, 19-20 October 2017, Galați, România.
14. **Stanciu N.V.**, Stan F., Fetecău C., **2017**, *On the Rheological Behavior of HDPE/MWCNT Nanocomposites*, **Rheology Summer School**, 18-23 June 2017, Gura Humorului, Suceava, România, ISSN: 2066-5790.
15. **Stanciu N.V.**, **2016**, *Fixture Device for Mode-I Delamination Testing*, **DAC-Xchange: Bright Minds meets Bright Future**, 4-6 October 2016, Stuttgart, Germany.



# 1. STADIU ACTUAL

## 1.1. Introducere

Când se adaugă material de ranforsare la un polimer cu scopul de amplificare a proprietăților, materialul de ranforsare ar trebui să suporte cea mai mare parte a sarcinii sau a tensiunii aplicate sistemului, în timp ce polimerul ar trebui să transmită eficient sarcina la materialul de ranforsare [1]. Materialele avansate formate din matrici polimerice cu materiale de ranforsare (de mărime nano) sunt denumite *nanocompozite* [2]. Nanocompozitele sunt introduse în aplicații, cum ar fi produsele medicinale, ambalarea alimentelor, ingineria țesuturilor, agricultura, industria aerospațială și auto [3,4] datorită proprietăților mecanice [5-8], electrice [9-12] și termice [13-15] excepționale, fabricare ușoară și rentabilitate [16,17].

Parametrii reologici (viscozitate, tensiunea de forfecare, viteza de forfecare, indicele de subțiere) sunt foarte importanți în stabilirea tehnicilor și temperaturilor de procesare adecvate [26] în procesele de fabricație (injectarea în matriță sau extrudare) [27]. Adăugarea materialelor de ranforsare crește de obicei viscozitatea [1], care poate avea un impact asupra procesabilității topiturii datorită miscibilității amestecului [26], astfel materialul de ranforsare devine și el un parametru important [1].

Diagramele presiune-Volum-Temperatură ( $pVT$ ) furnizează volumul specific,  $V_{sp}$ , la diferite presiuni și temperaturi, precum și variația temperaturii de tranziție sticloasă,  $T_g$ , cu presiunea [29]. Volumul liber disponibil moleculelor este redus prin creșterea presiunii sau scăderea temperaturii, rezultând astfel o creștere a interacțiunilor intermoleculare [29]. Se așteaptă ca viscozitatea compozitelor polimerice ranforsate să fie mai puțin sensibilă la temperatură decât cea a matricii polimerică [1] deoarece volumul liber se modifică în limita fracției polimerice a compozitului [1].

Caracterizarea reologică și  $pVT$  oferă informații esențiale pentru simularea procesului de fabricație, care este o parte importantă a configurării procesului și a proiectării produsului [30]. Calitatea piesei injectate este influențată de comportamentul  $pVT$  [31] și poate fi un ajutor pentru inginerii de proiectare dacă se cunoaște cum se va comporta polimerul în interiorul matriței. Software-uri, precum Autodesk Moldflow și Moldex3D, oferă previziuni cantitative bazate pe date fiabile pentru a îmbunătăți fluxul, contracția sau problemele de deformare a pieselelor injectate [31,32]. Pe baza schimbării volumetrice a polimerului, contracția volumetrică a piesei injectate poate fi prezisă prin diagramele  $pVT$ . Dacă comportamentul reologic în interiorul matriței poate fi simulat atunci timpul, costul și materialul pot fi reduse, spre deosebire de metoda „trial and error” [32,33].

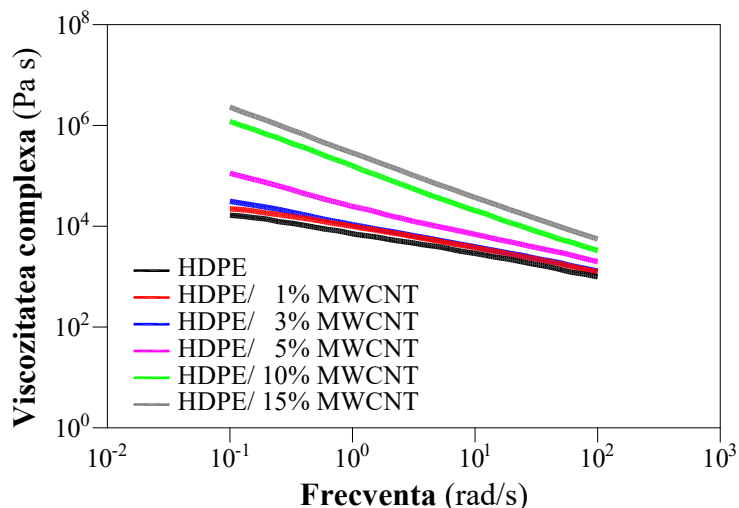
Datele reologice și  $pVT$  sunt dependente de temperatură, astfel o abatere a liniilor de curgere calculate și contracție are ca rezultat abateri în istoricul de temperatură simulat din cauza datelor inexacte ale conductivității termice ( $TC$ ) [34]. Datele  $TC$  sunt necesare pentru a reduce apariția defectelor în pieselor realizate prin injectare în matriță și pentru optimizarea transferului de căldură [34]. Conductivitățile termice ale nanocompozitelor sunt puternic influențate de tipul, dimensiunea și forma materialului de ranforsare [15,35,36], dar și de structura lor cristalină și interacțiunile interatomice [15,37]. Un obstacol major al nanocompozitelor polimerice conductoare termic este necesitatea unei concentrații mari de material de ranforsare pentru a atinge un nivel adecvat de  $TC$  [15], ceea ce face ca nanocompozitul să fie fragil, să aibă o procesabilitate redusă și un cost ridicat [15,37,38].

## 1.2. Caracterizarea reologică

Din lucrările de specialitate s-a evidențiat comportamentul reologic al nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon (CNT) în ceea ce privește investigarea efectului CNT-urilor asupra viscozității. Deoarece proprietățile reologice ale nanocompozitelor polimer/CNT au fost investigate de numeroase lucrări științifice, s-au prezentat cele mai semnificative matrici polimerice. Cu toate acestea, majoritatea lucrărilor au investigat viscozitatea la viteze mici de forfecare, oferind astfel

puține date cu privire la viscozitatea la viteze de forfecare medii și ridicate care apar în procesele de fabricație.

Han și colab. (2009) [68] au arătat că viscozitatea complexă și modulele de stocare și pierdere ale nanocompozitelor HDPE ranforsate cu nanotuburi de carbon cu pereti multipli (MWCNT) au crescut ușor odată cu creșterea concentrației de MWCNT până la 5% în greutate, apoi au crescut semnificativ odată cu creșterea în continuare a concentrației de MWCNT (Figura 1.1), sugerând ca pragul de percolare reologică este la 5% în greutate.

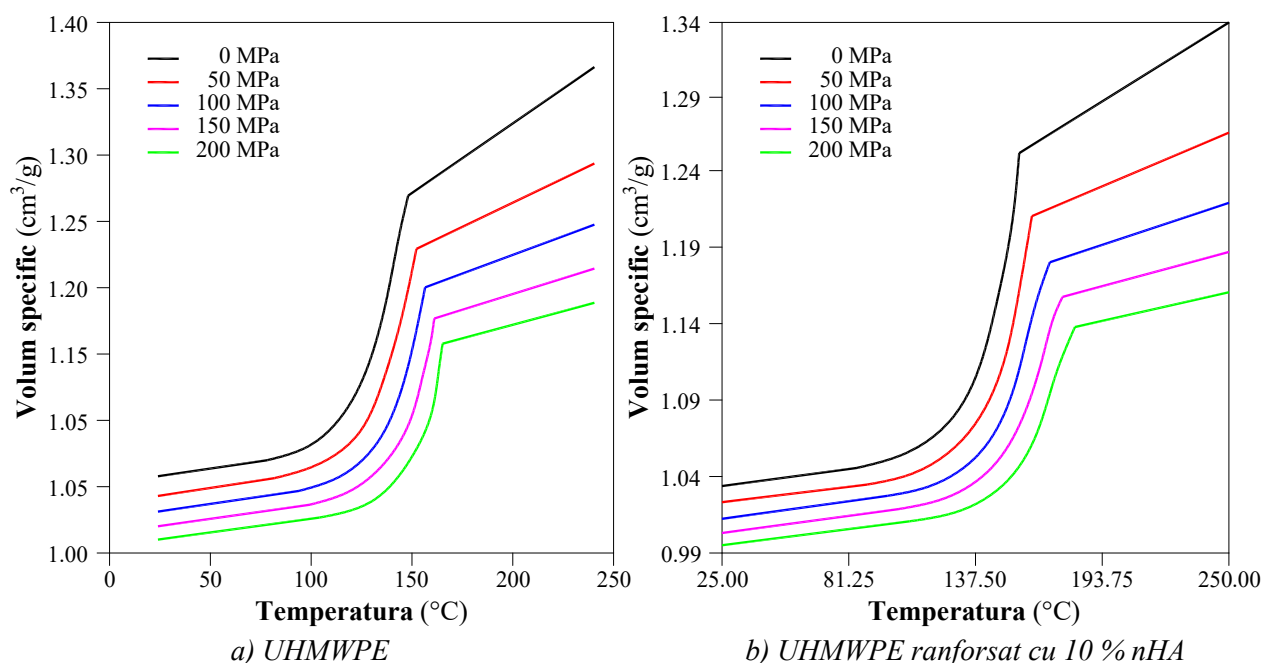


**Figura 1.1.** Viscozitatea complexă în funcție de frecvență pentru nanocompozitele HDPE/MWCNT  
Recreat din [68]

### 1.3. Caracterizarea $pVT$

S-a studiat comportamentul  $pVT$  al polimerilor și al diverselor compozite, deoarece nu s-au găsit date referitoare la comportamentul volumului specific al nanocompozitelor polimer/CNT.

Heidari (2018) [102] a determinat diagramele  $pVT$  ale UHMWPE neranforsat și ranforsat cu 10% în greutate nanohidroxiapatită (nHA) folosind aparatul SWO PVT 100. Figura 1.2 arată că volumul specific a scăzut odată cu adăugarea materialului de ranforsare și cu creșterea presiunii. De asemenea, volumul specific a crescut odată cu creșterea temperaturii.



**Figura 1.2.** Volumul specific al (a) UHMWPE și (b) UHMWPE cu 10% în greutate nHA  
în funcție de presiune și temperatură

Recreat din [102]



## 1.4. Caracterizarea TC

Din analiza literaturii, primul factor care influențează conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/CNT este temperatura; dacă temperatura crește, adesea TC al nanocompozitelor polimer/CNT crește până la o anumită limită [107]. În plus, defectele în rețeaua CNT și dispersia slabă reduc semnificativ valoarea conductivității termice [107].

Ali și colab. (2016) [112] au studiat efectul MWCNT-urilor asupra TC a nanocompozitelor acid polilactic (PLA)/MWCNT modificate cu cauciuc natural lichid (LNR). Figura 1.3.a arată că TC a crescut odată cu creșterea concentrației de MWCNT până la 3,5% în greutate prin formarea căii conductoare în matrice. Creșterea în continuare a concentrației de MWCNT la 4% în greutate, TC a scăzut deoarece MWCNT a redus cristalizarea matricei odată cu creșterea temperaturii. TC al nanocompozitelor cu  $\leq 3,5\%$  în greutate MWCNT a scăzut odată cu creșterea temperaturii datorită prezenței defectelor și a limitelor mari la interfața matrice/MWCNT, ceea ce a crescut rezistivitatea termică. Figura 1.3.b arată că, la o concentrație mai mare a MWCNT în matricea PLA/LNR, se observă o scădere a valorii conductivității termice datorită prezenței aglomerării de MWCNT. Valoarea optimă a TC la 30 °C a fost găsită la PLA/LNR ranforsat cu 3,5% în greutate MWCNT. La concentrații mai mari de 3,5% în greutate, dispersia slabă a MWCNT în matrice duce la o scădere a valorilor TC, arătând că dispersia MWCNT în matrice are un rol important în îmbunătățirea conductivității termice.

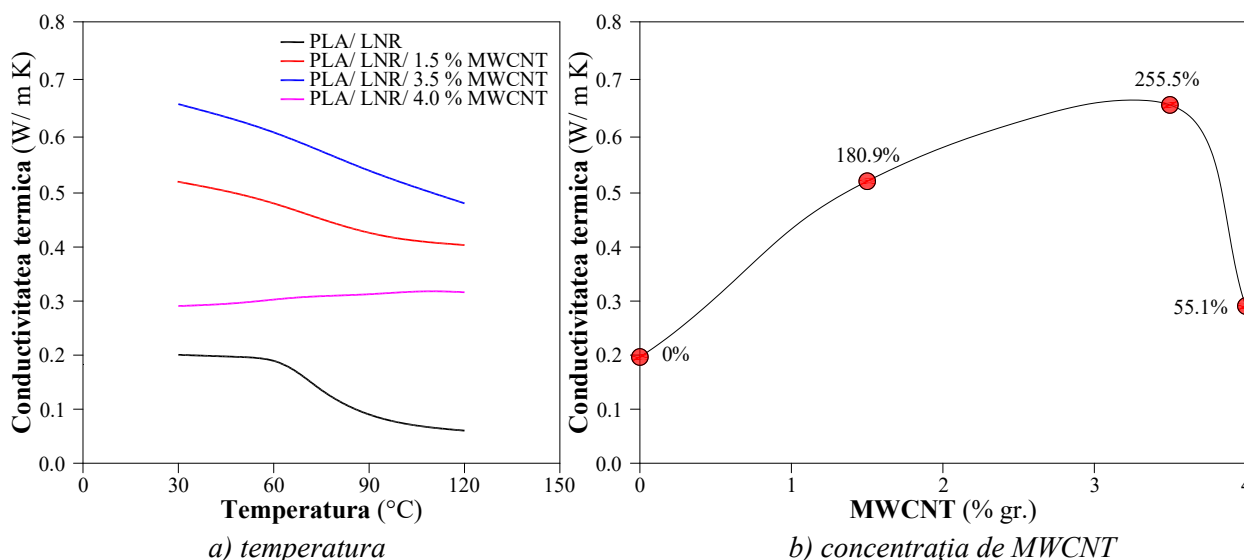


Figura 1.3. Conductivitatea termică a PLA/LNR funcție de (a) temperatură și b) concentrația de MWNCT la 30 °C  
Recreat din [112]

## 1.5. Concluzii și direcții de cercetare

Nanocompozitele polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon au atras interesul cercetătorilor și industriei datorită conductivității termice remarcabile a nanotuburilor, conductivității electrice și proprietăților mecanice. Utilizarea crescută a CNT-urilor în matricea polimerică a deschis o nouă necesitate pentru industria fabricației: integrarea datelor nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon în simulări CAD/CAE pentru procesele de extrudare sau injectare în matriță. Simulările numerice fiabile ale proceselor de fabricație (de exemplu, injectare în matriță și extrudare) pot fi realizate folosind informații fiabile ale materialelor (de exemplu, proprietățile fizice, mecanice și reologice și volumul specific) pentru fiecare nanocompozit polimer/CNT.

În ultimii ani, numeroase investigații au fost efectuate pentru caracterizarea nanocompozitelor polimer/CNT. Cu toate acestea, proprietățile materialului pentru simularea numerică pot fi obținute prin combinarea proprietăților fizice, termice și mecanice din diferite surse. Acest compromis poate duce la erori foarte grave deoarece proprietățile materialului sunt influențate de mulți factori, cum ar fi matricea polimerică, tipul CNT-urilor, dispersia și alinierea CNT în matricea polimerică etc.

Din analiza literaturii, caracterizarea reologică a nanocompozitelor polimer/CNT a prezentat detalii importante despre caracteristicile interfeței și extinderea interacțiunilor interfațiale polimer-nanotub de carbon. În general, viscozitatea a crescut odată cu creșterea concentrației de CNT datorită faptului că adăugarea CNT-urilor blochează mișcarea și activitățile de extensie ale lanțurilor macromoleculare; prin urmare, pragul de percolare reologică a nanocompozitelor polimerice ranforsate cu CNT poate fi atins sub concentrația de 5% în greutate CNT. Efectul CNT-urilor este mai important la viteze de forfecare mici, în timp ce, la viteze de forfecare mai mari, efectul de subțiere a forfecării este îmbunătățit indiferent de concentrația de CNT datorită orientării nanotuburilor de carbon. Comportamentul general raportat este că, odată cu creșterea concentrației de CNT, se observă o tranziție de la un răspuns reologic asemănător unui lichid la unul asemănător unui solid, unde platoul Newtonian se estompează și curbele modulelor de stocare și pierdere se aplatizează în regiunea de frecvență joasă.

Studiile privind comportamentul  $pVT$  al nanocompozitelor polimer/CNT nu au fost disponibile în literatura de specialitate; prin urmare, s-a discutat despre comportamentul  $pVT$  al polimerilor și al altor nanocompozite. În general, volumul specific scade odată cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii. De asemenea, volumul specific a fost influențat de materialul de ranforsare adăugat în matricea polimerică. În general, conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/CNT a crescut odată cu creșterea temperaturii și creșterea concentrației de CNT datorită schimbărilor la interfața dintre polimer și CNT. Cu toate acestea, în literatura de specialitate nu s-au găsit informații referitoare la dependența conductivității termice de presiune a nanocompozitelor polimer/CNT.

O singură sursă de date privind proprietatea de material este necesară pentru calculele tehnice și simulările procesului de fabricație, cum ar fi procesul de injectare în matriță. Literatura a arătat că comportamentele  $pVT$  și  $TC$  ale nanocompozitelor polimer/CNT au fost investigate relativ puțin comparativ cu caracterizarea mecanică și reologică, ceea ce înseamnă că nu poate fi efectuată o simulare numerică fiabilă. Prin urmare, **obiectivul principal** al acestei teze este de a determina proprietățile de material ca modele analitice care pot fi utilizate în simularea prelucrării și predicția proprietăților de material deoarece acestea sunt afectate de cristalinitate, tip de ranforsare, condiții de procesare etc.

Obiectivul a fost parțial îndeplinit prin caracterizarea nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon prin caracterizarea nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon prin calorimetrie cu scanare diferențială ( $DSC$ ), reometrie capilară și măsurătorile  $pVT$  și  $TC$  (Figura 1.4). Măsurătorile  $DSC$ <sup>1</sup> au fost realizate pentru a studia tranzițiile termice (temperatura de topire/ cristalizare, gradul de cristalinitate etc.) ale nanocompozitelor. Parametrii reologici (viscozitate, tensiunea de forfecare, viteza de forfecare, indice de subțiere) au fost determinați datorită importanței lor în stabilirea tehnicilor de prelucrare și a temperaturilor adecvate în procesele de fabricație. Diagramele  $pVT$  au fost reprezentate pentru a determina volumul specific la diferite presiuni și temperaturi, precum și variația temperaturii de tranziție cu presiunea. În cele din urmă, conductivitatea termică în funcție de presiune, temperatură și concentrația de MWCNT a fost investigată, deoarece este un parametru important de cunoscut pentru a reduce apariția defectelor în probele realizate prin injectare în matriță și pentru optimizarea transferului de căldură. Cu toate acestea, proprietățile mecanice și electrice ale nanocompozitelor polimerice ranforsate cu nanotuburi de carbon nu sunt prezentate în această lucrare, dar pot fi găsite în diferite articole de cercetare afiliate Centrului de Excelență Prelucrarea Polimerilor, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

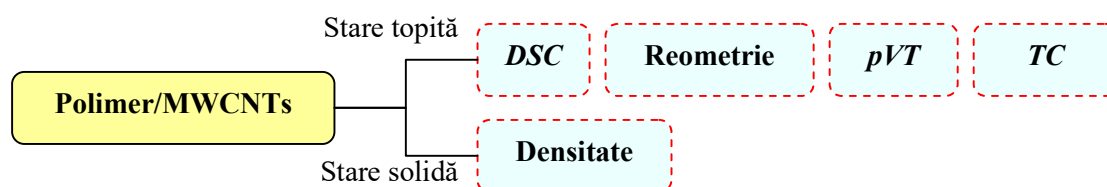


Figura 1.4. Reprezentare a măsurătorilor realizate

<sup>1</sup> Măsurătorile  $DSC$  au fost realizate la Institutul de Chimie Macromoleculara “Petru Poni” (Iași, România).

## 2. MATERIALE ȘI METODE DE CARACTERIZARE

### 2.1. Materiale

Materialele analizate în această teză sunt materiale termoplastice, cum ar fi polietilena de joasă densitate (LDPE), polietilena de înaltă densitate (HDPE), etilen-vinil acetat (EVA), polipropilena (PP) și poliuretan termoplastic (TPU). Matricile polimerice sunt ranforsate cu 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 și 5% în greutate nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT, Nanocyl NC7000<sup>TM</sup>) [113], concepute pentru procesele de extrudare și/sau injecție în matriță și furnizate de Nanocyl S.A. (Belgia) [114-118]. Nanotuburile de carbon NC7000<sup>TM</sup> au fost produse prin metoda depunerii de vapori chimici catalitici (CCVD), au un diametru mediu de 9.5 nm și o lungime medie de 1.5 μm [113]. CNT-urile NC7000<sup>TM</sup> sunt utilizate în diverse aplicații în transport, electronice (ambalare, ecranare EMI, senzori), energie (litiu-ion) și industrie (piese din cauciuc dinamic, acoperiri și elemente de încălzire) [113].

Masterbatch-urile Plasticyl<sup>TM</sup> sunt materiale termoplastice ranforsate cu concentrate de nanotuburi de carbon cu pereți multipli, utilizate în principal pentru aplicații care necesită conductivitate electrică superioară și proprietăți de descărcare electrostatică [113]. Tabelul 2.1 prezintă tipul termoplastului utilizat în realizarea nanocompozitelor, temperatura topiturii utilizată pentru extrudarea granulelor și denumirea masterbatch-urilor. Nanocompozitele polimerice ranforsate cu 1-5% în greutate MWCNT au fost obținute prin diluări succesive ale masterbatch-urilor disponibile comercial (10, 15 sau 20% în greutate MWCNT) utilizând un extruder cu șurub dublu de 48 mm, iar nanocompozitele polimerice ranforsate cu 0.1-0.5% în greutate MWCNT au fost realizate din nanocompozitele cu 1-5% în greutate. Diluțiile amestecurilor au fost efectuate de Nanocyl S.A. pentru a păstra caracterul industrial al procesului de diluare.

**Tabel 2.1.** Tipul polimerilor analizați

Termoplastic	Tip	Temperatura topiturii (°C)	Masterbatch
LDPE	ExxonMobil <sup>TM</sup> LDPE LD 655	135	LDPE2001
HDPE	Bormed <sup>TM</sup> HE9621-PH	220	HDPE1501
EVA	EVATANE® 2020	170	EVA2001
PP	Moplen HP400R	230	PP2001
TPU	Estane® 54610	170	TPU1001

#### 2.1.1. Nanocompozitul LDPE/MWCNT

Nanocompozitele LDPE/MWCNT analizate au fost obținute prin diluări succesive ale masterbatch-ului conductiv LDPE2001 (Nanocyl S.A., Belgia), care este LDPE (tip ExxonMobil<sup>TM</sup> LD 655, [129]) ranforsat cu 20% în greutate MWCNT [114]. LDPE2001 este ideal pentru procesele de extrudare și injecție în matriță datorită viscozității sale reduse și debit mare [114]. Principalele caracteristici ale LDPE2001 date în fișa tehnică [114] sunt: densitatea de 0.93 g/cm<sup>3</sup> și MFI (190 °C, 21.6 kg, 4 mm) de 10.1±2.1 g/10 min. Proprietățile matricei includ o valoare tipică a densității de 0.913 g/cm<sup>3</sup>, un MFI (190 °C, 2.16 kg) de 150 g/10 min și o temperatură maximă de topire de 101 °C [129].

#### 2.1.2. Nanocompozitul HDPE/MWCNT

Nanocompozitele HDPE/MWCNT analizate au fost obținute prin diluări succesive ale masterbatch-ului HDPE1501 (Nanocyl S.A., Belgia), care este HDPE (tip Bormed<sup>TM</sup> HE9621-PH, [130]) ranforsat cu 15% în greutate MWCNT [115]. Principalele caracteristici ale HDPE1501 date în fișa tehnică

[115] sunt: MVR (190 °C, 21.6 kg, 4 mm) de 25.0±3 g/10 min și temperatura de topire de 135 °C. Proprietățile matricei includ o valoare tipică a densității de 0.964 g/cm<sup>3</sup>, MFR (190 °C, 2.16 kg) de 12 g/10 min și o temperatură maximă de topire de 133 °C [130].

### 2.1.3. Nanocompozitul EVA/MWCNT

Nanocompozitele EVA/MWCNT analizate au fost obținute prin diluări succesive ale EVA2001 (Nanocyl SA, Belgia), care este un masterbatch conductiv bazat pe EVA (tip EVATANE® 20-20, conținând 20% în greutate de VA [135]) ranforsat cu 20% în greutate MWCNT [116]. Principala caracteristică a EVA2001 dată în fișa tehnică [116] este MFI (230 °C, 20 kg, 4 mm) de 6±1.2 g/10 min. Proprietățile EVATANE® 20-20 includ o valoare tipică a densității de 0.95 g/cm<sup>3</sup> și MFI (190 °C, 2.16 kg) de 17-23 g/10 min [135].

### 2.1.4. Nanocompozitul PP/MWCNT

Nanocompozitele PP/MWCNT analizate au fost obținute prin diluări succesive de masterbatch-ului conductiv PP2001 (Nanocyl S.A., Belgia), care este PP (tip Moplen HP400R [136]) ranforsat cu 20% în greutate MWCNT [117]. Principalele caracteristici ale PP2001 date în fișa tehnică [117] sunt densitate de 0.872 g/cm<sup>3</sup> și temperatura de topire de 165 °C. Moplen HP400R este o polipropilenă homopolimerică care prezintă o fluiditate ridicată combinată cu o rigiditate bună, potrivită pentru contactul cu alimentele și utilizată pentru piese realizate prin injectare în matriță [136]. Proprietățile sale includ densitatea de 0.9 g/cm<sup>3</sup>, MFR (230 °C, 2.16 kg) de 25 g/10 min și MVR (230 °C, 2.16 kg) de 34 cm<sup>3</sup>/10 min [136].

### 2.1.5. Nanocompozitul TPU/MWCNT

Nanocompozitele TPU/MWCNT analizate au fost obținute prin diluări succesive de masterbatch-ului TPU1001 (Nanocyl S.A., Belgia), care este TPU (tip Estane® 54610, [139]) ranforsat cu 10% în greutate MWCNT [118]. Principalele caracteristici ale TPU1001 date în fișa tehnică [118] sunt MVR (190 °C, 15 kg, 4 mm) de 25.6±3 cm<sup>3</sup>/10 min și densitatea de 1.216 g/cm<sup>3</sup>. Estane® 54610 este un poliuretan termoplastic pe bază de poliester aromatic care prezintă proprietăți fizice bune, rezistență chimică și o fereastră largă de procesare, utilizat în principal în calandrare și extrudare a filmului [139]. Proprietățile sale includ o rezistență la tracțiune de 37.2 MPa, o temperatură de topire de 120 °C și o temperatură de tranziție sticloasă de -25 °C [139].

## 2.2. Metode de caracterizare

### 2.2.1. Calorimetrie de scanare diferențială

**Calorimetria de scanare diferențială (DSC)** a fost utilizată pentru a studia influența concentrației de MWCNT asupra tranzițiilor termice (temperatura de topire/cristalizare, gradul de cristalinitate etc.) a compozitelor. Literatura arată ca concentrația de MWCNT afectează semnificativ domeniile termice a polimerilor [144,145]. După ce curbele DSC curves au fost obținute, gradul de cristalinitate,  $\chi$ , a fost calculat cu relația [146]

$$\chi = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_c \cdot (1 - \varphi)} \cdot 100 \quad (\%), \quad (2.1)$$

unde  $\Delta H_p$  este entalpia de topire a materialului testat, în J/g,  $\Delta H_c$  – entalpia de topire a materialului 100% cristalin ca referință, în J/g, și  $\varphi$  – fracțiunea în greutate de MWCNT.

### 2.2.2. Densitate

Densitatea nanocompozitelor polimer/CNT a fost măsurată pe o balanță model AB-204-S/FACT (Mettler Toledo, SUA) echipat cu un kit de determinare a densității. Densitatea probei a fost calculată pe baza principiului lui Arhimede; aceleași granule au fost cântărite în aer, apoi în etanol. Densitatea apoi este calculată cu [148]

$$\rho = \frac{A}{A-E}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \text{ (g/cm}^3\text{)}, \quad (2.2)$$

unde  $A$  și  $E$  sunt greutatea (g) a granulelor măsurate în aer, respectiv în etanol,  $\rho_0$  este densitatea etanolului (variază cu temperatura) și  $\rho_L$  este densitatea aerului,  $\rho_L = 0.0012 \text{ g/cm}^3$ . Valorile raportate ale densității sunt mediile și abaterile provenite din 10 măsurători.

### 2.2.3. Reometrie capilară

Comportamentul de curgere și viscozitatea nanocompozitelor polimer/CNT au fost determinate utilizând un reometru capilar de înaltă presiune Rheograph 75 (Göttfert, Germania) care poate efectua măsurători la temperaturi de până la 400 °C, viteze de forfecare de până la  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , în conformitate cu ASTM D3835. Înainte de măsurătorile reologice, nanocompozitele au fost uscate într-un etuvă cu vacuum (Raypa, Spania), utilizând condițiile de uscare prezentate în Tabelul 2.2, pentru a elimina orice umiditate.

**Tabel 2.2.** Condiții de uscare

Termoplastic	Temperatura (°C)	Timp (h)
LDPE	80	2
HDPE		
TPU		4
PP	60	
EVA		3

Pentru fiecare temperatură, s-au folosit trei capilare care au orificiul de 1 mm în diametru și trei raporturi lungime-diametru ( $L/D$ ) de 30/1, 20/1 și 10/1 cu unghi de intrare de 180°. Apoi, corecțiile liniare Bagley și Weißenberg-Rabinowitsch au fost efectuate folosind software-ul WinRheo II (Göttfert, Germania). Pentru fiecare temperatură, viscozitatea de forfecare a fost determinată utilizând viteza reală de forfecare și tensiunea reală de forfecare. Tabelul 2.3 prezintă intervalele de temperatură și viteză de forfecare investigate pentru nanocompozitele polimer/CNT analizate.

**Tabel 2.3.** Condițiile experimentale pentru determinarea viscozității

Termoplastic	Temperaturi (°C)	Viteze de forfecare ( $\text{s}^{-1}$ )
LDPE	110 – 150	50 – 5000
HDPE	170 – 230	75 – 5000
EVA	120 – 180	100 – 5000
PP	190 – 230	10 – 10000
TPU	180 – 210	10 – 5000

### 2.2.4. Volum specific

În această teză, diagramele presiune-volum-temperatură ( $pVT$ ) ale nanocompozitelor polimer/CNT au fost determinate folosind reometrul capilar RG75 echipat cu un dispozitiv de blocare al capilarului  $pVT$ ; procedura standardizată în ISO 17744. Măsurătorile  $pVT$  s-au realizat sub compresie izotermă în ordinea scăderii temperaturii (Tabel 2.4) și creșterea presiunilor de la 10 la 1250 bar.

Datele experimentale  $pVT$  au fost apoi modelate analitic utilizând modelul Tait modificat [31], utilizând software-ul WinRHEO II. Diagramele  $pVT$  obținute (i) reprezintă relația existentă între presiune, volum specific și temperatură; (ii) arată temperaturile de tranziție în funcție de temperatură și presiune și (iii) pot fi utilizate pentru a determina compresibilitatea și coeficienții volumetrici de dilatare termică.

**Tabel 2.4.** Condițiile experimentale pentru determinarea diagramei  $pVT$ 

Termoplastice	MWCNT (% gr.)	Temperatura de încărcare (°C)	Temperaturi de testare (°C)
LDPE	0.1 – 3	110	30 – 160
	5	115	
HDPE	0.1 – 1	138	50 – 200
	3, 5	140	
EVA	0.1 – 1	110	50 – 180
	3, 5	115	
PP	0.1 – 5	190	80 – 220
TPU	0.1 – 5	140	50 – 180

### 2.2.5. Conductivitate termică

Măsurătorile conductivității termice ( $TC$ ) ale nanocompozitelor polimer/CNT au fost efectuate folosind reometrul capilar RG75 echipat cu dispozitiv de blocare al capilarului și piston  $TC$ , care se introduce în topitura nanocompozitului. Pistonul  $TC$  constă într-un piston cu pereți subțiri care are în centru o termocuplă și un element de încălzire (sursă de alimentare de 69 V) care generează un flux de căldură definit prin topitură. Măsurătorile conductivității termice au fost conform ASTM D5930. Măsurătorile au fost efectuate la diferite temperaturi de testare (Tabel 2.5), în ordine descrescătoare și la presiuni crescătoare de la 100 la 500 bar. Înainte de măsurători, nanocompozitele au fost uscate folosind condițiile de uscare prezentate în Tabelul 2.2.

Conductivitatea termică,  $\lambda$  (W/m·K), a fost calculată din panta punctelor de măsurare în intervalul de timp de 60 și 120 s și temperaturile lor respective. Două valori fixe sunt introduse în software, pe baza dimensiunilor pistonului  $TC$  [149]: energia termică specifică a pistonului,  $Q = 159.765$  W/m, și constanta de corecție a pistonului  $TC$ ,  $C = 0.51$ .

**Tabel 2.5.** Condițiile experimentale pentru determinarea  $TC$ 

Termoplastice	MWCNT (% gr.)	Temperatura de încărcare (°C)	Temperaturi de testare (°C)
LDPE	0.1 – 0.5	110	50 – 140
	1 – 5	115	
HDPE	0.1 – 0.5	140	80 – 200
	1 – 5	145	
EVA	0.1 – 1	110	50 – 180
	3, 5	115	
TPU	0.1 – 5	140	60 – 210
PP	0.1 – 5	190	70 – 200

### 3. PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON

#### 3.1. Rezultate experimentale

##### 3.1.1. Caracterizarea termică a nanocompozitului LDPE/MWCNT

Curbele *DSC* tipice corespunzătoare primelor cicluri de încălzire, răcire și a doua încălzire pentru nanocompozitele LDPE/MWCNT sunt prezentate în Figura 3.1. La prima încălzire s-a afișat un punct culminant la aproximativ 80-87 °C și un vârf endoterm la aproximativ 104-107 °C, în timp ce la a doua încălzire a fost prezent doar un vârf endoterm la aproximativ 102-103 °C. La ciclul de răcire, temperatura de cristalizare a nanocompozitelor este aproape constantă la aproximativ 90 °C pentru nanocompozitele cu concentrații de până la 1% în greutate MWCNT, în timp ce, la concentrații mai mari de nanotuburi de carbon, temperatura de cristalizare este deplasată spre valori mai mici datorită variațiilor în activitatea de nucleație a CNT-urile [150].

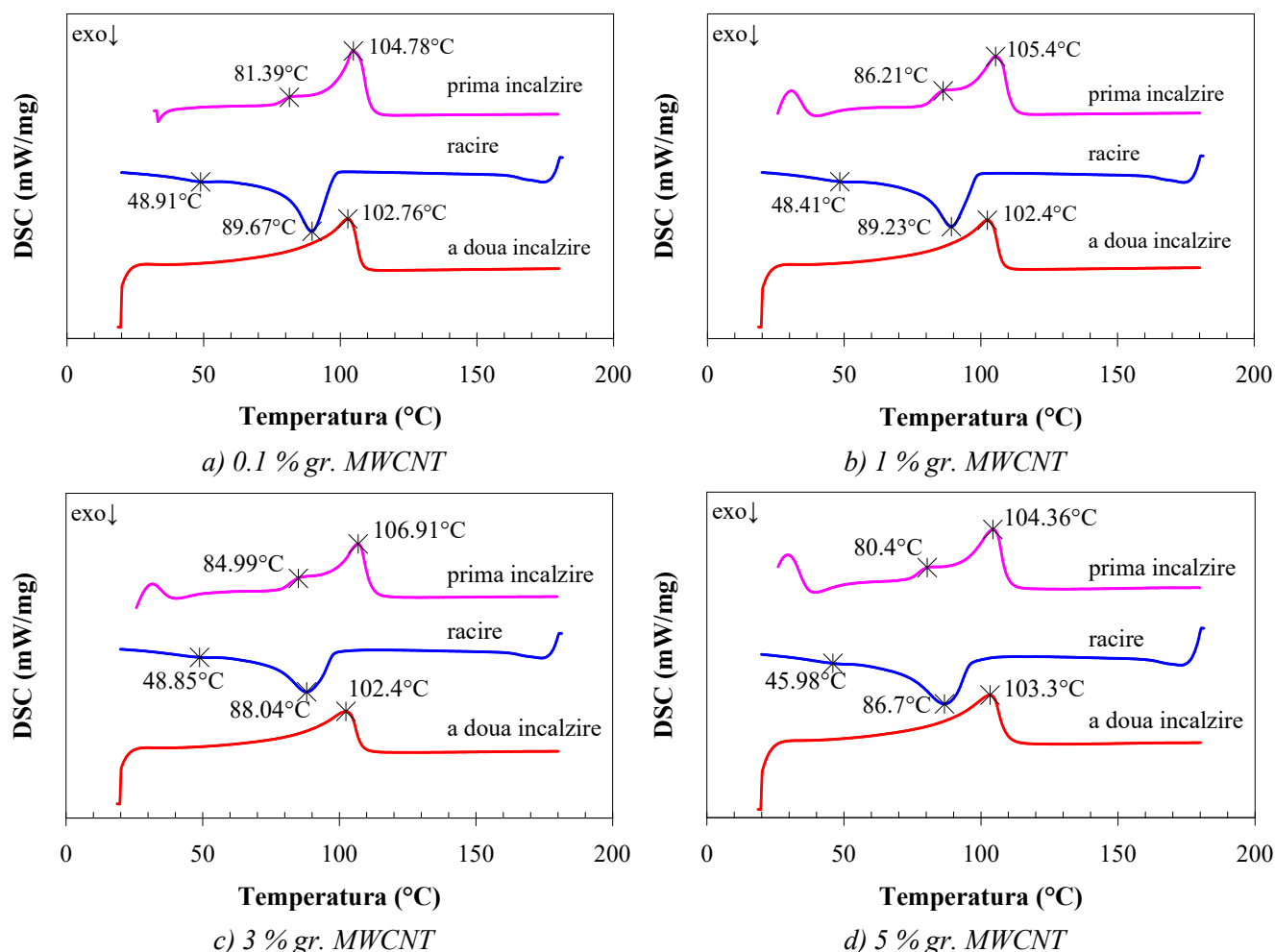


Figura 3.1. Curbele *DSC* curves pentru nanocompozitele LDPE/MWCNT

Tabelul 3.1 prezintă entalpia de topire ( $\Delta H_p$ ), temperaturile de topire și cristalizare ( $T_m$ ,  $T_c$ ) ale nanocompozitelor LDPE/MWCNT determinate de software-ul de analiză al aparatului *DSC*. Nanocompozitele LDPE/MWCNT au o schimbare semnificativă a entalpiei de topire cu valori de la 60 la 89 J/g pentru concentrații de MWCNT cuprinse între 0.1 și 5% în greutate (Tabelul 3.1), dar fără o

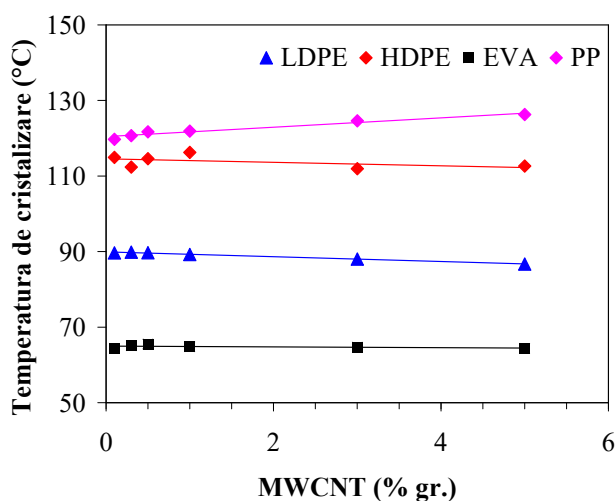
tendință clară. Pentru determinarea gradului de cristalinitate ( $\chi$ ), a fost utilizată ecuația (2.1), unde valoarea entalpiei de topire a matricei LDPE complet cristalină ( $\Delta H_c$ ) a fost selectată a fi 293.6 J/g [151]. Rezultatele celei de-al doilea ciclu de încălzire arată că gradul de cristalinitate a nanocompozitelor LDPE/MWCNT are o tendință crescătoare în comparație cu primul ciclu de încălzire. Cel mai mare grad de cristalinitate a fost obținut pentru nanocompozitul LDPE cu 5% în greutate de MWCNT, în timp ce cel mai mic grad de cristalinitate a fost observat pentru nanocompozitul cu 3% în greutate de MWCNT.

**Tabel 3.1.** Rezultatele DSC pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT

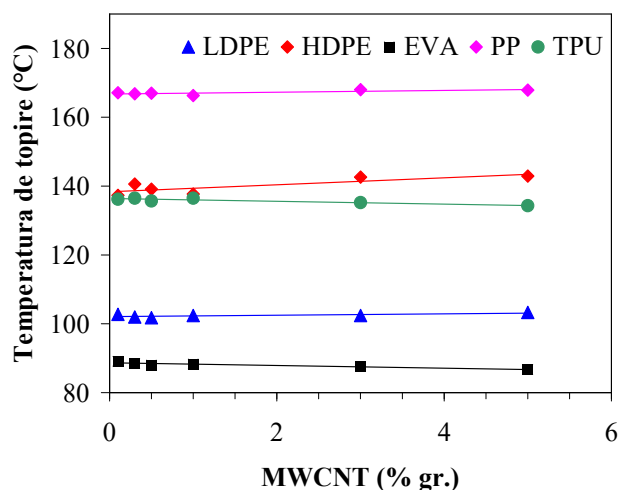
MWCNT (% gr.)	Primul ciclu de încălzire			Ciclu de răcire		Al doilea ciclu de încălzire		
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_p$ (J/g)	$\chi$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_p$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_p$ (J/g)	$\chi$ (%)
0.1	104.78	66.25	22.59	89.67	-87.00	102.76	78.94	26.91
0.3	104.71	71.63	24.47	89.87	-83.24	102.00	82.44	28.16
0.5	103.80	84.72	29.00	89.70	-91.65	101.76	88.78	30.39
1	105.40	68.77	23.66	89.23	-82.23	102.40	80.29	27.62
3	106.91	60.08	21.10	88.04	-67.65	102.40	67.65	23.75
5	104.36	72.73	26.08	86.70	-85.18	103.30	86.34	30.96

### 3.2. Discuții

Ciclurile de răcire ale nanocompozitelor polimer/MWCNT cu matrice semi-cristalină au afișat un singur vârf de cristalizare. Temperaturile de cristalizare ale nanocompozitelor polimer/MWCNT sunt prezentate în Figura 3.2 în funcție de concentrația de MWCNT. O creștere liniară a temperaturii de cristalizare a fost observată atunci când concentrația de MWCNT a crescut pentru nanocompozitele PP/MWCNT. Trecerea treptată la temperaturi mai ridicate indică faptul că procesul de cristalizare este facilitat în prezența MWCNT-urilor (adică, nucleația începe în jurul CNT-urilor). Când concentrația de MWCNT a crescut la nanocompozitele care au matrice din LDPE, HDPE și EVA, s-a observat o mică scădere a temperaturii de cristalizare.



**Figura 3.2.** Temperatura de cristalizare a nanocompozitelor polimer/MWCNT (ciclu de răcire)



**Figura 3.3.** Temperatura de topire a nanocompozitelor polimer/MWCNT (al doilea ciclu de încălzire)

Figura 3.3 prezintă influența MWCNT-urilor asupra temperaturii de topire din a doua scanare de încălzire (după îndepărtarea istoricului termic) pentru nanocompozitele polimer/MWCNT. O mică creștere a temperaturii de topire a fost observată atunci când concentrația de MWCNT a crescut pentru nanocompozitele care au matrice din LDPE, HDPE și PP. Temperatura de topire a scăzut ușor odată cu creșterea concentrației de MWCNT pentru nanocompozitele EVA și TPU/MWCNT.



## 4. VISCOZITATEA ȘI CARACTERIZAREA REOLOGICĂ A NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON

### 4.1. Rezultate experimentale

#### 4.1.1. Curbele viscozității ale nanocompozitului LDPE/MWCNT

Măsurătorile reologice ale nanocompozitului LDPE/MWCNT au fost efectuate la viteze de forfecare cuprinse între 50 și 5000  $s^{-1}$  și la temperaturi cuprinse între 110 și 150  $^{\circ}C$ . Tensiunea de forfecare aparentă a crescut odată cu creșterea vitezei de forfecare datorită efectului de subțire (adică comportament non-Newtonian) al nanocompozitelor, ceea ce înseamnă că tensiunea de forfecare/viscozitatea este dependentă de viteza de forfecare (Figura 4.1). Comportamentul non-Newtonian poate fi atribuit alinierii lanțului care are ca rezultat o creștere a tensiunii de forfecare.

Tensiunea de forfecare aparentă a scăzut odată cu creșterea temperaturii, mai semnificativ la viteze de forfecare mici. Prin urmare, tensiunea de forfecare este dependentă de temperatură deoarece moleculele se desfac și se aliniază, ceea ce mărește mobilitatea moleculelor polimerului [182]. De exemplu, la 1000  $s^{-1}$ , tensiunea de forfecare aparentă a nanocompozitelor LDPE/MWCNT a scăzut de la 45.24% la 38.40% când temperatura a crescut de la 110 la 140  $^{\circ}C$ . Modificarea tensiunii de forfecare a scăzut atunci când concentrația de MWCNT a crescut (a scăzut cu 45.24% și 38.40% pentru nanocompozitele cu 0.1 și respectiv 5% în greutate MWCNT). Prin creșterea în continuare a vitezei de forfecare la 5000  $s^{-1}$ , dependența de temperatură a tensiunii de forfecare a scăzut (a scăzut cu 33.36% și 29.68% pentru nanocompozitele cu 0.1 și respectiv 5% în greutate).

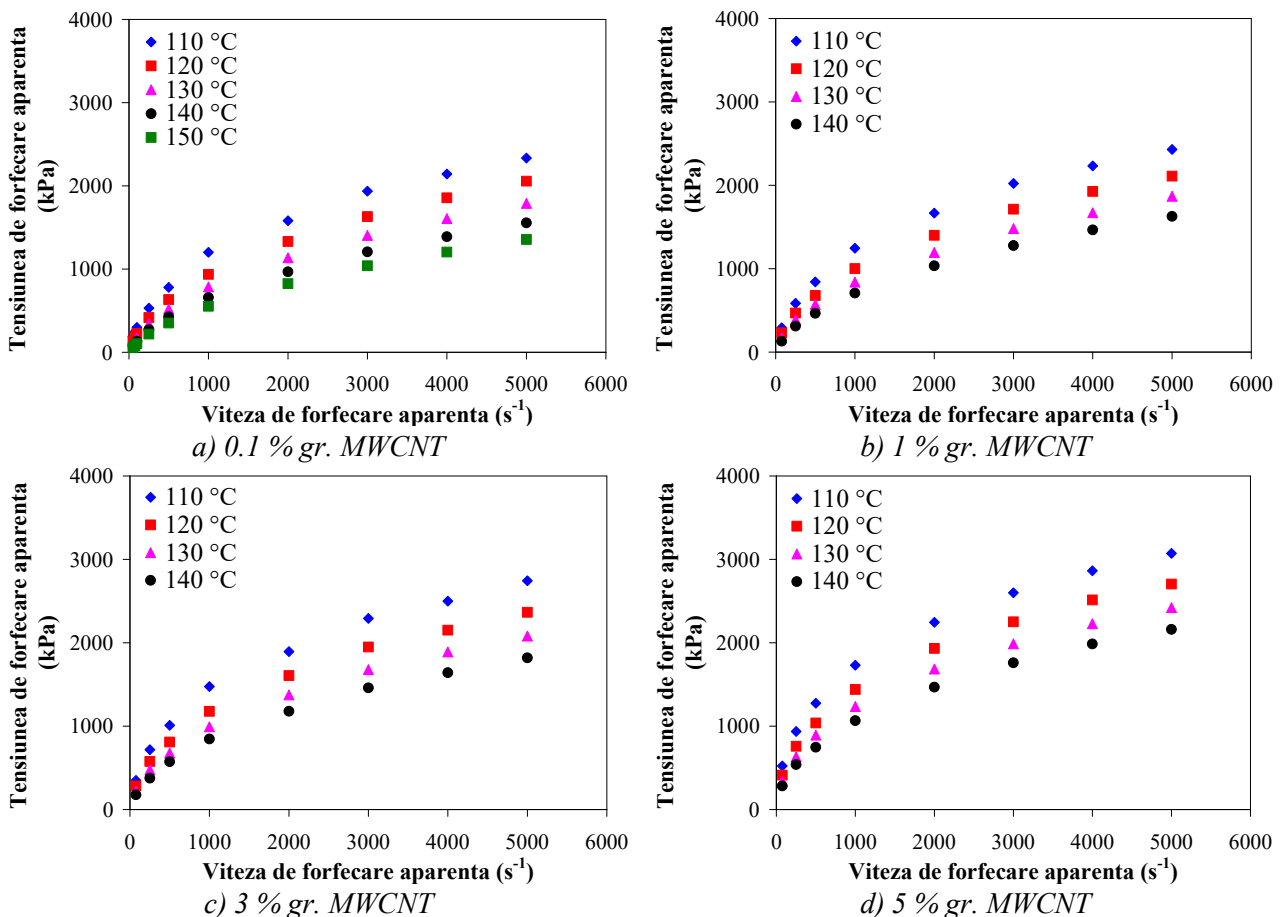


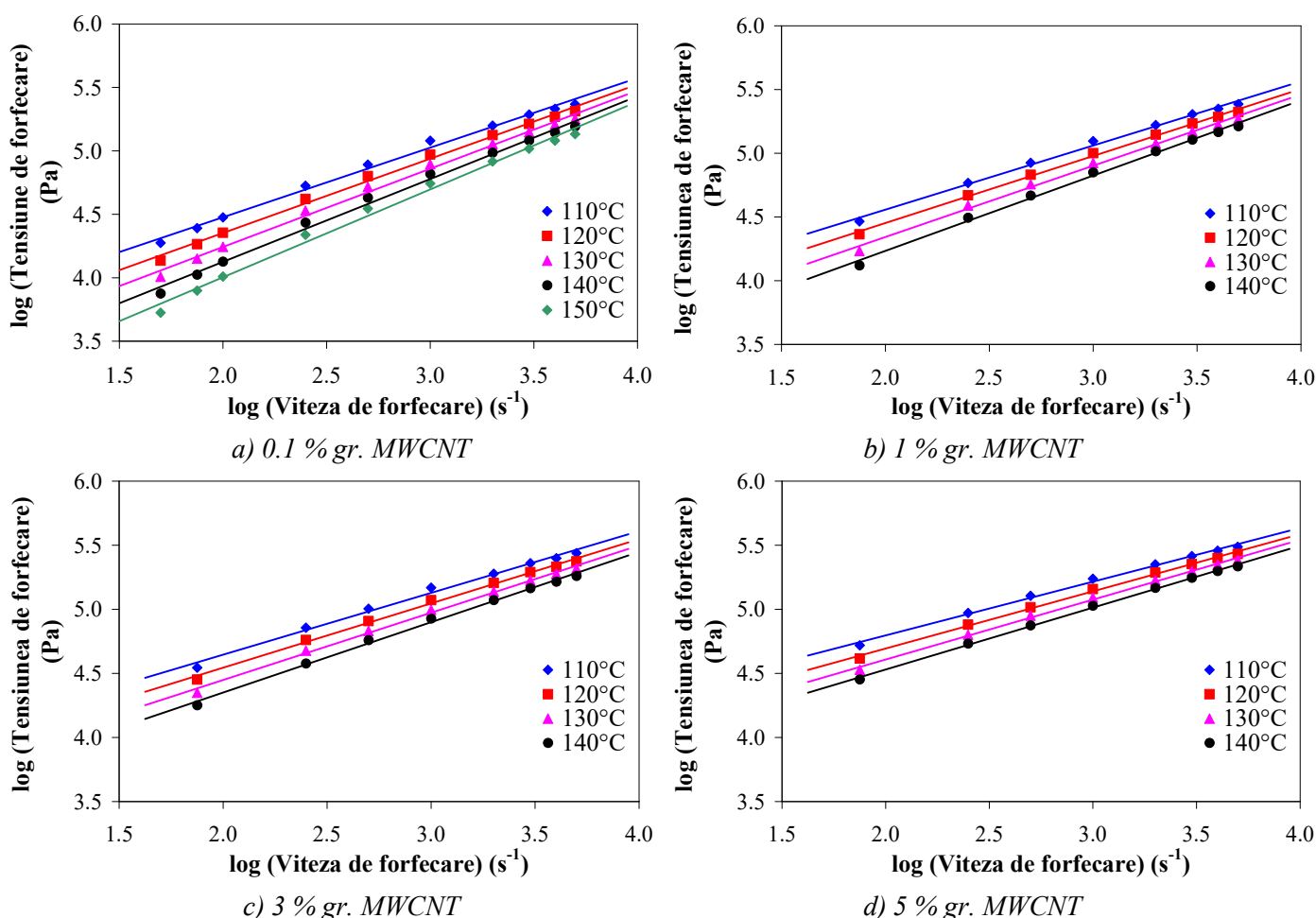
Figura 4.1. Tensiunea de forfecare vs viteza de forfecare a nanocompozitului LDPE/MWCNT ( $L/D = 30/1$ )

## 4.2. Discuții

### 4.2.1. Dependența vitezei de forfecare a tensiunii de forfecare

Graficele tensiunii de forfecare aparentă vs viteza de forfecare aparentă pentru nanocompozitele polimer/MWCNT la diferite temperaturi,  $L/D=30/1$  și concentrații de MWCNT sunt prezentate în Figura 4.2, în scară logaritmică. Punctele reprezintă datele experimentale, iar liniile continue reprezintă analiza tendințelor (tendință liniară sau logaritmică). Tensiunea de forfecare crește odată cu creșterea vitezei de forfecare, arătând dependența vitezei de forfecare a tuturor nanocompozitelor polimer/MWCNT.

În cazul nanocompozitului LDPE/MWCNT, la concentrații reduse de MWCNT (0.1 până la 0.5% în greutate) și viteze de forfecare de până la  $100 \text{ s}^{-1}$  (Figura 4.2.a), logaritmul tensiunii de forfecare aparente se abate de la tendința liniară, indicând faptul că nanocompozitele prezintă un comportament Newtonian de curgere. Cu toate acestea, la concentrații mai mari de MWCNT (Figurile 4.2.b-d), nanocompozitele LDPE/MWCNT prezintă un comportament non-Newtonian chiar și la viteze de forfecare mici ( $50$  până la  $100 \text{ s}^{-1}$ ). La viteze de forfecare mai mari, efectul de subțire este prezent deoarece legăturile rigide de MWCNT din matricea polimerică tind să se orienteze sub forța de forfecare, perturbând astfel formarea încurcarea lanțului polimeric [56].



**Figura 4.2.** Tensiunea de forfecare aparentă vs viteza de forfecare aparentă (log-log) pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT ( $L/D = 30/1$ )

Pentru toate nanocompozitele polimer/MWCNT, tensiunea de forfecare scade odată cu creșterea temperaturii, indicând o creștere a volumului liber [56]. În special, scăderea tensiunii de forfecare cu temperatura a fost semnificativ mai mare pentru nanocompozitele cu matrice LDPE, EVA și TPU. Între timp, tensiunea de forfecare aparentă scade ușor odată cu creșterea temperaturii pentru nanocompozitele

HDPE și PP/MWCNT. Între timp, tensiunea de forfecare crește odată cu creșterea concentrației de MWCNT, ceea ce indică o tranziție de la un comportament asemănător unui lichid la unul solid ca urmare a formării unei rețele de nanotuburi care împiedică mișcarea lanțurilor polimerice [63].

Relația între tensiunea de forfecare aparentă,  $\tau_a$ , și viteza de forfecare aparentă,  $\dot{\gamma}_a$ , poate fi descrisă de ecuația de putere [45,82]

$$\tau_a = K \cdot \dot{\gamma}_a^n \text{ (Pa}\cdot\text{s)}, \quad (4.1)$$

unde  $K$  reprezintă constanta topiturii polimerului și  $n$  este indexul de subțiere. Un exponent  $n = 1$  este asociat cu un comportament Newtonian, în timp ce  $n < 1$  arată subțierea polimerului [45,49]. Tabelul 4.1 arată că atât temperatura, cât și concentrația de MWCNT au un efect semnificativ asupra parametrilor  $K$  și  $n$  pentru nanocompozitele polimer/MWCNT.

În cazul nanocompozitului LDPE/MWCNT, s-a constatat că valorile parametrului  $K$  cresc odată cu creșterea concentrației de MWCNT și scad odată cu creșterea temperaturii, în timp ce indicele de subțire (0.22-0.38) a scăzut odată cu creșterea concentrației de MWCNT, indicând un comportament de subțire în domeniul vitezelor de forfecare investigate. Valorile  $K$  sunt mai mici pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT cu 0.1% în greutate decât pentru nanocompozitul care conține 5% în greutate (Tabel 4.1). Pe de altă parte, valorile lui  $n$  sunt mai mari pentru compozite cu concentrația de MWCNT mai mică decât pentru nanocompozitele cu concentrații mai mari de MWCNT.

**Tabel 4.1.** Parametrii ecuației de putere pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT

Parametru	Temperatura (°C)	MWCNT (% gr.)					
		0.1	0.3	0.5	1	3	5
$K$	110	3.646	3.690	3.680	3.741	3.852	4.093
	120	3.482	3.530	3.513	3.613	3.732	3.955
	130	3.336	3.372	3.361	3.459	3.607	3.843
	140	3.180	3.202	3.187	3.315	3.481	3.747
$n$	110	0.297	0.288	0.291	0.279	0.264	0.224
	120	0.324	0.313	0.318	0.296	0.279	0.242
	130	0.348	0.340	0.344	0.322	0.297	0.257
	140	0.376	0.372	0.376	0.346	0.316	0.269
$R^2$	110	0.999	1.000	1.000	0.999	0.999	1.000
	120	1.000	0.999	1.000	0.999	1.000	0.999
	130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999
	140	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999

Figura 4.3 prezintă indicele de subțire în funcție de temperatură și matricea polimerică. Arată clar că, pe măsură ce concentrația de MWCNT crește, dependența de temperatură a indicelui  $n$  scade. De exemplu, atunci când temperatura a crescut de la 180 la 210 °C, indicele de subțire a crescut cu 58.68% și 7.17% pentru nanocompozitul TPU/MWCNT cu 0.1 și, respectiv, 5% în greutate.

#### 4.2.2. Dependența temperaturii a viscozității de forfecare

Temperatura influențează proprietățile reologice ale matricei polimerice, dar poate afecta și starea de dispersie a nanocompozitelor prin modificări ale interacțiunilor nanotub-nanotub și nanotub-matrice [183]. Dependența de temperatură a viscozității de forfecare a nanocompozitului LDPE/MWCNT este guvernată de legea Arrhenius și este descrisă în Figura 4.4 pentru diferite viteze de forfecare aparente. Pante ale graficelor ( $E_a / R_g$ ) definesc energia de activare a topiturii,  $E_a$ , unde  $R_g$  este constanta gazului,  $R_g = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . Valorile energiei de activare a nanocompozitului LDPE/MWCNT sunt prezentate în Tabelul 4.2.

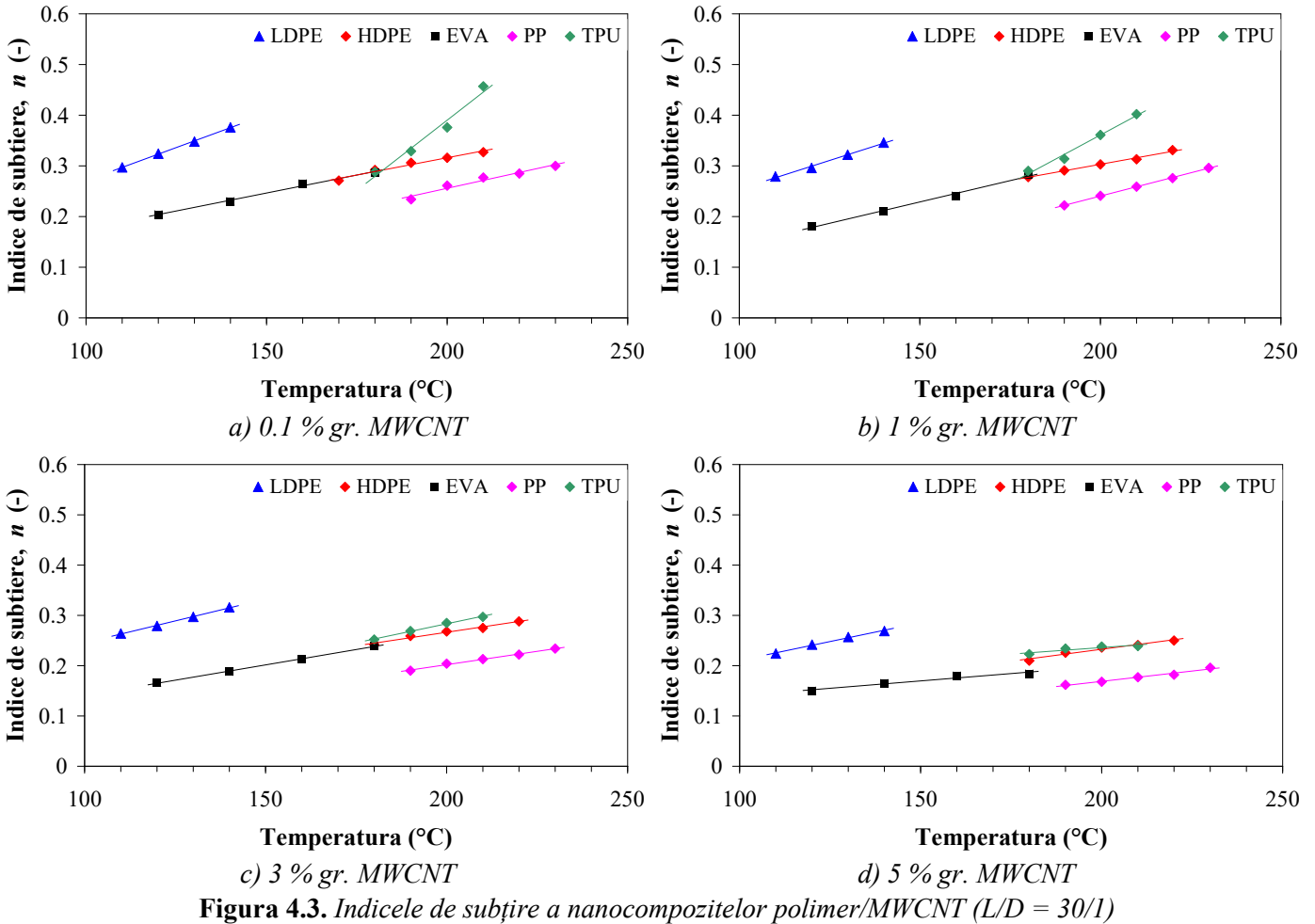


Figura 4.3. Indicele de subțiere a nanocompozitelor polimer/MWCNT (L/D = 30/1)

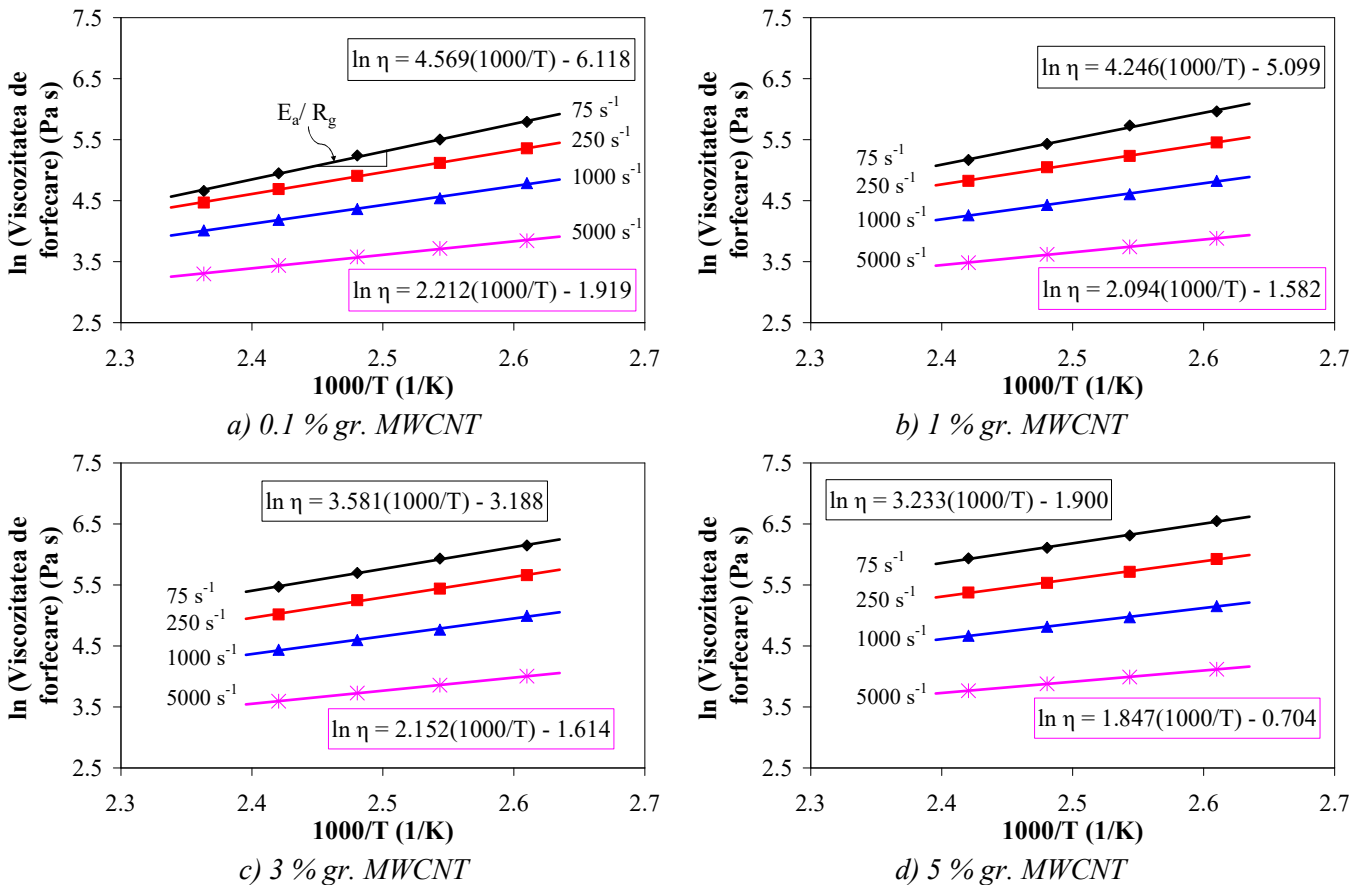


Figura 4.4. Dependența viscozității de forfecare a nanocompozitului LDPE MWCNT funcție de temperatură și viteza de forfecare aparentă

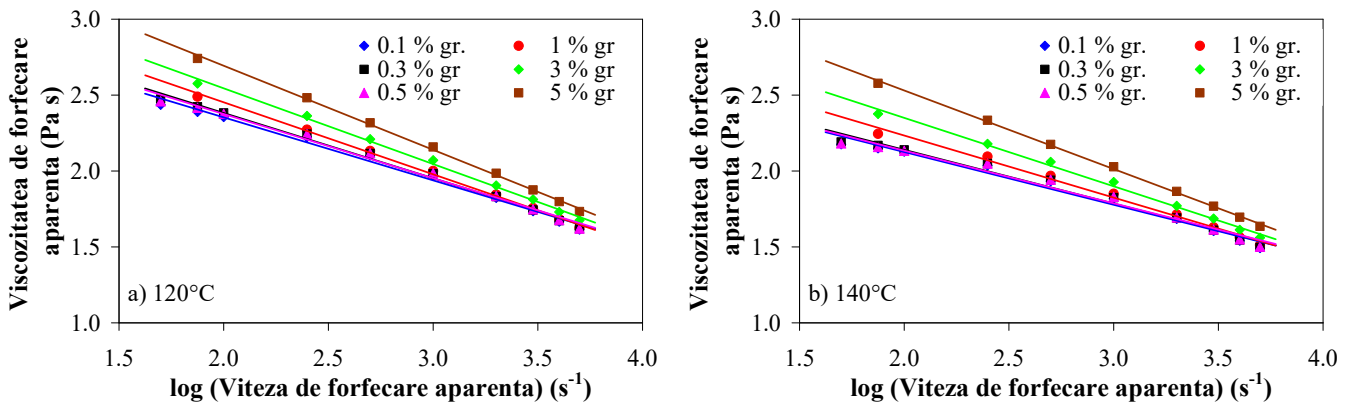
**Tabel 4.2.** Energia de activare a nanocompozitului LDPE/MWCNT, pe baza ecuației Arrhenius

Viteza de forfecare aparentă, $\dot{\gamma}$ (1/s)	Energia de activare, $E_a$ (kJ/mol)					
	0.1 wt.%	0.3 wt.%	0.5 wt.%	1 wt.%	3 wt.%	5 wt.%
75	37.986	39.880	39.584	35.303	29.769	26.880
250	29.722	30.432	30.183	27.297	27.928	24.134
500	26.806	27.163	27.125	25.670	24.639	23.061
1000	25.723	24.564	24.457	24.603	24.236	21.168
2000	21.816	21.936	21.997	20.905	20.742	18.555
3000	20.839	20.778	20.677	20.048	19.793	17.025
4000	19.407	19.407	19.286	18.504	18.308	16.014
5000	18.391	18.380	18.302	17.413	17.893	15.355

Pentru toate nanocompozitele polimer/MWCNT,  $E_a$  scade odată cu creșterea vitezei de forfecare și cu creșterea concentrației de MWCNT de la 0.1 la 5% în greutate, indicând faptul că nanotuburile sunt mai puțin restricționate și au mai puține interacțiuni cu lanțurile polimerice, ceea ce înseamnă că există mai multe interacțiuni nanotub-nanotub [183,184]. Sensibilitatea viscozității la concentrația de nanotuburilor se micșorează la viteze de forfecare și temperaturi ridicate deoarece capacitatea de mișcare a lanțurilor polimerice este îmbunătățită, reducând viscozitatea topiturii [184-187].

#### 4.2.3. Influența MWCNTs asupra viscozității de forfecare

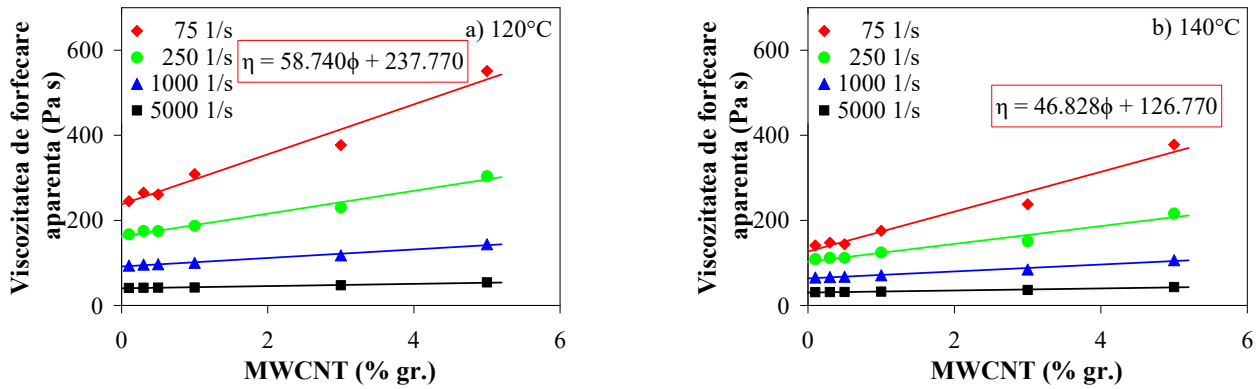
Variația viscozității de forfecare aparentă cu viteza de forfecare aparentă în timpul curgerii capilare al nanocompozitului LDPE/MWCNT la două temperaturi este prezentată în Figura 4.5, în scară bi-logaritmică. Viscozitatea la forfecare a tuturor nanocompozitelor polimer/MWCNT crește odată cu creșterea concentrației de MWCNT la vitezele de forfecare investigate. Odată cu creșterea concentrației de nanotuburi, interacțiunile nanotub-nanotub cresc și lanțurile polimerice sunt în general mai restrânse. Ca rezultat, viscozitățile aparente ale nanocompozitelor cresc.



**Figura 4.5.** Viscozitatea de forfecare aparentă vs viteza de forfecare aparentă (log-log) a nanocompozitului LDPE/MWCNT la temperaturade (a) 120 °C și (b) 140 °C ( $L/D = 30/1$ )

La o viteză de forfecare constantă, curbele viscozității ale nanocompozitului LDPE/MWCNT cu concentrații reduse de MWCNT (0.1, 0.3 și 0.5% în greutate) se suprapun între ele, așa cum se ilustrează în Figura 4.5, indicând faptul că influența concentrației mici de MWCNT asupra viscozității de forfecare este mai puțin pronunțată. Este evident că viscozitatea la forfecare aparentă scade aproape liniar odată cu creșterea vitezei de forfecare, în special pentru LDPE ranforsat cu 1, 3 și 5% în greutate de MWCNT. La o anumită concentrație de MWCNT și un raport  $L/D$ , viscozitatea aparentă la forfecare scade odată cu creșterea temperaturii, indicând o creștere a volumului liber [56]. Aceleași tendințe au fost prezente pentru nanocompozitele HDPE, EVA, PP și TPU/MWCNT.

Pentru a prezenta în continuare influența concentrației de MWCNT asupra viscozității de forfecare, viscozitatea de forfecare aparentă este reprezentată grafic față de concentrația de MWCNT în Figura 4.6 la diferite viteze de forfecare aparente și două temperaturi de topire. S-a observat că viscozitatea de forfecare aparentă crește linear odată cu creșterea concentrației de MWCNT.



**Figura 4.6.** Relația liniară dintre viscozitatea de forfecare aparentă și concentrația de MWCNT pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT la temperatura de (a) 120 °C și (b) 140 °C (L/D = 30/1)

În cazul nanocompozitului LDPE/MWCNT, la o temperatură de 120 °C (Figura 4.6.a) și o viteză de forfecare de 75 s<sup>-1</sup>, viscozitatea de forfecare aparentă a crescut de la 245.22 Pa·s la 551.19 Pa·s atunci când concentrația de nanotuburi de carbon a crescut de la 0.1 la 5% în greutate (viscozitatea de forfecare aparentă a crescut cu 125%). La o viteză de forfecare de 5000 s<sup>-1</sup>, viscozitatea de forfecare aparentă a crescut de la 41.13 Pa·s la 54.08 Pa·s când concentrația de nanotuburi de carbon a crescut de la 0.1 la 5% în greutate (viscozitatea de forfecare aparentă a crescut cu 31.49%).

Liniile din Figura 4.6 reprezintă cea mai bună potrivire a viscozității de forfecare aparente atunci când se presupune că e o relație liniară între viscozitate și concentrația de MWCNT, formată din

$$\eta = \alpha \cdot \phi + \beta \text{ (Pa}\cdot\text{s)}, \tag{4.2}$$

unde  $\phi$  este concentrația de MWCNT (% gr.) și  $\alpha$  și  $\beta$  sunt constante. Parametrii relației 4.2 pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT sunt prezentați în Tabelul 4.3, la diferite viteze de forfecare și temperaturi.

**Tabel 4.3.** Valorile ale parametrilor  $\alpha$  și  $\beta$  pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT

Temperatura (°C)	Viteza de forfecare aparentă, $\dot{\gamma}$ (1/s)	$\alpha$	$\beta$ (Pa·s)
110	75	70.358	313.550
	250	32.112	205.250
	1000	11.540	114.110
	5000	3.038	46.021
120	75	58.740	237.770
	250	26.836	162.170
	1000	9.998	91.591
	5000	2.604	40.402
130	75	51.102	176.170
	250	23.485	130.310
	1000	8.943	76.301
	5000	2.514	35.174
140	75	46.828	126.770
	250	20.925	102.840
	1000	8.166	63.556
	5000	2.398	30.450

Valorile parametrilor  $\alpha$  și  $\beta$  scad odată cu creșterea vitezei de forfecare aparente sau a temperaturii, ceea ce indică faptul că sensibilitatea viscozității de forfecare aparente cu concentrația de nanotuburi de carbon este slăbită prin creșterea vitezei de forfecare aparente și a temperaturii. La viteze de forfecare mici, mișcările lanțurilor de macromolecule ale matricei polimerice sunt blocate de prezența MWCNT-urilor, care formează în cele din urmă rețele nanotub-nanotub. Acest lucru duce la o creștere a rezistenței la curgere în timpul extrudării capilare, care crește odată cu creșterea concentrației de MWCNT [150]. În timp ce, la viteze de forfecare mari, nanotuburile se aliniază de-a lungul direcției de forfecare, ceea ce duce la o scădere a rezistenței la curgere a topiturii prin capilar (adică o scădere a viscozității) [150].

#### 4.2.4. Influența presiunii asupra curgerii capilare

Corecția Bagley a fost efectuată pentru a corecta efectele de intrare și ieșire asupra datelor experimentale ale reometriei capilare și pentru a determina tensiune de forfecare reală la perete,  $\tau_w$ , [49-51]. Corecțiile liniare Bagley (pierderea de presiune) și Weißenberg-Rabinowitsch (comportamentul pseudo-plastic) au fost aplicate folosind software-ul WinRheo II (Göttfert, Germania) [181] după realizarea măsurătorilor folosind capilare cu raporturi  $L/D$  de 30/1, 20/1 și 10/1, pentru a determina viscozitatea de forfecare reală.

Figura 4.7 prezintă graficele Bagley pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT cu 0.1 până la 5% în greutate MWCNT la 140 °C pentru viteze de forfecare aparente cuprinse între 75 și 5000  $s^{-1}$ . Valorile căderilor de presiune la capilar cresc odată cu creșterea vitezei de forfecare și este influențată de concentrația de MWCNT, observată mai mult la concentrații mai mari.

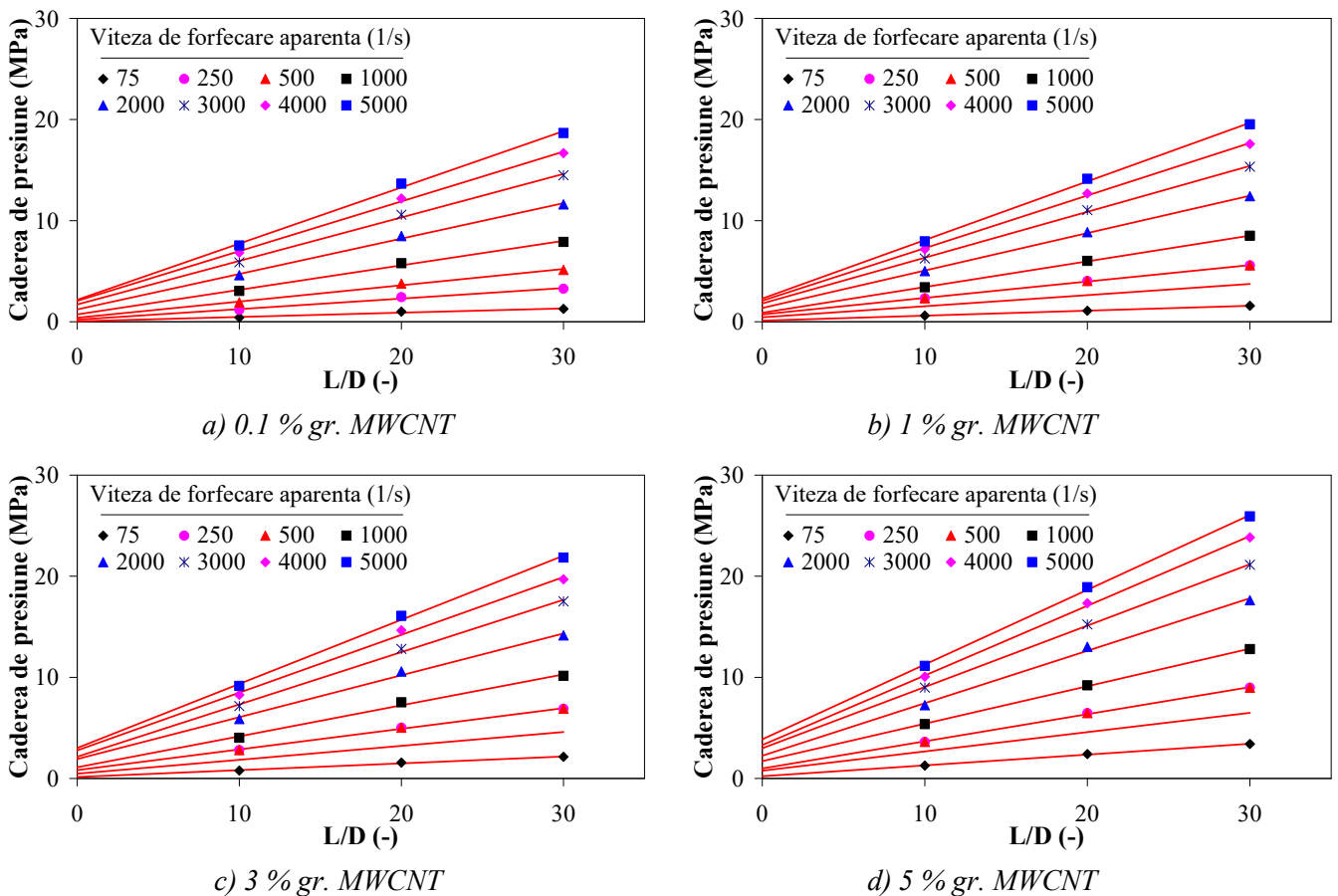
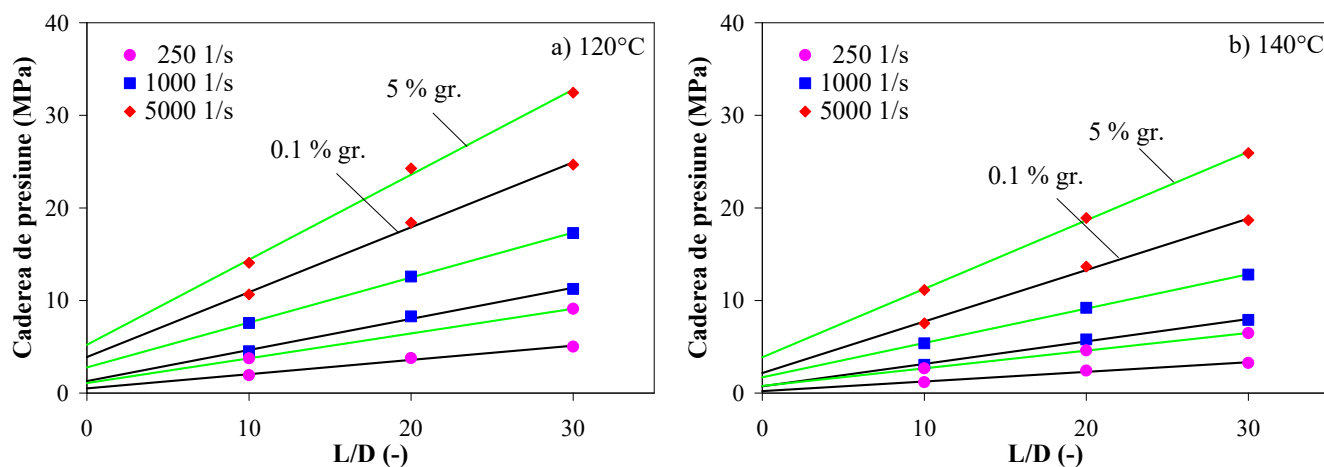


Figura 4.7. Graficele Bagley pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT la 140 °C

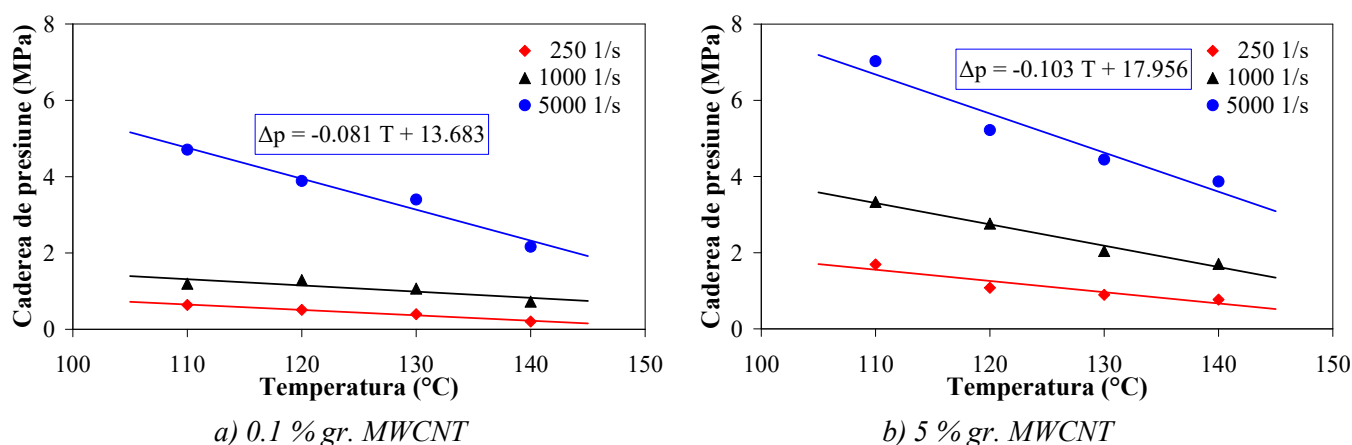
În Figura 4.8 se observă prezența unui grad ridicat de liniaritate între căderea presiunii și raportul  $L/D$  chiar și la viteze de forfecare scăzute și, în general, valorile  $R^2$  au fost mai mari de 0.994, indicând faptul că efectul presiunii nu este semnificativ [150]. Prin examinarea căderii de presiune la capilar din diferite seturi de rezultate, s-ar putea concluziona că efectul presiunii pe termen scurt asupra viscozității de forfecare nu este semnificativ [150]. Căderea de presiune crește, de asemenea, odată cu creșterea concentrației de MWCNT, mai evidentă la viteze de forfecare mai mari (Figura 4.8). De exemplu, la o viteză de forfecare de  $5000 \text{ s}^{-1}$  și o temperatură de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , căderea de presiune a crescut de la aproximativ 2.14 la 3.87 MPa, deoarece concentrația de nanotuburi de carbon a crescut de la 0.1 la 5% în greutate.



**Figure 4.8.** Graficele Bagley pentru nanocompozitul LDPE ranforsat cu 0.1 și 5% în greutate de MWCNT la temperatura de (a)  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  și (b)  $140 \text{ }^\circ\text{C}$

Tendința căderii de presiunii de a crește odată cu creșterea vitezei de forfecare și a concentrației de MWCNT se regăsește și la nanocompozitele polimer/MWCNT cu matricea HDPE, EVA, PP și TPU. Când concentrația de MWCNT a crescut de la 0.1 la 5% în greutate de MWCNT, căderea de presiune a nanocompozitelor polimer/MWCNT a crescut, indiferent de temperatură și viteza de forfecare.

Figura 4.9 arată dependența căderii de presiune de temperatură pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT cu 0.1 și 5% în greutate la trei viteze de forfecare aparente. Căderea de presiune scade aproape liniar atunci când temperatura crește datorită faptului că, la temperaturi mai ridicate, mobilitatea lanțurilor moleculare este îmbunătățită și viscozitatea scade la trecerea prin capilar. Dependența căderii de presiune de temperatură este semnificativ mai mică la viteze de forfecare mai mari, indiferent de matricea polimerică, așa cum se arată în Figura 4.9.



**Figure 4.9.** Dependența căderii de presiune de temperatură a nanocompozitelor LDPE/MWCNT la diverse viteze de forfecare



## 5. DIAGrameLE PRESIUNE-VOLUM-TEMPERATURĂ ALE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON

### 5.1. Rezultate experimentale

#### 5.1.1. Diagramele $pVT$ ale nanocompozitului LDPE/MWCNT

Comportamentul  $pVT$  al nanocompozitului LDPE/MWCNT a fost investigat la presiuni crescătoare variind de la 10 la 1500 bari și la temperaturi descrescătoare cuprinse între 160 și 30 °C (mod izoterm). Diagramele  $pVT$  ale nanocompozitelor LDPE/MWCNT sunt prezentate în Figura 5.1 și sunt formate din trei zone distincte: zona solidă, de tranziție și respectiv topită. Scăderea treptată a volumului specific indică tranziția de cristalizare a compozitului.

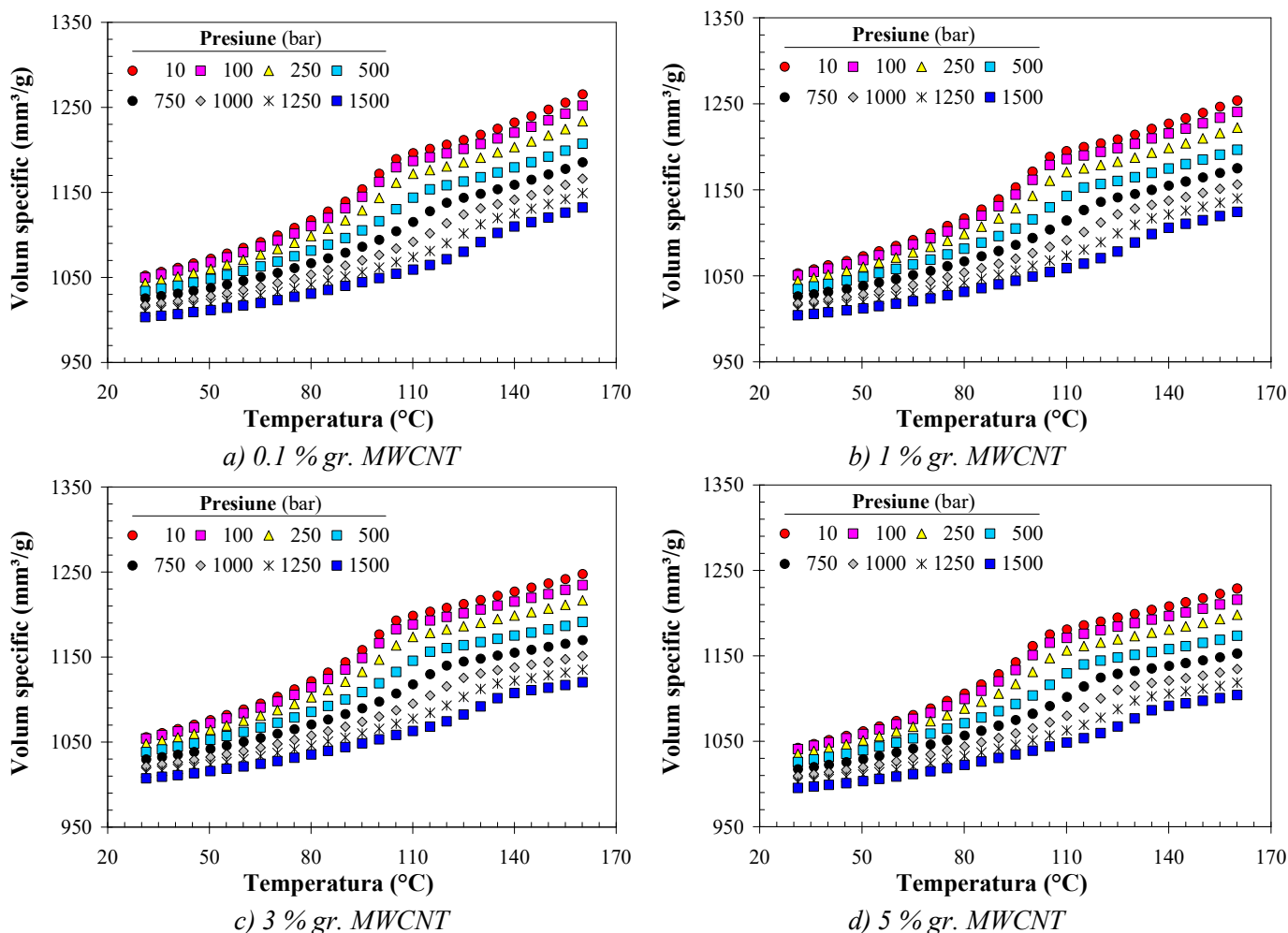


Figura 5.1. Datele  $pVT$  experimentale ale nanocompozitului LDPE/MWCNT

Conform literaturii, volumul specific a scăzut odată cu creșterea presiunii și scăderea temperaturii datorită reducerii volumului liber disponibil moleculelor, ceea ce a dus la o creștere a interacțiunilor intermoleculare [29]. De asemenea, scăderea volumului specific este asociată cu procesul de cristalizare. Odată cu creșterea presiunii, modificarea volumului specific devine din ce în ce mai mică, ceea ce corespunde unei scăderi a compresibilității [150]. În starea solidă, modificarea volumului specific (compresibilitatea solidă) este mult mai mică decât cea din starea topită (compresibilitatea topiturii) [150].

La presiunea de 10 bar, volumul specific al nanocompozitului LDPE cu 5% în greutate de MWCNT (Figura 5.1.d) variază între 1041.23 mm<sup>3</sup>/g (30 °C) și 122.55 mm<sup>3</sup>/g (160 °C), o creștere de 18%. La 1500 bar, variația volumului specific este de numai 11% și are valori cuprinse între 994.39 mm<sup>3</sup>/g și 1103.09 mm<sup>3</sup>/g la temperatura de 30 °C și respectiv 160 °C.

## 5.2. Discuții

### 5.2.1. Dependența presiunii și temperaturii a volumului specific

Pe baza datelor  $pVT$  experimentale ale nanocompozitului LDPE/MWCNT (Figura 5.1), modificarea volumului specific în cadrul ferestrei presiune-temperatură ( $p$ - $T$ ) este între 5 și 20%, în funcție de concentrația de MWCNT. Volumul specific al nanocompozitului LDPE/MWCNT scade odată cu creșterea presiunii indiferent de concentrația de MWCNT, aproximativ 11%–12% în stare topită și 5% în stare solidă. De asemenea, volumul specific crește odată cu creșterea temperaturii cu modificări de 11%–13% la presiunea de 10 bar și 18%–21% la presiunea de 1500 bar. Influența temperaturii asupra datelor  $pVT$  ale nanocompozitului LDPE/MWCNT este aparent mai semnificativă decât influența presiunii datorită schimbării de fază care are loc în intervalul de temperatură investigat, indiferent de concentrația de MWCNT [150].

Din datele  $pVT$  ale tuturor nanocompozitelor polimer/MWCNT, se arată că influența temperaturii asupra volumului specific scade odată cu creșterea presiunii, ceea ce corespunde unei scăderi a compresibilității. Între timp, dependența volumului specific de presiune crește odată cu creșterea temperaturii, unde puncte culminante pot fi observate în zona de tranziție.

### 5.2.2. Influența MWCNTs asupra volumului specific

Datele  $pVT$  pentru LDPE ranforsat cu 0.1, 1, 3 și 5% în greutate de MWCNT sunt comparate în Figura 5.2 pentru a ilustra influența concentrației de MWCNT asupra volumului specific la cea mai mică și cea mai mare presiune măsurată. Se poate observa că, pentru nanocompozitele cu matricea LDPE (Figura 5.2), HDPE și PP, volumul specific este aproape constant cu creșterea concentrației de nanotuburi de carbon până la 1% în greutate, unde o creștere suplimentară a concentrației de MWCNT are ca rezultat o scădere a volumului specific. Cu toate acestea, volumul specific al nanocompozitelor EVA/MWCNT are valori similare numai la concentrații mici de MWCNT (0.1, 0.3 și 0.5% în greutate) cu o tendință de scădere odată cu creșterea concentrației de MWCNT. În ceea ce privește datele  $pVT$  ale nanocompozitelor TPU/MWCNT, volumul specific în stare solidă are valori mai mici la 1% în greutate decât cele găsite la concentrațiile mici de MWCNT.

Reducerea volumului specific cu ranforsare de MWCNT poate fi explicată de nanotuburile care nu se extind sau se contractă pe măsură ce temperatura se schimbă și care contracarează efectele de contracție datorate orientării moleculare [155]. De asemenea, efectul MWCNT-urilor asupra volumului specific scade ușor odată cu creșterea presiunii.

### 5.2.3. Influența MWCNTs asupra densității specifice

Densitatea specifică calculată din datele  $pVT$  în funcție de temperatură și presiune este prezentată în Tabelul 5.1. La o presiune constantă, densitatea specifică a nanocompozitelor polimer/MWCNT scade odată cu creșterea temperaturii și crește odată cu creșterea concentrației de MWCNT. În plus față de dependența de temperatură, densitatea specifică este, de asemenea, dependentă de presiune, adică densitatea specifică s-a deplasat la valori mai mici odată cu creșterea presiunii [155].

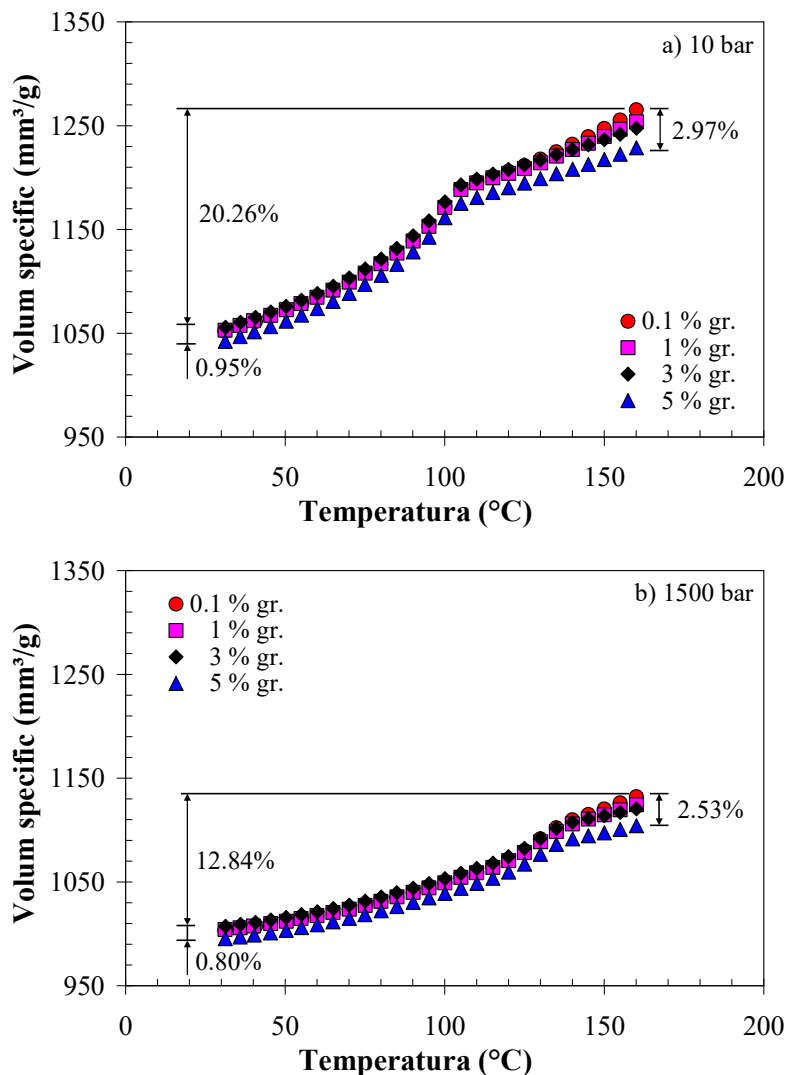


Figura 5.2. Influența temperaturii și a concentrației de MWCNT asupra volumului specific a nanocompozitului LDPE/MWCNT la presiunea de (a) 10 bar și (b) 1500 bar

Tabel 5.1. Densitatea of LDPE/MWCNT nanocomposites as a function of temperature and pressure

MWCNT (% gr.)	Temperatura (°C)	Densitatea $pVT$ (g/cm <sup>3</sup> )		Densitatea solidă (g/cm <sup>3</sup> )
		10 bar	1500 bar	
0.1	30	0.9505	0.9967	0.8940±0.0012
	160	0.7903	0.8833	
0.3	30	0.9537	1.0004	0.8960±0.0008
	160	0.7904	0.8840	
0.5	30	0.9382	0.9836	0.8976±0.0012
	160	0.7840	0.7975	
1	30	0.9497	0.9959	0.8969±0.0036
	160	0.7976	0.8894	
3	30	0.9472	0.9928	0.9026±0.0036
	160	0.8016	0.8926	
5	30	0.9595	1.0047	0.9162±0.0015
	160	0.8138	0.9057	

Densitatea solidă a nanocompozitului LDPE/MWCNT calculată utilizând ecuația (2.2) a fost, de asemenea, listată în Tabelul 5.1 și reprezentată în Figura 5.3. Așa cum era de așteptat, densitățile nanocompozitului HDPE/MWCNT sunt mai mari decât nanocompozitul cu matricea LDPE datorită

lanțurilor laterale care permit structura polimerului HDPE să se alinieze și să se strângă împreună pentru a forma un material cristalin, de înaltă densitate [123]. De asemenea, densitatea nanocompozitelor PP/MWCNT este mai mică decât LDPE și HDPE, așa cum era de așteptat [125], cu 6-8%. În comparație cu densitatea menționată în fișele tehnice ale matricei polimerice (liniile punctate din Figura 5.3, densitatea matricei TPU nu a fost menționată în fișa tehnică), densitățile solide ale nanocompozitelor polimer/MWCNT sunt mai mici cu până la 4%, care poate fi cauzată de metodele de măsurare a densității utilizate în fișele tehnice.

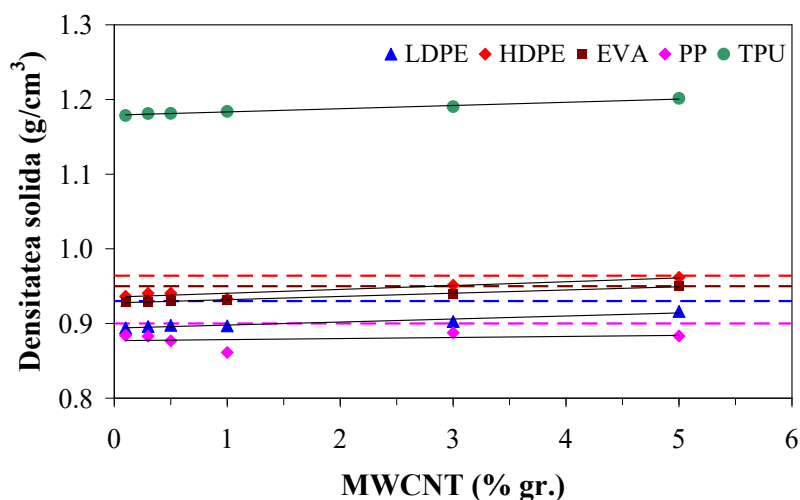


Figure 5.3. Densitățile solide a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de concentrația de MWCNT

Figura 5.4 prezintă densitatea  $pVT$  a nanocompozitelor polimer/MWCNT la cea mai scăzută temperatură și la cea mai mică presiune de 10 bar. Se poate observa că densitatea  $pVT$  are valori mai mari decât densitatea solidă deoarece măsurătorile s-au făcut sub presiune. Influența MWCNT asupra densității solide este similară cu cea asupra densității  $pVT$  - densitatea este independentă de MWCNT la concentrații de MWCNT de până la 1% în greutate și crește odată cu creșterea în continuare a concentrației de nanotuburi de carbon[155].

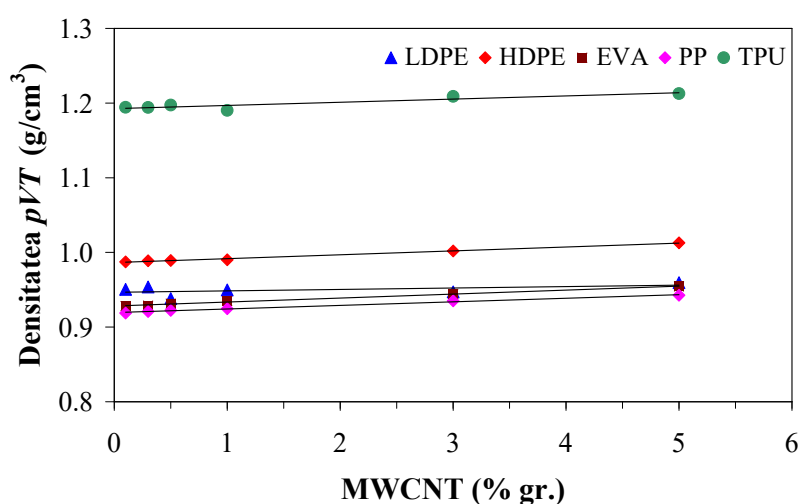


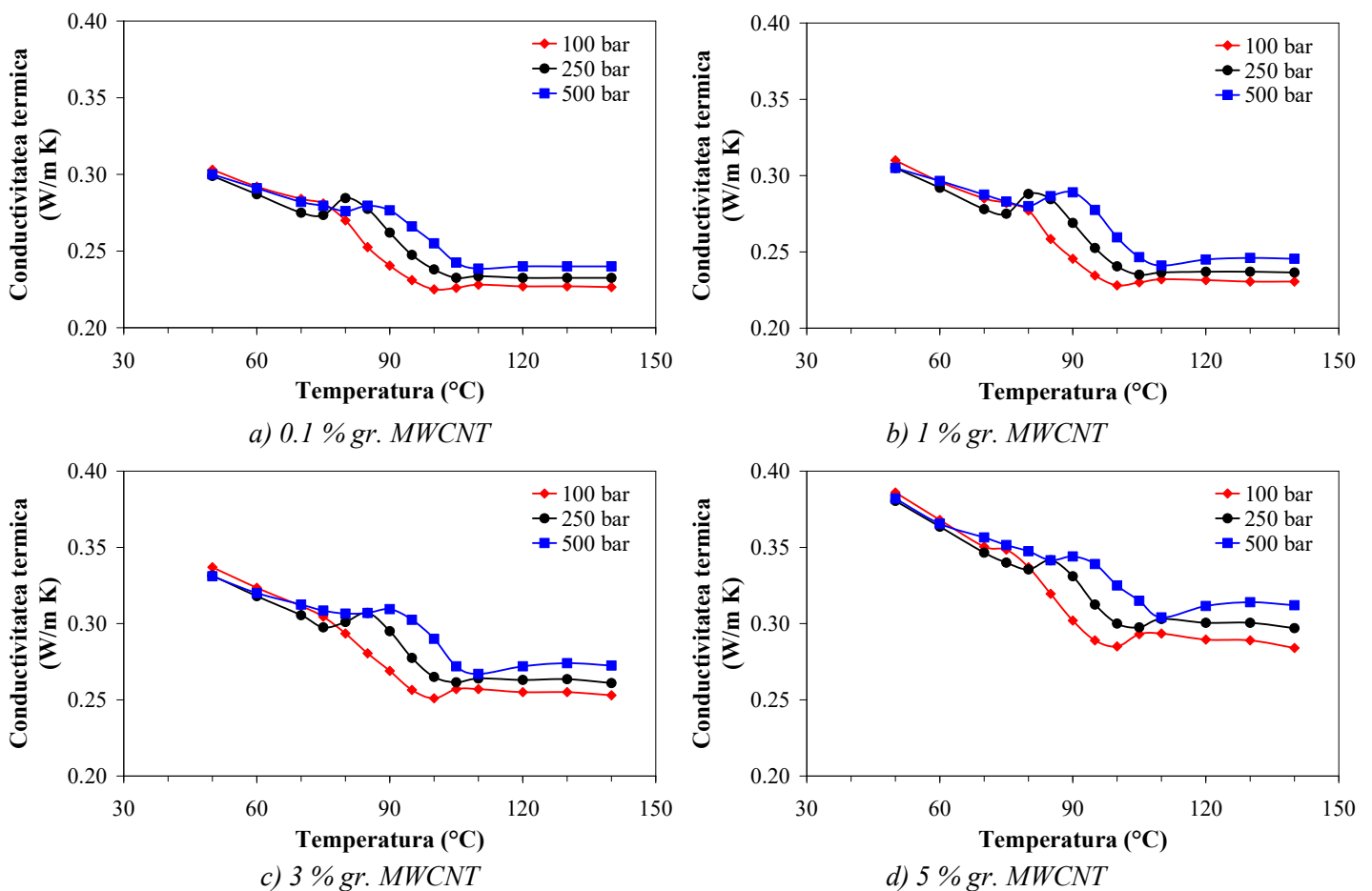
Figure 5.4. Densitățile  $pVT$  a nanocompozitelor polimer/MWCNT la 10 bar funcție de concentrația de MWCNT

## 6. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE RANFORSATE CU NANOTUBURI DE CARBON

### 6.1. Rezultate experimentale

#### 6.1.1. Conductivitatea termică a nanocompozitului LDPE/MWCNT

Conductivitatea termică a nanocompozitului LDPE/MWCNT a fost măsurată la presiuni crescătoare variind de la 100 la 500 bar și la temperaturi descrescătoare cuprinse între 140 și 50 °C (mod izoterm). Conductivitatea termică în funcție de temperatură și presiune a nanocompozitelor LDPE/MWCNT sunt prezentate în Figura 6.1 și se pot distinge trei zone distincte: zona solidă, de tranziție și topită.



**Figura 6.1.** Conductivitatea termică a nanocompozitului LDPE/MWCNT nanocomposites funcție de temperatură și presiune

În stare solidă,  $TC$  scade odată cu creșterea temperaturii până la 70 °C, unde este cristalizarea completă a topiturii, în timp ce, în stare topită, variația  $TC$  este aproape independentă de temperatură începând cu 100 °C. Odată cu creșterea presiunii, valorile  $TC$  cresc în starea topită a compozitului datorită compresibilității topiturii; prin urmare, MWCNT-urile sunt mai apropiate. Cu toate acestea, în stare solidă, efectul presiunii este mai puțin semnificativ datorită compresibilității solide reduse (a se vedea Capitolul 5). De exemplu, în stare topită, când presiunea a crescut de la 100 la 500 bar,  $TC$  a crescut cu 5% până la 10%, în funcție de concentrația de MWCNT.

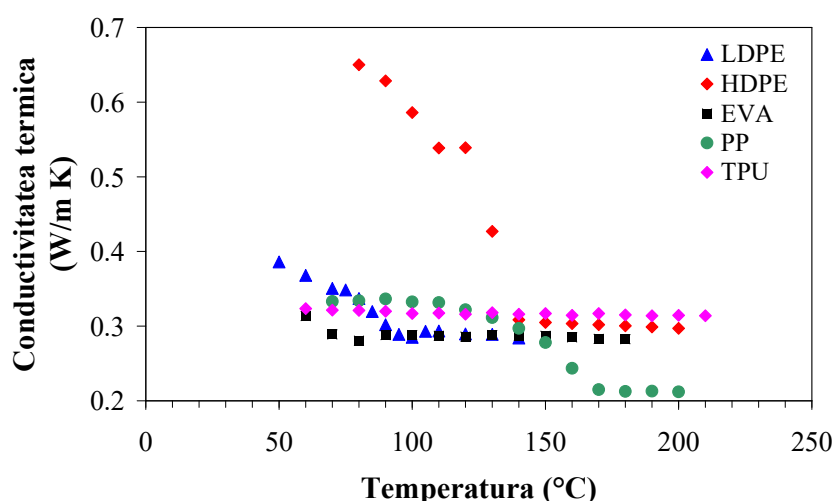
Pe baza diagramelor  $pVT$  (Figura 5.1), la 500 bar, nanocompozitele LDPE/MWCNT pot fi considerate în stare solidă până la 70 °C și în stare topită începând cu 110 °C. În stare solidă,  $TC$  al nanocompozitelor LDPE/MWCNT cu concentrații de MWCNT reduse (0.1 până la 0.5% în greutate) pot fi approximate la o valoare de 0.286 W/m K, indiferent de presiunea aplicată. Odată cu creșterea în continuare a concentrației de MWCNT la 5% în greutate,  $TC$  crește până la 0.362 W/m K, o creștere de 26.62%. Între timp, în stare topită,  $TC$ -urile nanocompozitelor LDPE/MWCNT cu concentrații de MWCNT mici crește odată cu creșterea presiunii de la 100 la 500 bar cu valori între 0.227 la 0.239 W/m K. La 5% în greutate de MWCNT, conductivitatea termică variază între 0.289 și 0.310 W/m K în intervalul de presiune de 100 și 500 bar.

## 6.2. Discuții

### 6.2.1. Dependența presiunii și temperaturii a conductivității termice

Conductivitatea termică este influențată de temperatură și presiune, indiferent de concentrația de MWCNT, care reflectă modificările morfologice în timpul răcirii topiturii de compozit. Conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/MWCNT cu matrice semi-cristalină funcție de temperatură prezintă trei zone distincte: zona solidă, de tranziție și topită. Datorită cristalinității scăzute a matricei EVA și a matricei amorfe TPU, regiunea de tranziție nu este prezentă la aceste materiale.

Influența presiunii este foarte importantă pentru procesul de injectare în matriță; rezultatele experimentale indică faptul că  $TC$  crește odată cu creșterea presiunii, în special în stare topită, datorită faptului că presiunea reduce semnificativ distanța moleculară, reducând astfel contactul dintre nanotuburile adiacente [150]. În stare topită, influența presiunii asupra conductivității termice este mai semnificativă decât în stare solidă datorită MWCNT-urilor care sunt capabile să se miște și să se alinieze [110,163,191,192].



**Figura 6.2.** Conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/MWCNT ranforsate cu 5 % în greutate funcție de temperatură și presiune la 100 bar

Figura 6.2 reprezintă conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/MWCNT cu 5% în greutate pentru a compara influența temperaturii asupra nanocompozitelor analizate la o presiune de 100 bar. În stare solidă,  $TC$  scade odată cu creșterea temperaturii, în timp ce, în stare topită,  $TC$  este aproape independentă de temperatură. De asemenea, în stare solidă,  $TC$  are valori mai mari decât în stare topită, în special pentru compozitele cu matrice polimerică semi-cristalină, datorită formării cristalelor care sporesc mecanismul de transport al căldurii [107,150,193]. Între stările solide și topite, diferențele  $TC$  sunt de 20.45%, 51.54% și 36.28% pentru nanocompozitele cu 5% în greutate care au matricea LDPE, HDPE și

respectiv PP. Cu toate acestea, pentru nanocompozitele cu matrice EVA și TPU, modificările au fost doar de 2.85% și respectiv 1.29%.

Conductivitățile termice a nanocompozitelor cu 5% în greutate MWCNT sunt prezentate în Figura 6.3 funcție de presiune pentru stările solide și topite ale compozitelor. Când presiunea a crescut de la 100 la 500 bar,  $TC$  în stare solidă a crescut pentru nanocompozitele cu matrice EVA și TPU doar cu 6.86% și respectiv 5.49%. Acest comportament poate fi atribuit cristalinității lor reduse sau inexistente, în care CNT-urile sunt capabile să interacționeze sub presiunea aplicată, deoarece nanotuburile nu sunt încapsulate în matricea cristalizantă [60,160,163]. Comparând nanocompozitele cu matricea LDPE și HDPE, valorile  $TC$  ale nanocompozitelor HDPE/MWCNT sunt mai mari, în special în stare solidă, care poate fi atribuită cristalinității sale mai mari [15,103].

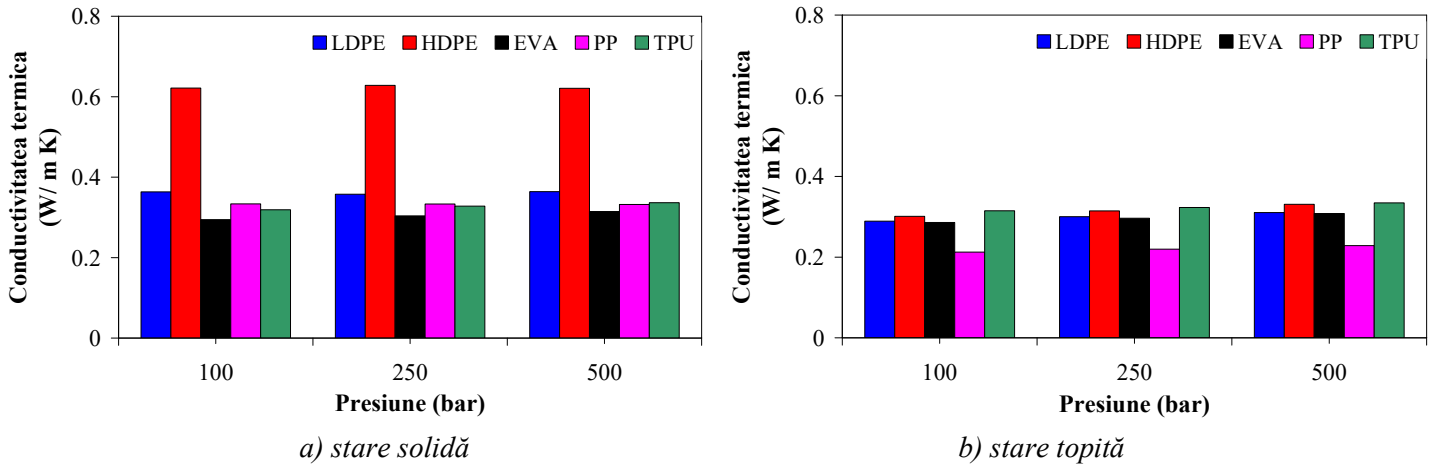


Figura 6.3. Conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/MWCNT ranforsate cu 5 % în greutate funcție de presiune în stare (a) solidă și (b) topită

### 6.2.2. Influența MWCNTs asupra conductivității termice

Când influența temperaturii și presiunii au fost separate de cea a MWCNT-urilor, rezultatele au indicat o creștere moderată a conductivității termice a nanocompozitelor polimer/MWCNT (24-46%), atunci când concentrația de MWCNT a crescut de la 0.1 la 5% în greutate (Tabel 6.1), deși MWCNT-urile pot prezenta o conductivitate termică de până la 3000 W/m·K [194,195]. În stare solidă, la 500 bar,  $TC$  a crescut odată cu creșterea concentrației de MWCNT de la 0.1 la 5% în greutate pentru nanocompozitele cu matrice LDPE, HDPE, EVA și PP cu aprox. 26%, 32%, 24% și respectiv 32%, unde cea mai mare schimbare a  $TC$  a fost găsită pentru nanocompozitul cu matrice TPU cu 46%.

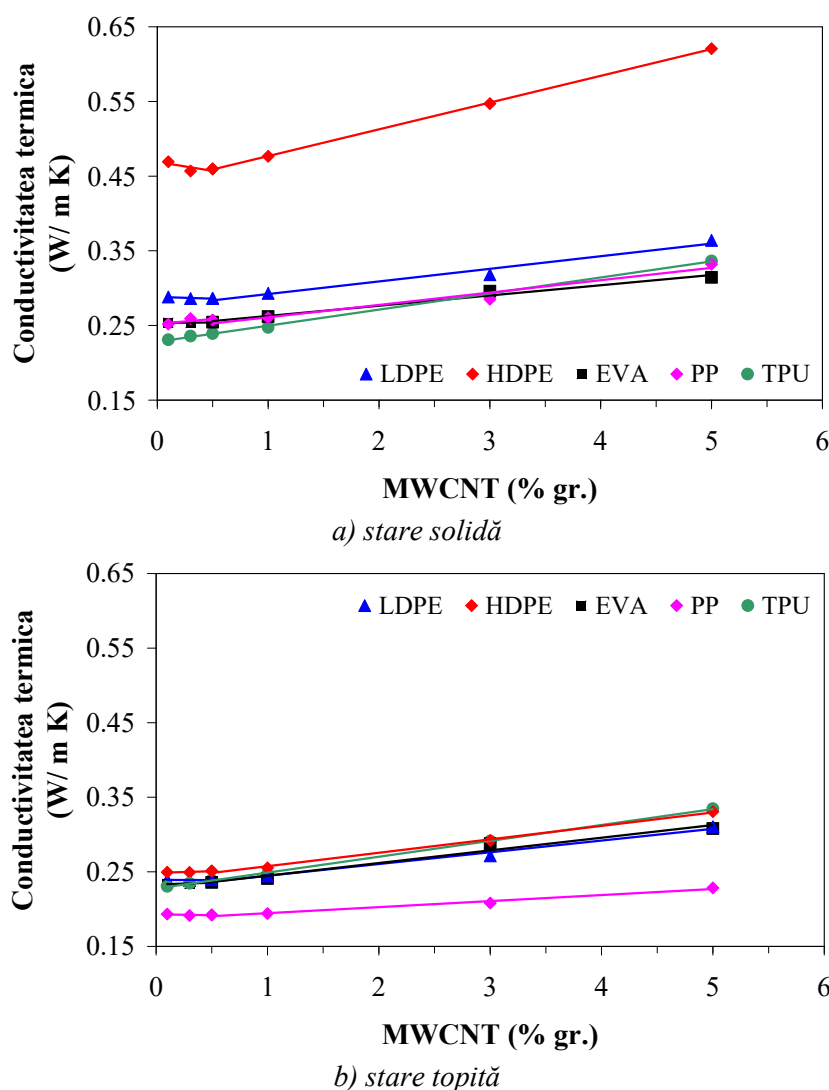
Tabel 6.1. Conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/MWCNT în stare solidă

Presiune (bar)	MWCNT (% gr.)	Conductivitate termică (W/m K)				
		LDPE	HDPE	EVA	PP	TPU
100	0.1	0.290	0.465	0.231	0.252	0.225
	5	0.363	0.622	0.294	0.334	0.319
250	0.1	0.284	0.469	0.243	0.250	0.227
	5	0.358	0.628	0.304	0.333	0.328
500	0.1	0.288	0.469	0.254	0.252	0.231
	5	0.364	0.621	0.315	0.332	0.336

Creșterea conductivității termice cu creșterea concentrației de MWCNT se datorează în principal unei rețele mai dense de nanotuburi care se formează pe măsură ce concentrația de MWCNT crește, ceea ce permite transportul fononului [110,150,163,191,192] și parțial datorită influenței CNT-urilor asupra

cristalizării polimerului. În stare solidă,  $TC$  al polimerilor semi-cristalini este afectat de cristalinitate datorită dispersiei fononice la interfața dintre fazele amorfă și cristalină [15,37,150,196], care este afectată succesiv de concentrația de MWCNT care contribuie la site-uri de nucleere pentru cristalizarea polimerului și accelerează viteza de formare a cristalului, precum și modificarea dimensiunii cristalului [63,150,156,158,160,161,180].

Figura 6.4 arată influența concentrației de MWCNT asupra conductivității termice a nanocompozitelor polimer/MWCNT la o presiune de 500 bar. Variația conductivității termice sugerează două zone distincte pentru polimerii semi-cristalini, prezente atât în stare solidă, cât și în cea topită [150]. Sub 1% în greutate MWCNT,  $TC$  al nanocompozitelor polimer/MWCNT cu matrice semi-cristalină a fost aproape constant, în special în stare topită. Între timp,  $TC$ -ul nanocompozitelor TPU/MWCNT a crescut liniar cu creșterea concentrației de MWCNT de la 0.1 la 5% în greutate.



**Figura 6.4.** Conductivitatea termică a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de concentrația de MWCNT în stare (a) solidă și (b) topită la presiunea de 500 bar

În nanocompozitele polimer/MWCNT cu matrice semi-cristalină cu concentrație de MWCNT mai mare, conductivitatea termică crește constant odată cu creșterea concentrației de MWCNT (Figura 6.4). Pe baza acestor considerații, s-a ajuns la concluzia că concentrației de MWCNT cu 1% în greutate se află în regiunea percolației termice în cazul nanocompozitelor cu matrice semi-cristalină [150].



## 7. MODELAREA ANALITICĂ A PROPRIETĂȚILOR DE MATERIAL

### 7.1. Introducere

#### 7.1.1. Modelul Cross-WLF

Modelul de viscozitate Cross-WLF este cel mai comun model utilizat de software-ul de simulare pentru injectarea în matriță, oferind cea mai bună predicție pentru majoritatea datelor reologice [51]. Modelul Cross-WLF are șapte parametri și descrie dependența viscozității de viteza de forfecare, temperatură și presiune pentru o topitură cu efect de subțiere la forfecare [51,200,201,204]. Dacă viscozitatea topiturii la viteză de forfecare infinită este neglijabilă, modelul Cross-WLF poate fi scris ca

$$\eta(\dot{\gamma}, T, p) = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{1-n}} \text{ (Pa}\cdot\text{s)}, \quad (7.6)$$

unde  $\eta_0$  este the viscozitatea la viteza de forfecare zero,  $\tau^*$  este tensiunea de forfecare critică unde comportamentul de subțiere începe și  $n$  este indexul de subțiere.

Pe lângă dependența de temperatură, este cunoscută și dependența de presiune. Odată cu creșterea presiunii, viscozitatea crește [44] și volumul liber este redus, reducând astfel mobilitatea moleculară [1]. O creștere a viscozității se reflectă din faptul că presiunea ridicată crește  $T_g$  și  $T_m$  [1]. Combinația de presiune ridicată și temperatură scăzută tinde să promoveze modificări ale cristalizării, orientării și structurii materialului [1].

#### 7.1.2. Modelul Tait modificat

Conform ecuației modelului Tait modificat, relația dintre volumul specific, presiunea și temperatura reprezintă datele  $pVT$  ale materialelor polimerice în stare solidă și topită cu o precizie de până la  $1 \times 10^{-6}$  to  $2 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/kg [31]. Ecuația Tait este valabilă numai pentru vitezele de răcire extrem de scăzute și nu reușește să prezică cu precizie comportamentul  $pVT$  la vitezele de răcire ridicate utilizate în condiții normale de procesare [31].

$$V(T, p) = V_0(T) \cdot \left[ 1 - C \cdot \ln \left( 1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right] + V_t(T, p), \quad (7.7)$$

unde  $C$  este constantă universală,  $C = 0.0894$  [92,94,205],

$$V_0(T) = \begin{cases} b_{1s} + b_{2s} \cdot \bar{T}, & T \leq T_t(p); \\ b_{1m} + b_{2m} \cdot \bar{T}, & T > T_t(p); \end{cases} \quad (7.8)$$

$$B(T) = \begin{cases} b_{3s} \cdot \exp(-b_{4s} \cdot \bar{T}), & T \leq T_t(p); \\ b_{3m} \cdot \exp(-b_{4m} \cdot \bar{T}), & T > T_t(p); \end{cases} \quad (7.9)$$

$$V_t(T, p) = \begin{cases} b_7 \cdot \exp(b_8 \cdot \bar{T} - b_9 \cdot p), & T \leq T_t(p); \\ 0, & T > T_t(p); \end{cases} \quad (7.10)$$

în care

$$\bar{T} = T - b_5, \quad (7.11)$$

$$T_t = b_5 + b_6 \cdot p, \tag{7.12}$$

unde  $b_1 - b_9$  sunt constante de material,  $T_t$  este temperatura de tranziție pVT dintre starea solidă și topită (s-a constatat că este o funcție liniară a presiunii [205]).

Prin introducerea presiunii zero,  $p = 0$ , în ecuația (7.12), parametrul  $b_5$  parameter reprezintă temperatura de tranziție la presiune zero,  $T_t(p = 0) = b_5$  [31].

Din ecuația

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{T_g V_g \Delta\alpha}{\Delta C_p}, \tag{7.13}$$

temperatura de tranziție crește aproape liniar cu presiunea [31]. Rezultă

$$\frac{dT_g(P)}{dP} = b_6, \tag{7.14}$$

unde  $V_g$  este volumul specific la temperatura de tranziție sticloasă,  $\Delta\alpha$  este diferența de coeficient de expansiune a volumului între polimerul topit și solid,  $\Delta C_p$  este capacitatea de căldură în exces între polimerul topit și solid,  $b_6$  este viteza de schimbare a  $T_g$  și  $T_t$  cu presiunea pentru polimeri amorfi și semi-cristalini.

## 7.2. Modelarea analitică a viscozității de forfecare

### 7.2.1. Curbele master ale nanocompozitului LDPE/MWCNT

Pe baza viscozității de forfecare reale, curbele master au fost construite utilizând principiul Timp-Temperatură-Suprapunere (TTS) la o temperatură de referință de 130 °C. Figura 7.1 compară curbele master de viscozitate la forfecare obținute pentru nanocompozitele LDPE ranforsate cu 0.1, 1, 3 și 5% în greutate de MWCNT, cu coeficienții enumerați în Tabelul 7.1. Odată cu creșterea concentrației de MWCNT, viscozitatea zero crește datorită ranforsării cu nanotuburi de carbon care blochează mișcarea și activitățile extinse ale lanțurilor macromoleculare.

Nanocompozitele LDPE/MWCNT au prezentat un comportament asemenea solidului, iar indexul de subțire,  $n$ , a scăzut odată cu creșterea concentrației de MWCNT (Tabelul 7.1) [150]. Acest comportament este un indiciu că interacțiunile MWCNT-MWCNT sunt dominante pe măsură ce concentrația de MWCNT crește și viteza de forfecare afectează atât rețeaua CNT, cât și rețeaua polimerului [150].

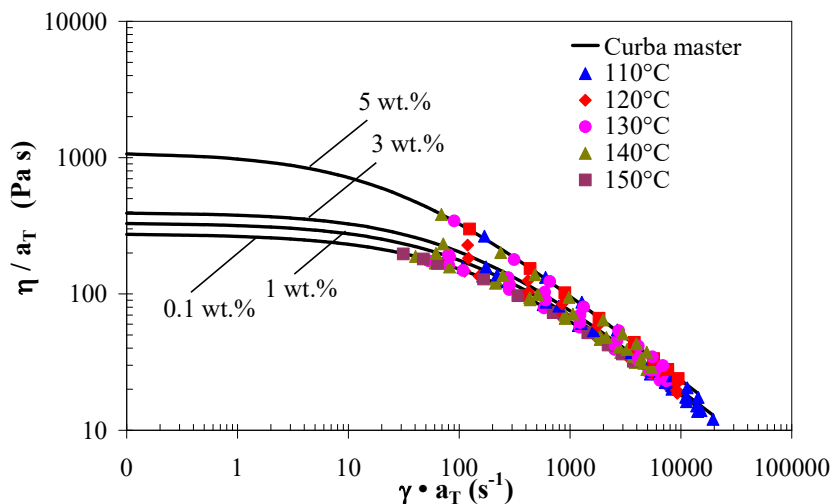


Figura 7.1. Curbele master a nanocompozitului LDPE/MWCNT a datelor reologice corectate

**Tabel 7.1.** Parametrii modelului Cross-WLF a nanocompozitului LDPE/MWCNT la temperatura de referință de 130 °C

Parametru	MWCNT (% gr.)					
	0.1	0.3	0.5	1	3	5
$\eta_0$ (Pa s)	276.546	381.761	380.719	332.029	395.089	1093.517
$\tau^*$ (kPa)	38.365	28.161	28.595	40.465	42.938	29.113
$\lambda$ (s)	0.007	0.014	0.013	0.008	0.009	0.038
$n$	0.379	0.398	0.400	0.362	0.347	0.354
$R^2$	0.999	0.998	0.999	0.996	0.989	0.999

### 7.3. Modelarea analitică a volumului specific

#### 7.3.1. Prezicerea volumului specific a nanocompozitului LDPE/MWCNT

Figura 7.2 prezintă diagramele  $pVT$  pentru nanocompozitele LDPE/MWCNT și ciclurile de răcire DSC corespunzătoare deoarece măsurătorile  $pVT$  au fost efectuate în modul de răcire. În general, la temperaturi peste  $T_m$ , compozitele trebuie tratate ca un amestec topit de polimer și MWCNT. Pentru temperaturi între  $T_g$  și  $T_m$ , există o combinație de cristale, MWCNT și polimer topit în timp ce, pentru temperaturi mai mici decât  $T_g$ , compozitul se solidifică și poate fi considerat solid.

Diagramele  $pVT$  afișează trei zone distincte: zona solidă, de tranziție și topită. Scăderea treptată a volumului specific indică tranziția de cristalizare. Prin urmare, curba  $T_i = T(p)$  indică debutul tranziției asociate cristalizării (sub această curbă topitura începe să cristalizeze), care este în mod clar dependentă de presiune [150].

La cea mai mică presiune (10 bar) și 110 °C, nanocompozitul este mult deasupra curbei  $T_i$  (adică temperatura de topire) și este foarte dilatat, tipic unei topituri polimerice. Pe măsură ce presiunea crește, nanocompozitul cristalizează așa cum se poate vedea urmând curba  $T_i$  linia de la 110 °C, unde cristalizarea se deplasează la temperaturi mai ridicate odată cu creșterea presiunii. Nanocompozitele LDPE/MWCNT sunt capabile să se cristalizeze la o temperatură mai mare decât cea găsită de analiza DSC numai prin creșterea presiunii aplicate. Cu toate acestea, procesul de cristalizare are loc într-un interval de temperatură și prima temperatura de tranziție la presiune scăzută (10 bar, de exemplu) este în acord cu temperatura de cristalizare de la analiza DSC [150].

Coeficienții modelului Tait ai nanocompozitelor LDPE/MWCNT sunt prezentați în Tabelul 7.2 în funcție de concentrația de MWCNT. În condițiile experimentale folosite, parametrul  $b_5$  devine aproape independent de concentrația de MWCNT. Valoarea medie pentru  $b_5$  se poate aproxima a fi  $102.42 \pm 0.42$  °C.

Figura 7.3 prezintă temperatura de tranziție în funcție de presiune și MWCNT, calculate de modelul Tait (ecuația (7.12)). Temperatura de tranziție a nanocompozitelor LDPE/MWCNT crește liniar odată cu creșterea presiunii [150]. Valorile temperaturii de tranziție indică faptul că, sub presiune, nanocompozitele LDPE/MWCNT cristalizează la temperaturi mai ridicate în comparație cu temperatura de tranziție DSC [150], care variază între 88 și 90 °C (Tabelul 3.1). Nu s-a observat nicio influență semnificativă a concentrației de MWCNT asupra temperaturii de tranziție a nanocompozitelor LDPE/MWCNT.

Din punct de vedere al procesului de manufacturare, dependența temperaturii de cristalizare de presiune este foarte importantă [150]. De exemplu, în timpul etapei de ambalare a procesului de injectare în matriță, topitura este menținută constantă sub presiune ridicată [89,150,190,206-208], ceea ce poate induce modificări ale cristalinității și, în consecință, proprietăților finale ale pieselor. Acest efect este și mai important în prezența nanotuburilor, care oferă site-uri pentru procesul de nucleere [150,156,207].

După cum se poate observa în Figura 7.2, temperatura de cristalizare a nanocompozitelor LDPE/MWCNT poate fi mărită cu aproximativ 29-33 °C dacă nanocompozitul este răcit sub presiune, ceea ce duce la o performanță mecanică mai bună atunci când este supus la diferite solicitări într-un mediu cu temperaturi relativ ridicate [190.206].

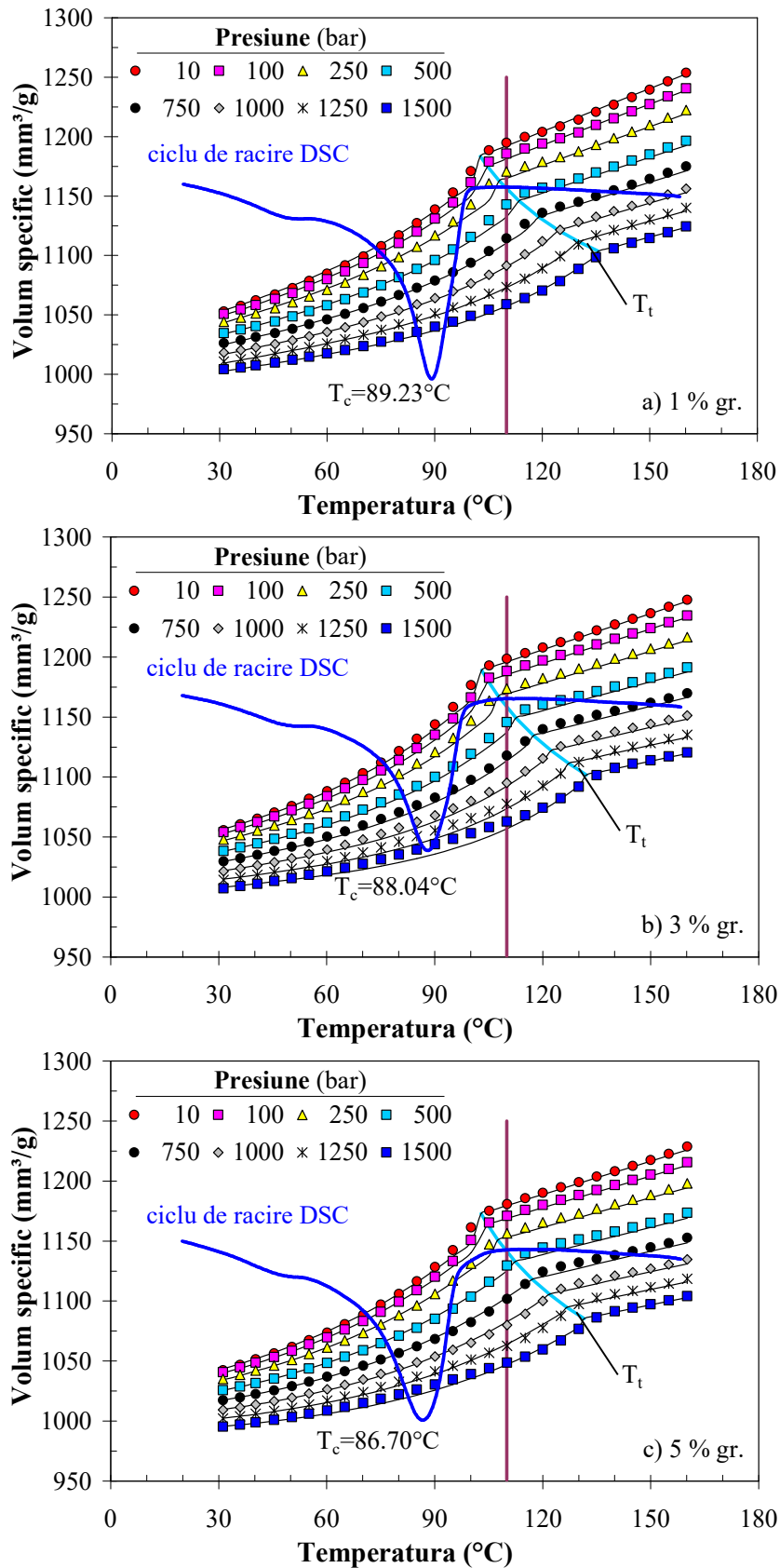


Figura 7.2. Diagramele pVT a nanocompozitelor LDPE ranforsate cu (a) 1 %, (b) 3 % și (c) 5 % în greutate de MWCNT. Liniile solide reprezintă prezicerea modelului Tait

Tabel 7.2. Parametrii estimați de modelul Tait pentru nanocompozitul LDPE/MWCNT

Parametri	MWCNT (% gr.)					
	0.1	0.3	0.5	1	3	5
$b_{1s}$ (mm <sup>3</sup> /g)	$1.1018 \times 10^3$	$1.0968 \times 10^3$	$1.0976 \times 10^3$	$1.0969 \times 10^3$	$1.0815 \times 10^3$	$1.0060 \times 10^3$
$b_{2s}$ (mm <sup>3</sup> /g °C)	0.7860	0.7615	0.6290	0.7156	0.5372	0.1017
$b_{3s}$ (bar)	$1.0294 \times 10^3$	$1.0945 \times 10^3$	$1.0742 \times 10^3$	$1.1483 \times 10^3$	$1.1377 \times 10^3$	$1.8648 \times 10^3$
$b_{4s}$ (1/°C)	0.0120	0.0109	0.0121	0.0101	0.0118	0.0105
$b_{1m}$ (mm <sup>3</sup> /g)	$1.1863 \times 10^3$	$1.1782 \times 10^3$	$1.2029 \times 10^3$	$1.1844 \times 10^3$	$1.1899 \times 10^3$	$1.1739 \times 10^3$
$b_{2m}$ (mm <sup>3</sup> /g °C)	1.2794	1.3516	1.1170	1.2138	1.0137	0.9333
$b_{3m}$ (bar)	$7.1798 \times 10^2$	$7.2243 \times 10^2$	$7.5580 \times 10^2$	$8.3479 \times 10^2$	$8.6149 \times 10^2$	$8.5315 \times 10^2$
$b_{4m}$ (1/°C)	0.0005	0.0005	0.0016	0.0035	0.0038	0.0032
$b_5$ (°C)	102.5101	101.5450	102.4029	102.5101	102.8318	102.7245
$b_6$ (°C/bar)	0.0204	0.0211	0.0203	0.0220	0.0195	0.0192
$b_7$ (mm <sup>3</sup> /g)	71.1385	66.1666	90.4323	73.9621	92.7879	151.1069
$b_8$ (1/°C)	0.0337	0.0351	0.0264	0.0264	0.0266	0.0169
$b_9$ (1/bar)	0.0006	0.0006	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004

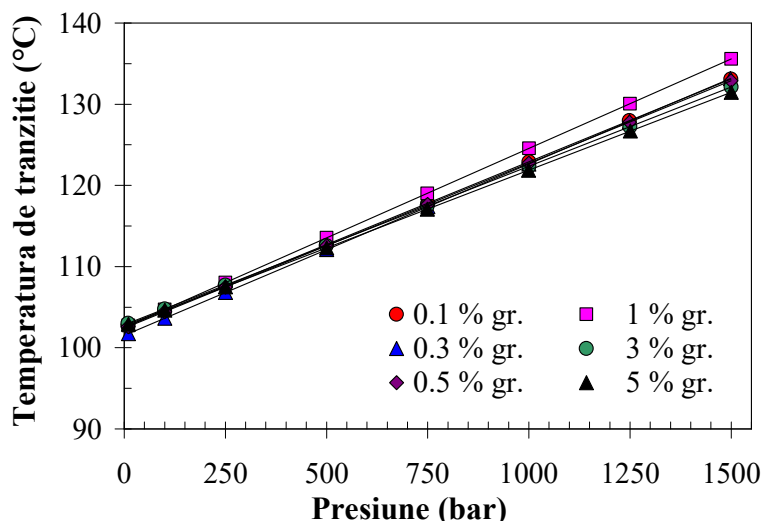
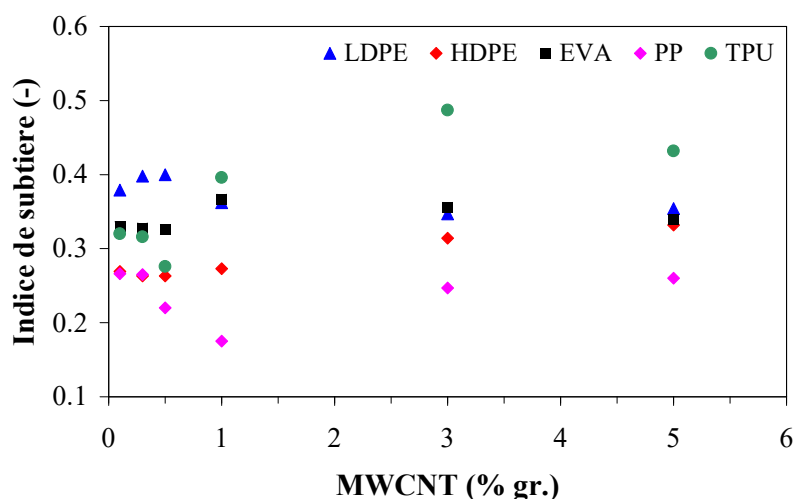


Figura 7.3. Temperatura de tranziție pVT a nanocompozitului LDPE/MWCNT funcție de presiune și concentrația de MWCNT

## 7.4. Discuții

### 7.4.1. Influența MWCNTs asupra indicelui de subțiere

Figura 7.4 prezintă indicele de subțiere calculat de modelul Cross-WLF funcție de concentrația de MWCNT și a matricei polimerice. Indicele de subțiere indică faptul că nanocompozitele polimer/MWCNT sunt potrivite pentru procesul de injectare în matriță. Mai mult, valorile indicelui de subțiere indică faptul că nanotuburile sunt într-o stare de dispersie bună și aliniată în direcția curgerii. Nu s-a găsit nicio tendință specifică între concentrația de MWCNT și indicele de subțiere; cu toate acestea, se observă o deviere în reprezentarea grafică a nanocompozitelor ranforsate cu 1% în greutate MWCNT.



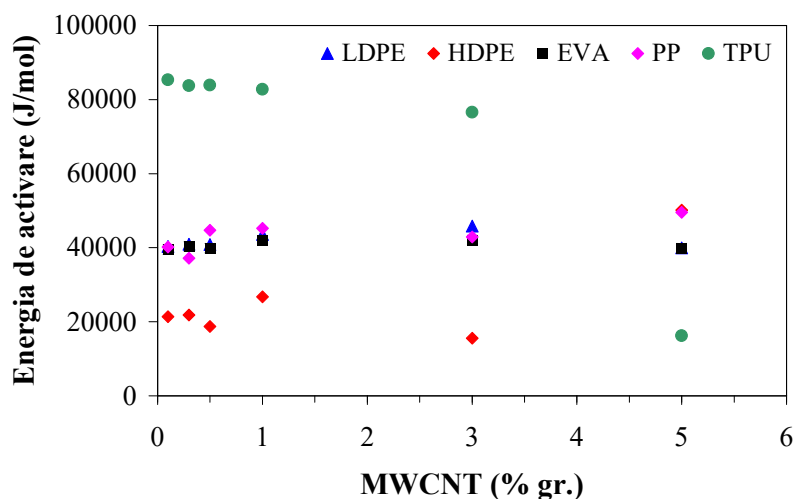
**Figura 7.4.** Indicele de subțiere calculat de modelul Cross-WLF a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de concentrația de MWCNT și matricea polimerică

#### 7.4.2. Influența MWCNTs asupra energiei de activare

Pe baza viscozității de forfecare corectate, curbele master au fost construite utilizând principiul TTS și parametrii necesari pentru simularea numerică au fost determinați utilizând software-ul WinRheo II (Göttfert, Germania). De asemenea, energia de activare,  $E_a$  (J/mol), a fost de asemenea calculată și este prezentată în Tabelul 7.3 și Figura 7.5.

**Tabel 7.3.** Energia de activare a nanocompozitelor polimer/MWCNT

Matricea polimerică	MWCNT (% gr.)					
	0.1	0.3	0.5	1	3	5
LDPE	40354.812	40956.957	40833.899	43616.272	45881.551	39967.547
HDPE	21409.548	21819.211	18735.487	26724.060	15537.272	50135.320
EVA	39495.236	40354.859	39894.527	41990.554	42106.898	39855.811
PP	40151.755	37191.234	44717.904	45230.321	42880.345	49569.519
TPU	85329.345	83796.367	83927.385	82808.937	76611.782	16216.425



**Figura 7.5.** Energia de activare a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de concentrația de MWCNT și matricea polimerică

O schimbare semnificativă a energiei de activare cu creșterea concentrației de MWCNT de la 0.1 la 5% în greutate a fost observată la nanocompozitele cu matrice TPU, unde între 0.1 și 5% în greutate, diferența a fost de cca. 80%, indicând faptul că nanotuburile sunt mai puțin restricționate și au mai puține interacțiuni cu lanțurile polimerice [183,184]. În cazul nanocompozitelor HDPE/MWCNT,  $E_a$  scade atunci când concentrația de MWCNT crește până la 3% în greutate de MWCNT, apoi crește la nanocompozitul cu 5% în greutate de MWCNT cu o diferență de 223% între nanocompozitele cu 3 și 5 % în greutate. Pentru nanocompozitele cu matrice LDPE, EVA și PP s-au calculat valori medii pentru energia de activare de  $41.936 \pm 2.119$ ,  $40.616 \pm 1.044$  și respectiv  $43.290 \pm 3.925$  kJ/ mol.

### 7.4.3. Influența MWCNTs asupra volumului specific și a densității la presiunea zero

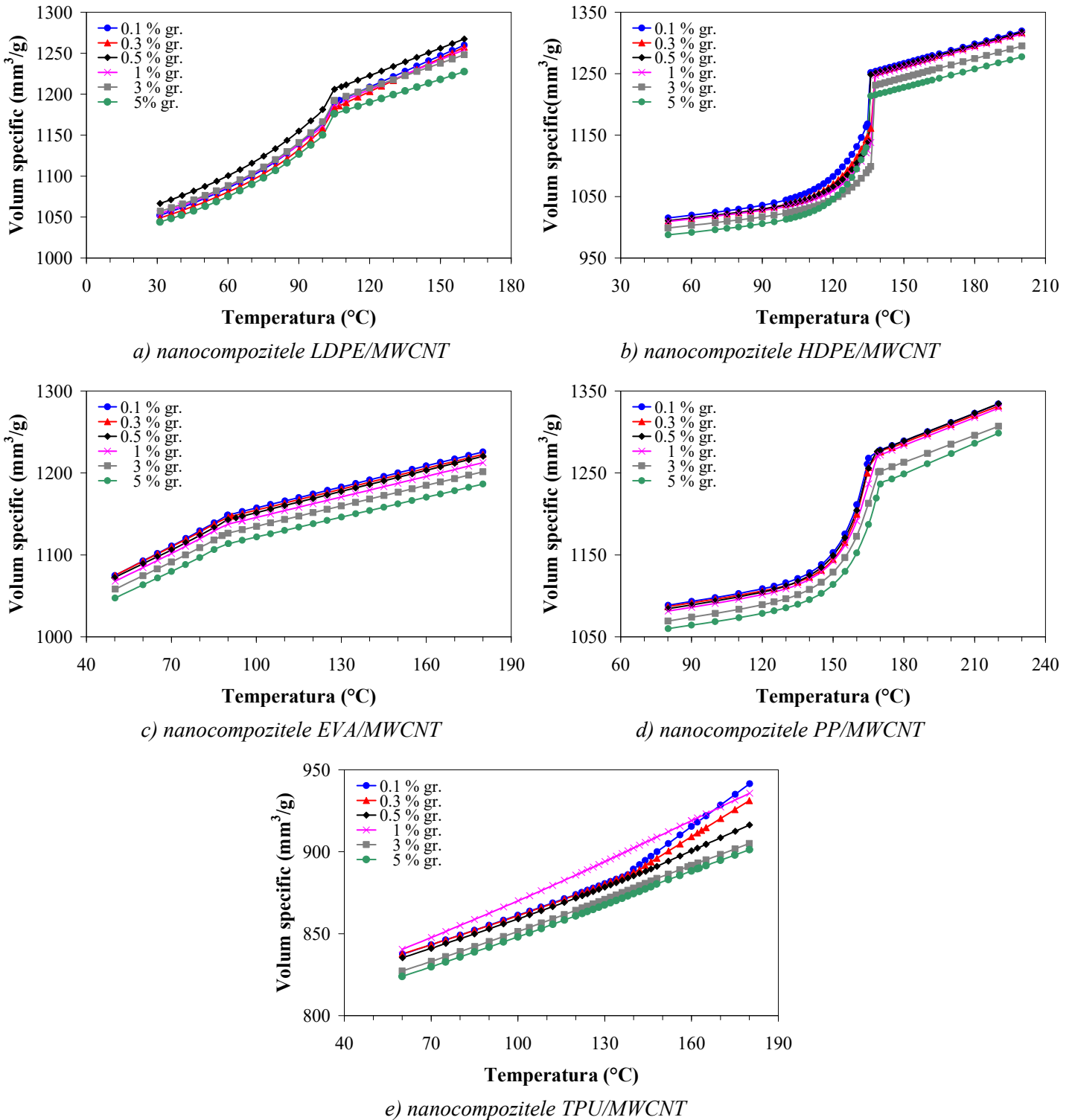
Volumul specific la presiunea zero,  $V_0(T)$ , reprezentat în Figura 7.6, a fost obținut prin extrapolarea datelor  $pVT$  utilizând modelul Tait. Se poate observa că, pentru nanocompozitele cu matricea LDPE (Figura 7.6.a), HDPE (Figura 7.6.b) și PP (Figura 7.6.d), volumul specific este aproape constant cu creșterea concentrației de nanotuburi de carbon până la 1 % în greutate, unde o creștere suplimentară a concentrației de MWCNT are ca rezultat o scădere a volumului specific. Cu toate acestea, volumul specific al nanocompozitelor EVA/MWCNT (Figura 7.6.c) are valori similare numai la concentrațiile de MWCNT mici (0.1, 0.3 și 0.5% în greutate) cu o tendință de scădere odată cu creșterea concentrației de MWCNT. În ceea ce privește nanocompozitele TPU/MWCNT (Figura 7.6.e), volumul specific la 1% în greutate nu urmează tendința normală. Reducerea volumului specific cu adăugarea de MWCNT poate fi explicată de nanotuburile de carbon care nu se extind sau se contractă pe măsură ce temperatura se schimbă și care contracarează efectele de contracție datorate orientării moleculare.

Densitatea specifică,  $\rho_{sp}$ , a fost determinată din relația inversă care există între volum și densitate. Tabelul 7.4 arată clar influența MWCNT asupra densității specifice, care crește odată cu creșterea concentrației de MWCNT, indiferent de temperatură. Odată cu creșterea temperaturii, densitatea specifică scade datorită expansiunii în volum a topiturii polimerului fără o creștere a greutății.

**Tabel 7.4.** Densitatea specifică la presiunea zero a nanocompozitelor polimer/MWCNT

Matrice polimerică	Temperatura (°C)	MWCNT (% gr.)					
		0.1	0.3	0.5	1	3	5
LDPE	30	0.951	0.953	0.938	0.949	0.946	0.958
	160	0.794	0.795	0.789	0.797	0.801	0.815
HDPE	50	0.985	0.990	0.989	0.991	1.001	1.013
	200	0.758	0.760	0.759	0.761	0.772	0.783
EVA	50	0.930	0.930	0.933	0.936	0.945	0.955
	180	0.816	0.818	0.819	0.825	0.832	0.843
PP	80	0.919	0.920	0.922	0.925	0.935	0.943
	220	0.750	0.751	0.749	0.752	0.765	0.770
TPU	60	1.194	1.194	1.197	1.190	1.209	1.214
	180	1.062	1.074	1.091	1.069	1.105	1.109

Figura 7.7 reprezintă densitatea specifică pentru nanocompozitele polimer/MWCNT și arată clar că adăugarea de MWCNT a influențat densitățile specifice. O relație liniară poate fi utilizată pentru a arăta influența concentrației de MWCNT asupra densității specifice:  $\rho_{sp}^{LDPE} = 0.008 \cdot wt.\% + 0.955$ ,  $\rho_{sp}^{HDPE} = 0.005 \cdot wt.\% + 0.997$ ,  $\rho_{sp}^{EVA} = 0.005 \cdot wt.\% + 0.969$ ,  $\rho_{sp}^{PP} = 0.005 \cdot wt.\% + 0.941$  și  $\rho_{sp}^{TPU} = 0.005 \cdot wt.\% + 1.224$  pentru nanocompozitele cu matrice din LDPE, HDPE, EVA, PP și respectiv TPU.



**Figura 7.6.** Volumul specific la presiunea zero a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de temperatură și concentrația de MWCNT

#### 7.4.4. Influența MWCNTs asupra temperaturii de tranziție pVT

La presiune zero, temperatura de tranziție pVT calculată de ecuația (7.12) este egală cu parametrul  $b_5$ . Tabelul 7.5 și Figura 7.8 prezintă temperaturile de tranziție în funcție de matricea polimerică și MWCNT. Nu s-a observat nicio influență semnificativă a concentrației de MWCNT asupra temperaturii de tranziție a nanocompozitelor cu matricea LDPE sau HDPE. Prin urmare,  $T_r$ -ul nanocompozitelor polimer/MWCNT poate fi aproximat prin valorile medii de  $102.421 \pm 0,417$ ,



135.734±0.739 și 87.731±1.095 °C pentru matricea LDPE, HDPE și respectiv EVA. Cu toate acestea, influența concentrației de MWCNT a fost semnificativă pentru nanocompozitele cu matricea PP și TPU și pot fi trasate următoarele relații liniare:  $T_i^{PP} = 0.493 \cdot wt.\% + 166.22$  și  $T_i^{TPU} = 1.223 \cdot wt.\% + 142.08$ .

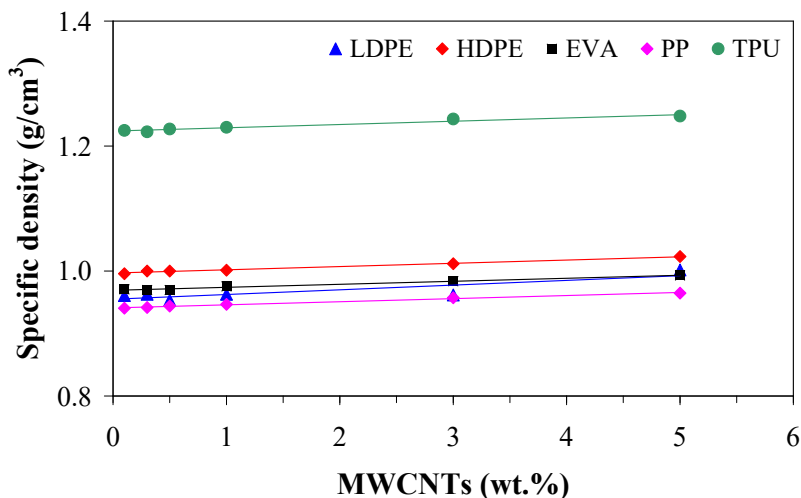


Figura 7.7. Densitatea specifică la presiunea zero a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de concentrația de MWCNT și matrice polimerică

Tabel 7.5. Temperatura de tranziție pVT la presiune zero a nanocompozitelor polimer/MWCNT

Matrice polimerică	MWCNT (% gr.)					
	0.1	0.3	0.5	1	3	5
LDPE	102.510	101.545	102.403	102.510	102.832	102.725
HDPE	135.218	136.025	135.756	136.564	136.429	134.411
EVA	87.205	87.475	87.385	88.648	89.550	86.123
PP	139.755	142.560	143.220	145.200	146.520	147.345
TPU	165.964	166.129	166.293	167.445	167.938	168.431

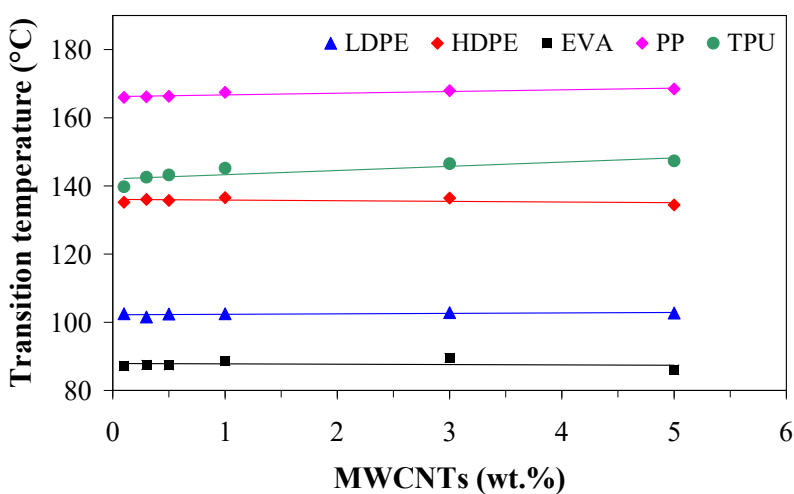


Figura 7.8. Temperatura de tranziție pVT a nanocompozitelor polimer/MWCNT funcție de concentrația de MWCNT și matrice polimerică



## 8. CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Această cercetare a avut ca scop determinarea proprietăților materialelor nanocompozitelor polimer/MWCNT ca modele analitice care pot fi utilizate în simulările procesului de injectare în matriță și predicția proprietăților de material. Influența nanotuburilor de carbon asupra comportamentului reologic, volumului specific și conductivității termice a nanocompozitelor polimer/MWCNT a fost, de asemenea, investigat. După cum s-a prezentat în capitolele și subcapitolele anterioare, obiectivele acestei teze au fost atinse. Structura din Figura 8.1 prezintă principalele măsurători efectuate pe parcursul întregii metodologii de lucru ale tezei.

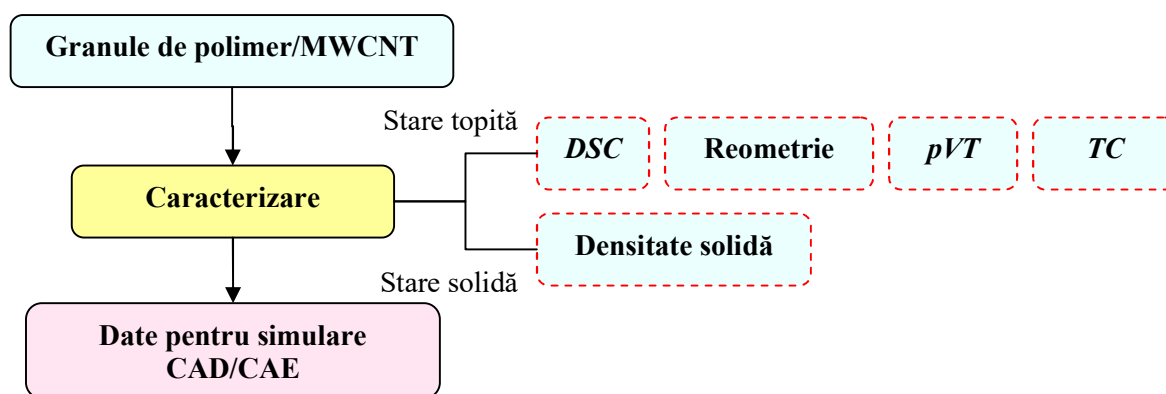


Figura 8.1. Rezumatul măsurătorilor efectuate

În **Capitolul unu**, stadiul actual a fost prezentat pentru a înțelege mai bine cele trei tipuri principale de măsurători pentru determinarea proprietăților fizice: viscozitatea, volumul specific și conductivitatea termică. Caracterizarea reologică a nanocompozitelor polimer/nanotuburi de carbon a fost revizuită pentru a evalua influența CNT-urilor, temperaturii și vitezei de forfecare asupra viscozității. În principal, proprietățile reologice au fost caracterizate folosind reometre rotative, care sunt restricționate în utilizarea lor doar la viteze de forfecare mici și forfecare unidirecțională. A doua recenzie prezintă articolele disponibile care au studiat influența presiunii și temperaturii asupra volumului specific. În cele din urmă, a treia parte a stadiului actual prezintă diferitele tipuri de metode de determinare a conductivității termice a materialelor conductoare, cum ar fi nanocompozitele polimer/MWCNT.

Nanocompozitele analizate în această teză (**Capitolul doi**) sunt materiale termoplastice, cum ar fi polietilena de densitate joasă (LDPE), polietilena de înaltă densitate (HDPE), acetat de etilen vinil (EVA), polipropilenă (PP) și poliuretan termoplastic (TPU) ranforsate cu 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 și 5% în greutate de MWCNT. Au fost efectuate cinci tipuri de măsurători pe nanocompozitele polimer/MWCNT, cum ar fi: DSC, densitatea solidă, reometria capilară, volumul specific și conductivitatea termică.

**Capitolul trei** prezintă proprietățile termice ale nanocompozitelor polimer/MWCNT. S-a constatat că ranforsarea cu MWCNT influențează gradul de cristalinitate datorită unui număr crescut de site-uri de nucleere; cu toate acestea, nu a fost observată nicio tendință în funcție de concentrația de MWCNT. O mică creștere a temperaturii de topire a fost observată atunci când concentrația de MWCNT a crescut pentru compozitele care au matricea din LDPE, HDPE și PP. Între timp, temperatura de topire a scăzut ușor odată cu creșterea concentrației de MWCNT pentru nanocompozitele EVA și TPU/MWCNT.

Comportamentul reologic al nanocompozitelor polimerice ranforsate cu MWCNT analizate este prezentat și discutat în **Capitolul patru**. În primul rând, tensiunea de forfecare a crescut în mod clar odată cu creșterea vitezei de forfecare, arătând dependența vitezei de forfecare pentru toate nanocompozitele

polimer/MWCNT. Nanocompozitele au prezentat un comportament non-Newtonian la viteze de forfecare scăzute, în timp ce, la viteze de forfecare mai mari, comportamentul Newtonian a fost prezent deoarece aglomerările de MWCNT din matricea polimerică tind să se orienteze sub forță de forfecare. În al doilea rând, dependența de temperatură a viscozității de forfecare a nanocompozitului polimer/MWCNT a fost guvernată de legea Arrhenius, unde energia de activare scade odată cu creșterea vitezei de forfecare și cu creșterea concentrației de MWCNT de la 0.1 la 5% în greutate. În cele din urmă, s-a constatat că sensibilitatea viscozității de forfecare cu concentrații de nanotuburi de carbon a fost slăbită prin creșterea vitezei de forfecare și a temperaturii.

Diagramele  $pVT$  din **Capitolul cinci** au arătat că volumul specific al tuturor nanocompozitelor polimer/MWCNT scade odată cu creșterea presiunii și a concentrației de MWCNT, în timp ce crește odată cu creșterea temperaturii. Reducerea volumului specific cu adăugarea de MWCNT poate fi explicată prin nanotuburile care nu se extind sau se contractă pe măsură când sunt schimbări ale temperaturii și contracarează efectele de contracție datorate orientării moleculare.

Datele experimentale din **Capitolul șase** au arătat că conductivitatea termică a crescut odată cu creșterea presiunii, în special în stare topită datorită faptului că presiunea reduce semnificativ distanța moleculară, reducând astfel contactul dintre nanotuburile adiacente. În stare topită, influența presiunii asupra conductivității termice a fost mai semnificativă decât în stare solidă deoarece MWCNT-urile sunt capabile să se miște și să se alinieze. S-a constatat o îmbunătățire moderată (24-46%) a conductivității termice a nanocompozitelor polimer/MWCNT cu creșterea concentrației de MWCNT de la 0.1 la 5% în greutate, deși MWCNT-urile pot prezenta o conductivitate termică de până la 3000 W/m·K. Creșterea conductivității termice odată cu creșterea concentrației de MWCNT s-a datorat în principal faptului că se formează o rețea mai densă de nanotuburi, care permite transportul fononului.

**Capitolul șapte** prezintă modelarea analitică a proprietăților materialelor compozite polimer/MWCNT, adică a comportamentului reologic și a volumului specific, utilizând modelele Cross-WLF și Tait. Indicele de subțire calculat de modelul Cross-WLF a indicat faptul că nanocompozitele polimer/MWCNT sunt potrivite pentru injectarea în matriță. Mai mult, valorile indicelui indică faptul că nanotuburile de carbon sunt într-o stare bună de dispersie și aliniate în direcția curgerii. În ceea ce privește modelul Tait, volumul specific la presiune zero s-a dovedit a fi aproape constant cu creșterea concentrației de nanotuburilor de carbon până la 1% în greutate, unde o creștere suplimentară a concentrației de MWCNT are ca rezultat o scădere a volumului specific.

**Contribuții personale.** De-a lungul perioadei de cercetare doctorală, au fost făcute principalele contribuții personale prezentate mai jos..

- Stadiul actual privind comportamentul reologic,  $pVT$  și  $TC$  al nanocompozitelor polimer/CNT;
- A fost realizată caracterizarea experimentală (densitate solidă, reometrie capilară, diagrame  $pVT$ , conductivitate termică) a materialelor termoplastice precum LDPE, HDPE, EVA, PP și TPU ranforsate cu 0.1–5% în greutate de MWCNT;
- A fost investigată influența concentrației de MWCNT asupra comportamentelor reologice,  $pVT$  și  $TC$  a nanocompozitelor polimer/CNT;
- A fost investigată influența vitezei de forfecare și a temperaturii asupra comportamentului reologic a nanocompozitelor polimer/CNT;
- A fost investigată influența presiunii și temperaturii asupra volumului specific și a conductivității termice a nanocompozitelor polimer/CNT;
- Pe baza măsurătorilor experimentale, s-au determinat modelele analitice ale comportamentului reologic (Cross-WLF),  $pVT$  (modelul Tait) și  $TC$  ale nanocompozitelor polimer/CNT.

**Direcțiile viitoare de cercetare** sunt legate de limitările tezei actuale.

- Caracterizarea altor tipuri de nanocompozite pe bază de polimeri. Această teză prezintă doar comportamentele termice, reologice,  $pVT$  și  $TC$  ale doar 5 polimeri ranforșați cu 0.1–5% în greutate de MWCNT;
- Comportamentul reologic al nanocompozitelor polimer/CNT la viteze de forfecare mai mici ( $<100 \text{ s}^{-1}$ ) care ar putea fi realizat numai utilizând un reometru rotativ;
- Influența vitezei de răcire asupra diagramelor  $DSC$  și  $pVT$  ale nanocompozitelor polimer/CNT;
- Simularea numerică a proceselor de fabricație folosind nanocompozite polimer/CNT, care necesită în software proprietățile fizice, termice și mecanice.



## REFERINȚE

- [1] Shenoy, A.V. (1999). „Rheology of filled polymer systems”. *Springer Science+Business Media*, ISBN 9789401592130;
- [2] Zhao, J., Wu, L., Zhan, C., Shao, Q., Guo, Z., Zhang, L. (2017). „Overview of polymer nanocomposites: Computer simulation understanding of physical properties”. *Polymer*, **133**, 272–287;
- [3] Paul, D.R., Robeson, L.M. (2008). „Polymer nanotechnology: Nanocomposites”. *Polymer*, **49**, 3187–3204;
- [4] Young, R.J., Eichhorn, S.J. (2007). „Deformation mechanisms in polymer fibres and nanocomposites”. *Polymer*, **48**, 2–18;
- [5] Sahraeian, R., Esfandeh, M., Hashemi, S.A. (2013). „Rheological, thermal and dynamic mechanical studies of the LDPE/perlite nanocomposites”. *Polymers & Polymer Composites*, **21**(4), 243–249;
- [6] Weon, J.I., Sue, H.J. (2005). „Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite”. *Polymer*, **46**, 6325–6334;
- [7] Coleman, J.N., Khan, U., Gun’ko, Y.K. (2006). „Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes”. *Advanced Materials*, **18**, 689–706;
- [8] Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gun’ko, Y.K. (2006). „Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites”. *Carbon*, **44**, 1624–1652;
- [9] Fernandez, M., Landa, M., Munoz, M.E., Santamaria, A. (2011). „Electrical conductivity of PUR/MWCNT nanocomposites in the molten state, during crystallization and in the solid state”. *European Polymer Journal*, **47**, 2078–2086;
- [10] Grossiord, N., Kivit, P.J.J., Loos, J., Meuldijk, J., Kyrlyuk, A.V., van der Schoot, P., Koning, C.E. (2008). „On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites”. *Polymer*, **49**, 2866–2872;
- [11] Liang, G.D., Tjong, S.C. (2006). „Electrical properties of low-density polyethylene/ multiwalled carbon nanotube nanocomposites”. *Materials Chemistry and Physics*, **100**, 132–137;
- [12] Sharma, A., Vijay, Y.K. (2012). „Effect of electric field variation in alignment of SWNT/PC nanocomposites”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 3945–3948;
- [13] Huang, S., Wang, M., Liu, T., Zhang, W.D., Tjiu, W.C., He, C., Lu, X. (2009). „Morphology, thermal, and rheological behavior of nylon 11/multi-walled carbon nanotube nanocomposites prepared by melt compounding”. *Polymer Engineering and Science*, **49**, 1063–1068;
- [14] Babaahmadi, M., Sabzi, M., Mahdavinia, G.R., Keramati, M. (2017). „Preparation of amorphous nanocomposites with quick heat triggered shape memory behavior”. *Polymer*, **112**, 26–34;
- [15] Han, Z., Fina, A. (2011). „Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review”. *Progress in Polymer Science*, **36**, 914–944;
- [16] Kumar, S., Sarita, Nehra, M., Dilbaghi, N., Tankeshwar, Kim, K.H. (2018). „Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications”. *Progress in Polymer Science*, **80**, 1–38;
- [17] Thakur, V.K., Kessler, M.R. (2015). „Self-healing nanocomposites materials: A review”. *Polymer*, **69**, 369–383;
- [18] Iijima, S. (1991). „Helical microtubules of graphitic carbon”. *Nature*, **354**, 56–58;
- [19] Harris, P.J.F. (2001). „Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century”. *Cambridge University Press*, ISBN 9780521005333;
- [20] Lee, S.H., Cho, E., Jeon, S.H., Youn, J.R. (2007). „Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers”. *Carbon*, **45**, 2810–2822;
- [21] Abdalla, M., Dean, D., Robinson, P., Nyairo, E. (2008). „Cure behavior of epoxy/ MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification”. *Polymer*, **49**, 3310–3317;
- [22] Hong, J., Park, D.W., Shim, S.E. (2012). „Electrical, thermal, and rheological properties of carbon black and carbon nanotube dual filler-incorporated poly(dimethylsiloxane) nanocomposites”. *Macromolecular Research*, **20**, 465–472;

- [23] Arrigo, R., Malucelli, G. (2020). „Rheological behavior of polymer/carbon nanotube composites: An overview”. *Materials*, **13**, 2771;
- [24] Chaurasia, A., Suzhu, Y., Henry, C.K.F., Mogal, V.T., Saha, S. (2015). „Properties and applications of polymer nanocomposite”. In *Handbook of manufacturing engineering and technology*; Nee, A., Ed.; Springer, ISBN 9781447146711;
- [25] Murat, A., Aysegul, A.E., Bulent, E. (2017). „Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications”. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **31**, 1977–1997;
- [26] Rajan, K.P. (2016). „Studies on nanocomposites of polypropylene and polylactic acid blends reinforced with halloysite nanotubes”. Thesis, *Vignan’s Foundation For Science, Technology and Research*, India;
- [27] Penu, C., Hu, G.H., Fernandez, A., Marchal, P., Choplin, L. (2012). „Rheological and electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer nanocomposites”. *Polymer Engineering and Science*, **52**, 2173–2181;
- [28] Sharma, R., Maiti, S.N. (2015). „Melt rheological properties of PBT/SEBS and reactively compatibilized PBT/SEBS/SEBS-g-MA polymer blends”. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(5), 41402;
- [29] Fernandez, M., Munoz, M.E., Santamaria, A., Syrjala, S., Aho, J. (2009). „Determining the pressure dependency of the viscosity using PVT data: A practical alternative for thermoplastics”. *Polymer Testing*, **28**, 109–113;
- [30] Aho, J. (2011). „Rheological characterization of polymer melts in shear and extension: Measurement reliability and data for practical processing”. Thesis, *University of Technology*;
- [31] Chang, R.Y., Chen, C.H., Su, K.S. (1996). „Modifying the Tait equation with cooling-rate effects to predict the pressure-volume-temperature behaviors of amorphous polymers: Modeling and experiments”. *Polymer Engineering and Science*, **36**(13), 1789–1795;
- [32] Wang, J. (2012). „Some critical issues for injection molding”. *InTech*, ISBN 9789535102977;
- [33] Hess, M. (2004). „The use of pressure-volume-temperature measurements in polymer science”. *Macromolecular Symposia*, **241**, 361–379;
- [34] Thermal Conductivity Measurement – Operating Manual, Gottfert, Germany;
- [35] Zhai, S., Zhang, P., Xian, Y., Zeng, J., Shi, B. (2018). „Effective thermal conductivity of polymer composites: Theoretical models and simulation models”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **117**, 358–374;
- [36] Chen, H., Ginzburg, V.V., Yang, J., Yang, Y., Liu, W., Huang, Y., Du, L., Chen, B. (2016). „Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications”. *Progress in Polymer Science*, **59**, 41–85;
- [37] Burger, N., Laachachi, A., Ferriol, M., Lutz, M., Toniazzo, V., Ruch, D. (2016). „Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory”. *Progress in Polymer Science*, **61**, 1–28;
- [38] Hussain, A.R.J., Alahyari, A.A., Eastman, S.A., Thibaud-Erkey, C., Johnston, S., Sobkowicz, M.J. (2017). „Review of polymers for heat exchanger applications: Factors concerning thermal conductivity”. *Applied Thermal Engineering*, **113**, 1118–1127;
- [39] Moldflow Plastics Insight® Manual, Flow Training Theory and Concepts, Release 6.0, March 2006, Moldflow Corporation;
- [40] Gupta, R.K. (2000). „Polymer and composite rheology”. 2<sup>nd</sup> edition, revised and expanded, *Marcel Dekker Inc.*, New York; ISBN 9780367398484;
- [41] Kutz, M. (2002). „Handbook of materials selection”. *John Wiley & Sons Inc.*, ISBN 9780471359241;
- [42] College Physics for AP Courses, (2015). *OpenStax, Rice University*, <https://openstax.org/details/books/college-physics-ap-courses>;
- [43] Mezger, T.G. (2014). „The rheology handbook”. 4<sup>th</sup> edition, *Vincentz Network*, ISBN 9783866308428;
- [44] Deshpande, A.P., Krishnan, J.M., Kumar, P.B.S. (2010). „Rheology of complex fluids”. *Springer Science+Business Media*, ISBN 9781441964946;
- [45] Morrison, F.A. (2001). „Understanding rheology”. *Oxford University Press*, ISBN 9780195141665;
- [46] <https://www.ptonline.com/articles/a-new-look-at-evaluating-fill-times-for-injection-molding>
- [47] Lakkanna, M., Mohan Kumar, G.C., Kadoli, R. (2016). „Computational design of mould sprue for injection moulding thermoplastics”. *Journal of Computational Design and Engineering*, **3**(1), 37–52;
- [48] Rheograph 75 Operating manual, Gottfert, Germany;
- [49] Lima, P., Magalhaes da Silva, S P., Oliveira, J., Costa, V. (2015). „Rheological properties of ground tyre rubber based thermoplastic elastomeric blends”. *Polymer Testing*, **45**, 58–67;



- [50] Mitsoulis, E., Hatzikiriakos, S.G., Christodoulou, K., Vlassopoulos, D. (1998). „Sensitivity analysis of the Bagley correction to shear and extensional rheology”. *Rheologica Acta*, **37**, 438–448;
- [51] Osswald, T.A., Rudolph, N. (2014). „Polymer rheology. Fundamentals and applications”. *Hanser Publishers*, ISBN: 9781569905173;
- [52] Dealy, J.M., Wissbrun, K.F. (1990). „Melt rheology and its role in plastics processing”. *Van Nostrand Reinhold*, ISBN 9789400921634;
- [53] Zonder, L., Ophir, A., Kenig, S., McCarthy, S. (2011). „The effect of carbon nanotubes on the rheology and electrical resistivity of polyamide 12/high density polyethylene blends”. *Polymer*, **52**, 5085–5091;
- [54] Bai, J., Goodridge, R.D., Hague, R.J.M., Song, M., Okamoto, M. (2014). „Influence of carbon nanotubes on the rheology and dynamic mechanical properties of polyamide-12 for laser sintering”. *Polymer Testing*, **36**, 95–100;
- [55] Versavaud, S., Regnier, G., Gouadec, G., Vincent, M. (2014). „Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes”. *Polymer*, **55**, 6811–6818;
- [56] Wang, M., Wang, W., Liu, T., Zhang, W.D. (2008). „Melt rheological properties of nylon 6/multi-walled carbon nanotube composites”. *Composites Science and Technology*, **68**, 2498–2502;
- [57] Latko-Durafek, P., Kozera, R., Boczkowska, A. (2017). „Effect of functionalized carbon nanotubes on properties of hot melt copolyamide”. *Composites theory and practice*, **17**(4), 226–231;
- [58] Sung, Y.T., Han, M.S., Song, K.H., Jung, J.W., Lee, H.S., Kum, C.K., Joo, J., Kim, W.N. (2006). „Rheological and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites”. *Polymer*, **47**, 4434–4439;
- [59] Kim, J., Son, Y. (2016). „Effects of matrix viscosity, mixing method and annealing on the electrical conductivity of injection molded polycarbonate/MWCNT nanocomposites”. *Polymer*, **88**, 29–35;
- [60] McNally, T., Potschke, P., Halley, P., Murphy, M., Martin, D., Bell, S.E.J., Brennan, G.P., Bein, D., Lemoine, P., Quinn, J.P. (2005). „Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites”. *Polymer*, **46**, 8222–8232;
- [61] Zhang, Q., Lippits, D.R., Vaidya, S.N., Rastogi, S. (2006). „Dispersion and rheological aspects of SWNTs in ultra high molecular weight polyethylene”. *NSTI Nanotech*, **1**;
- [62] Xiao, K.Q., Zhang, L.C., Zarudi, I. (2007). „Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites”. *Composites Science and Technology*, **67**, 177–182;
- [63] Aalaie, J., Rahmatpour, A., Maghami, S. (2007). „Preparation and characterization of linear low density polyethylene/carbon nanotube nanocomposites”. *Journal of Macromolecular Science B Physics*, **46**(5), 877–889;
- [64] Valentino, O., Sarno, M., Rainone, N.G., Nobile, M.R., Ciambelli, P., Neitzert, H.C., Simon, G.P. (2008). „Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites”. *Physica E*, **40**, 2440–2445;
- [65] Thomas, S.P., Rahaman, M., Hussein, I.A. (2014). „Impact of aspect ratio and CNT loading on the dynamic mechanical and flammability properties of polyethylene nanocomposites”. *e-Polymers*, **14**, 57–63;
- [66] Sabet, M., Soleimani, H., Mohammadian, E. (2019). „Effect of graphene and carbon nanotube on low-density polyethylene nanocomposites”. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **25**, 35–40;
- [67] Vega, J.F., Martinez-Salazar, J. (2009). „Rheology, processing, tensile properties, and crystallization of polyethylene/carbon nanotube nanocomposites”. *Macromolecules*, **42**, 4719–4727;
- [68] Han, M.S., Lee, Y.K., Lee, H.S., Yun, C.H., Kim, W.N. (2009). „Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing”. *Chemical Engineering Science*, **64**, 4649–4656;
- [69] Palza, H., Reznik, B., Kappes, M., Hennrich, F., Naue, I.F.C., Wilhelm, M. (2010). „Characterization of melt flow instabilities in polyethylene/carbon nanotubes composites”. *Polymer*, **51**, 3753–3761;
- [70] Bangarusampanth, D.S., Ruckdaschel, H., Altstadt, V., Sandler, J.K.W., Garray, D., Shaffer, M.S.P. (2009). „Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites”. *Polymer*, **50**, 5803–5811;
- [71] Isayev, A.I., Kumar, R., Lewis, T.M. (2009). „Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes”. *Polymer*, **50**, 250–260;
- [72] Hu, G., Zhao, C., Zhang, S., Yang, M., Wang, Z. (2006). „Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes”. *Polymer*, **47**, 480–488;

- [73] McClory, C., McNally, T., Baxendale, M., Potschke, P., Blau, W., Ruether, M. (2010). „Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality”. *European Polymer Journal*, **46**, 854–868;
- [74] Seo, M.K., Park, S.J. (2004). „Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites”. *Chemical Physics Letters*, **395**, 44–48;
- [75] Lee, S.H., Kim, M.W., Kim, S.H., Youn, J.R. (2008). „Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips”. *European Polymer Journal*, **44**, 1620–1630;
- [76] Xu, D., Wang, Z. (2008). „Role of multi-wall carbon nanotube network in composites to crystallization of isotactic polypropylene matrix”. *Polymer*, **49**, 330–338;
- [77] Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M.F., Krawczak, P., Dupin, G., Claes, M. (2009). „Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene: Assessment of rheological and mechanical properties”. *Composites Science and Technology*, **69**, 1756–1763;
- [78] Thiebaud, F., Gelin, J.C. (2010). „Characterization of rheological behaviors of polypropylene/carbon nanotubes composites and modeling their flow in a twin-screw mixer”. *Composites Science and Technology*, **70**, 647–656;
- [79] Huegun, A., Fernandez, M., Munoz, M.E., Santamaría, A. (2012). „Rheological properties and electrical conductivity of irradiated MWCNT/PP nanocomposites”. *Composites Science and Technology*, **72**, 1602–1607;
- [80] Steinmann, W., Vad, T., Weise, B., Wulfhorst, J., Seide, G., Gries, T., Heidelmann, M., Weirich, T. (2013). „Extrusion of CNT-modified polymers with low viscosity – influence of crystallization and CNT orientation on the electrical properties”. *Polymers & Polymer Composites*, **21**(8), 473–482;
- [81] Narimani, A., Hemmati, M. (2014). „Electrical and steady shear rheological behaviour of polypropylene composites reinforced with single-walled carbon nanotubes”. *Polymer & Polymer Composites*, **22**(6), 533–540;
- [82] Liang, J.Z., Chen, C.Y., Zou, S.Y., Tsui, C.P., Tang, C.Y., Zhang, S.D. (2015). „Melt flow behavior of polypropylene composites filled with multi-walled carbon nanotubes during extrusion”. *Polymer Testing*, **45**, 41–46;
- [83] Verma, P., Verma, M., Gupta, A., Chauhan, S.S., Malik, R.S., Choudhary, V. (2016). „Multi walled carbon nanotubes induced viscoelastic response of polypropylene copolymer nanocomposites: Effect of filler loading on rheological percolation”. *Polymer Testing*, **55**, 1–9;
- [84] Yetgin, S.H. (2019). „Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene”. *Journal of Materials Research and Technology*, **8**(5), 4725–4735;
- [85] Park, J.U., Cho, S., Cho, K.S., Ahn, K.H., Lee, S.J., Lee, S.J. (2005). „Effective in-situ preparation and characteristics of polystyrene-grafted carbon nanotube composites”. *Korea-Australia Rheology Journal*, **17**(2), 41–45;
- [86] Park, S.D., Han, D., Teng, D., Kwon, Y. (2008). „Rheological properties and dispersion of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) in polystyrene matrix”. *Current Applied Physics*, **8**, 482–485;
- [87] Gracia-Fernandez, C., Gomez-Barreiro, S., Lopez-Becero, J., Naya, S., Artiaga, R. (2014). „Characterization of MWCNT/TPU systems by large amplitude oscillation shear”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **115**, 1727–1731;
- [88] Hassanabadi, H.M., Wilhelm, M., Rodrigue, D. (2014). „A rheological criterion to determine the percolation threshold in polymer nano-composites”. *Rheologica Acta*, **53**, 869–882;
- [89] Zuidema, H., Peters, G.W.M., Meijer, H.E.H. (2001). „Influence of cooling rate on pVT-data of semi-crystalline polymers”. *Journal of Applied Polymer Science*, **82**(5), 1170–1186;
- [90] Osswald, T., Hernandez-Ortiz, J.P. (2006). „Polymer processing. Modeling and Simulation”. *Hanser Publishers, Munich*;
- [91] Oehmke, F., Wiegmann, T. (1992). „pVT Behavior of Polymers-Measurement Technique, Recent Results”. In *Theoretical and applied rheology*; Moldenaers, P., Keunings, R., Eds.; *Elsevier Science Publishers B.V.*, ISBN 9780444890078;
- [92] Wang, J., Hopmann, C., Schmitz, M., Hohlweck, T., Wipperfurth, J. (2019). „Modeling of pVT behavior of semi-crystalline polymer based on the two-domain Tait equation of state for injection molding”. *Materials & Design*, **183**, 108149;

- [93] Park, H.P., Cha, B.S., Park, S.B., Choi, J.H., Kim, D.H., Rhee, B.O., Lee, K.H. (2014). „A study on the void formation in residual wall thickness of fluid-assisted injection molding parts”. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2014**, 1–6;
- [94] Zoller, P. (1979). „Pressure-volume-temperature relationship of solid and molten polypropylene and poly(butene-1)”. *Journal of Applied Polymer Science*, **23**, 1057–1061;
- [95] Sato, Y., Yamasaki, Y., Takishima, S., Masuoka, H. (1997). „Precise measurement of the PVT of polypropylene and polycarbonate up to 330 °C and 200 MPa”. *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 141–150;
- [96] Schmidt, M., Maurer, F.H.J. (1998). „Pressure–volume–temperature properties and free volume parameters of PEO/PMMA blends”. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer physics*, **36**(6), 1061–1080;
- [97] Utracki, L.A. (2005). „Pressure–volume–temperature dependencies of polystyrenes”. *Polymer*, **46**, 11548–11556;
- [98] Utracki, L.A., Sedlacek, T. (2007). „Free volume dependence of polymer viscosity”. *Rheologica Acta*, **46**, 479–494;
- [99] Utracki, L.A. (2009). „Compressibility and thermal expansion coefficients of nanocomposites with amorphous and crystalline polymer matrix”. *European Polymer Journal*, **45**, 1891–1903;
- [100] Utracki, L.A. (2010). „PVT of amorphous and crystalline polymers and their nanocomposites”. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 411–421;
- [101] Greco, A., Maffezzoli, A., Gennaro, R., Rizzo, M. (2012). „Analysis of ageing of amorphous thermoplastic polymers by PVT analysis”. *AIP Conference Proceedings*, **1459**, 39–41;
- [102] Heidari, B.S., Davachi, S.M., Moghaddam, A.H., Seyfi, J., Hejazi, I., Sahraeian, R., Rashedi, H. (2018). „Optimization simulated injection molding process for ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposite hip liner using response surface methodology and simulation of mechanical behavior”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **81**, 95–105;
- [103] Ebadi-Dehaghani, H., Nazempour, M. (2012). „Thermal conductivity of nanoparticles filled polymers”. In *Smart nanoparticles technology*; Hashim, A.A., Ed.; *IntechOpen*, ISBN 9789535105008;
- [104] Toberer, E.S., Baranowski, L.L., Dames, C. (2012). „Advances in Thermal Conductivity”. *Annual Review of Materials Research*, **42**, 179–209;
- [105] Teaching course, „Chapter 16 – Determination of thermal conductivity”. *Institute of Chemical Technology*;
- [106] Zhao, D., Qian, X., Gu, X., Jajja, A.A., Yang, R. (2016). „Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials”. *Journal of Electronic Packaging*, **138**(4), EP-16-1067.
- [107] Kumanek, B., Janas, D. (2019). „Thermal conductivity of carbon nanotube networks: A review”. *J. Materi. Sci.*, **54**, 7397–7427;
- [108] Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Groth, K., Harris, R., Butler, K., Shields, J., Kharchenko, S., Douglas, J. (2004). „Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites”. *Polymer*, **45**, 4227–4239;
- [109] Haggemueller, R., Guthy, C., Lukes, J.R., Fischer, J.E., Winey, K.I. (2007). „Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Thermal and electrical conductivity”. *Macromolecules*, **40**, 2417–2421;
- [110] Kalakonda, P., Cabrera, Y., Judith, R., Georgiev, G.Y., Cebe, P., Iannacchione, G.S. (2015). „Studies of electrical and thermal conductivities of sheared multi-walled carbon nanotube with isotactic polypropylene polymer composites”. *Nanomaterials and Nanotechnology*, **5**, 2.
- [111] Mertens, J., Senthilvelan, S. (2018). „Mechanical and tribological properties of carbon nanotube reinforced polypropylene composites”. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, **232**(8), 669–680;
- [112] Ali, A.M., Ahmad, S.H., Tarawneh, M.A. (2016). „Effect of multi walled carbon nanotubes on thermal conductivity of polylactic acid nanocomposites”. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **20**(5), 1084–1089;
- [113] Nanocyl Technical Data Sheet: NC7000™, Edited 12th July 2016;
- [114] Nanocyl Technical Data Sheet: Plasticyl™ LDPE2001, Edited 26th January 2016;
- [115] Nanocyl Technical Data Sheet: Plasticyl™ HDPE1501, Edited 8th November 2016;
- [116] Nanocyl Technical Data Sheet: Plasticyl™ EVA2001, Edited 26th January 2016;
- [117] Nanocyl Technical Data Sheet: Plasticyl™ PP2001, Edited 8th November 2016;
- [118] Nanocyl Technical Data Sheet: Plasticyl™ TPU1001, Edited 8th November 2016;

- [119] Yusupov, K., Zakhidov, A., You, S., Stumpf, S., Martinez, P.M., Ishteev, A., Vomiero, A., Khovaylo, V., Schubert, U. (2018). „Influence of oriented CNT forest on thermoelectric properties of polymer-based materials”. *Journal of Alloys and Compounds*, **741**, 392–397;
- [120] Prusty R.K., Rathore, D.K., Ray, B.C. (2017). „CNT/polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments”. *Advances in Colloid and Interface Science*, **240**, 77–106;
- [121] Punetha V.D., Rana, S., Yoo, H.J., Chaurasia, A., McLeskey Jr., J.T., Ramasamy, M.S., Sahoo, N.G., Cho, J.W. (2017). „Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene”. *Progress in Polymer Science*, **67**, 1–47;
- [122] Wang, S. (2009). „Optimum degree of functionalization for carbon nanotubes”. *Current Applied Physics*, **9**, 1146–1150;
- [123] Sastri, V.R. (2014). „Commodity thermoplastics: Polyvinyl chloride, polyolefins, and polystyrene”. In *Plastics in medical devices*, 2<sup>nd</sup> edition; Sastri, V.R. Ed.; *William Andrew Publishing*, ISBN 9781455732012;
- [124] Sadiku, E.R., Reddy, A.B., Gnanasekarana, D., Oboirien, B., Aderibigbe, B.A., Varaprasad, K., Goddeti, S.M.R. (2016). „Chapter 12 – Nanostructured polymer blends for gas/vapor barrier and dielectric applications”. In *Design and applications of nanostructured polymer blends and nanocomposite systems*; Thomas, S., Shanks, R., Chandrasekharakurup, S., Eds.; *Elsevier*, ISBN 9780323394086;
- [125] Cooper, T.A. (2013). „Developments in plastic materials and recycling systems for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods”. In *Trends in packaging of food, beverages and other fast-moving consumer goods (FMCG)*; Farmer, N. Ed.; *Woodhead Publishing*, ISBN 9780857095039;
- [126] Li, D., Zhou, L., Wang, X., He, L., Yang, X. (2019). „Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property”. *Materials (Basel)*, **12**, 1746;
- [127] Fellows, P.J. (2017). „Food processing technology. Principles and practice”, 4<sup>th</sup> edition. *Woodhead Publishing*, ISBN 9780081019078;
- [128] Paszkiewicz, S., Szymczyk, A., Zubkiewicz, A., Subocz, J., Stanik, R., Szczepaniak, J. (2020). „Enhanced functional properties of low-density polyethylene nanocomposites containing hybrid fillers of multi-walled carbon nanotubes and nano carbon black”. *Polymers*, **12**, 1356;
- [129] ExxonMobil™ LDPE LD 655 Product Data Sheet;
- [130] Bormed™ HE9621-PH Product Data Sheet;
- [131] Emblem, A. (2012). „Plastics properties for packaging materials”. In *Packaging technology. Fundamentals, materials and processes*; Emblem, A., Emblem, H., Eds.; *Woodhead Publishing*, ISBN 9781845696658;
- [132] Izdebska, J. (2016). „Corona treatment”. In *Printing on polymers. Fundamentals and applications*; Izdebska, J., Thomas, S., Eds.; *Elsevier*, ISBN 9780323374682;
- [133] McKeen, L.W. (2017). „Polyolefins, polyvinyls, and acrylics”. In *Permeability properties of plastics and elastomers*; McKeen, L.W., Ed.; *Elsevier*, ISBN 9780323508599;
- [134] Paul C.W. (2002). „Chapter 15 - Hot melt adhesives”. In *Adhesion science and engineering, Volume 2: Surfaces, chemistry and applications*; Dillard, D.A., Pocius, A.V., Chaudhury, M., Eds.; *Elsevier*, ISBN 9780444511409;
- [135] EVATANE® 20-20 Product Data Sheet;
- [136] Moplen HP400R Product Data Sheet;
- [137] Yue, M., Chian, K. S. (1996). „Chapter 29 - Properties and applications of thermoplastic polyurethane blends”. In *Advances in engineering fluid mechanics: Multiphase reactor and polymerization system hydrodynamics*; Cheremisinoff, N.P., Ed.; *Elsevier*, ISBN 9780884154976;
- [138] Khalifa, M., Anandhan, S., Wuzella, G., Lammer, H., Mahendran, A.R. (2020). „Thermoplastic polyurethane composites reinforced with renewable and sustainable fillers – a review”. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **59**, 1751–1769;
- [139] Estane® 54610 Product Data Sheet;
- [140] Hatakeyama, T., Quinn, F.X. (1999). „Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science”, *New York John Wiley & Sons, Ltd., U.K.*;
- [141] DSC 200 F3 Maia Operating manual, Netzsch;
- [142] Mohammed, N.A. (2014). „Rheology, processing and properties of polymer nanocomposites based on POSS and Boehmite. A thesis”, *Technical University of Berlin*;
- [143] Barton, J.M. (2004). „The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resins curing reactions”. *Epoxy Resins and Composites*, **72**, 111–154;

- [144] Russo, P., Acierno, D., Marletta, G., Destri G.L. (2013). „Tensile properties, thermal and morphological analysis of thermoplastic polyurethane films reinforced with multiwalled carbon nanotubes”. *European Polymer Journal*, **49**, 3155–3164;
- [145] Mariappan, B., Rajappa, V., Jaisankar, S.N. (2014). „Morphology and electrical conductivity of compatilized thermoplastic polyurethane/single-walled carbon nanotube composites”. *Procedia Engineering*, **93**, 59–65;
- [146] Jaruga, T. Bociaga, E. (2008). „Crystallinity of parts from multicavity injection mould”. *Archives of Materials Science and Engineering*, **30**, 53–56;
- [147] Abu-Zahra, N.H., Seth, A. (2002). „In-process density control of extruded foam PVC using wavelet packet analysis of ultrasound waves”. *Mechatronics*, **12**, 1083–1095;
- [148] Operating instructions for the Density Kit, Mettler Toledo, Switzerland;
- [149] Operating manual for the Thermal Conductivity Measurement, Gottfert;
- [150] Stanciu, N.V., Stan, F., Fetecău, C. (2020). „Experimental investigation of the melt shear viscosity, specific volume and thermal conductivity of low-density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites using capillary flow”. *Polymers*, **12**(6), 1230;
- [151] Rojas A., Torres, A., Anazco, A., Villegas, C., Galotto, M.J., Guarda, A., Romero, J. (2018). „Effect of pressure and time on scCO<sub>2</sub>-assisted incorporation of thymol into LDPE-based nanocomposites for active food packaging”. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **26**, 434–444;
- [152] Chen, W., Chu, J., Wu, G., Zhang, Y., Yang, M. (2019). „Rheology control of HDPE/PP binary system forming a multilayer structure: Effects of MWD and shear rate”. *Polymer Testing*, **73**, 60–71;
- [153] Bao, S.P., Tjong, S.C. (2008). „Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature”. *Materials Science and Engineering: A*, **485**, 508–516;
- [154] Soitong, T., Pumchusak, J. (2011). „The relationship of crystallization behavior, mechanical properties, and morphology of polypropylene nanocomposite fibers”. *Journal of Material Science*, **46**, 1697–1704.
- [155] Stanciu, N.V., Stan, F., Sandu, I.L., Fetecău, C., Țurcanu, A.M. (2021). „Thermal, rheological, mechanical, and electrical properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites”. *Polymers*, **13**, 187;
- [156] Seo, M.K., Lee, J.-R., Park, S.-J. (2005). „Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes”. *Materials Science and Engineering: A*, **404**, 79–84.
- [157] Aalaie, J., Rahmatpour, A., Maghami, S. (2007). „Preparation and characterization of linear low density polyethylene-carbon nanotube nanocomposites”. *Journal of Macromolecular Science*, **46**, 877–889;
- [158] Liu, T.X., Huang, S. (2010). „Morphology and thermal behavior of polymer/carbon nanotube composites”. In *Physical properties and applications of polymer nanocomposites*; Tjong, S.C., Mai, Y.W., Eds.; Woodhead Publishing, ISBN 9781845696726;
- [159] Bikiaris, D. (2010). „Microstructure and properties of polypropylene/ carbon nanotube nanocomposites”. *Materials*, **3**, 2884–2946;
- [160] Singh, B.P., Prabha; Saini, P., Gupta, T., Garg, P., Kumar, G., Pande, I., Pande, S., Seth, R.K., Dhawan, S.K., Mathur, R.B. (2011). „Designing of multiwalled carbon nanotubes reinforced low density polyethylene nanocomposites for suppression of electromagnetic radiation”. *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 7065–7074;
- [161] Avalos-Belmontes, F., Ramos-deValle, L.F., Ramirez-Vargas, E., Sanchez-Valdes, S., Mendez-Nonel, J., Zitzumbo-Guzman, R. (2012). „Nucleating effect of carbon nanoparticles and their influence on the thermal and chemical stability of polypropylene”. *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 406214;
- [162] Sinha Ray, S. (2013). „Crystallization behavior, kinetics and morphology of environmentally friendly polymer nanocomposites using biodegradable polymer matrices and clay/carbon nanotube (CNT) reinforcements”. In *Environmentally friendly polymer nanocomposites*; Sinha Ray, S., Ed.; Woodhead Publishing, ISBN 9780857097774;
- [163] Gumede, T.P., Luyt, A.S., Perez-Camargo, R.A., Tercjak, A., Muller, A.J. (2018). „Morphology, nucleation, and isothermal crystallization kinetics of poly(butylenes succinate) mixed with a polycarbonate/MWCNT masterbatch”. *Polymers*, **10**, 424;
- [164] Riley, A. (2012). „Basics of polymer chemistry for packaging materials”. In *Packaging technology. Fundamentals, materials and processes*; Emblem, A., Emblem, H., Eds.; Woodhead Publishing, ISBN 9781845696658;
- [165] Swallowe, G.M. (1999). „Crystallinity”. In *Mechanical properties and testing of polymers. Polymer science and technology series*; Swallowe, G.M., Ed.; Springer, ISBN 9789048140244;

- [166] Gleadall, A. (2015). „Mechanical properties of biodegradable polymers for medical applications”. In *Modelling degradation of bioresorbable polymeric medical devices*; Pan, J., Ed.; Elsevier, ISBN 9781782420163;
- [167] Cheng, S.Z.D., Jin, S. (2002). „Chapter 5 - Crystalization and melting of metastable crystalline polymers”. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, Volume 3: Application to polymers and plastics; Cheng, S.Z.D., Ed.; Elsevier, ISBN 9780444512864;
- [168] Assouline, E., Lustiger, A., Harber, A.H., Cooper, C.A., Klein, E., Wachtel, E., Wagner, H.D. (2003). „Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites”. *Journal of Polymer Science B*, **41**, 520–527;
- [169] Ganß, M., Staphathy, B.K., Thunga, M., Weidisch, R., Potschke, P., Jehnichen, D. (2008). „Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites”. *Acta Materialia*, **56**, 2247–2261;
- [170] Stan, F., Sandu, I.L., Fetecău, C. (2014). „Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites”. *Composites Part B*, **59**, 109–122;
- [171] Coppola, B., Maio, L.D., Incarnato, L., Tulliani, J.M. (2020). „Preparation and characterization of polypropylene/carbon nanotubes (PP/CNTs) nanocomposites as potential strain gauges for structural health monitoring”. *Nanomaterials*, **10**, 814;
- [172] Zhou, Z., Wang, S., Zhang, Y., Zhang, Y.X. (2006). „Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes”. *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 4823–4830;
- [173] Yang, B.X., Shi, J.H., Pramoda, K.P., Goh, S.H. (2008). „Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes”. *Composites Science and Technology*, **68**, 2490–2497;
- [174] Kim, J.Y., Han, S.I., Kim, D.K., Kim, S.H. (2009). „Mechanical reinforcement and crystallization behavior of poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites induced by modified carbon nanotube”. *Composites Part A*, **40**, 45–53;
- [175] Stan, F., Stanciu, N.V., Fetecău, C., Sandu, I.L. (2018). „Characterization of welding attributes in friction spot stir welding of high-density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites”. Proceedings of the 2018 Manufacturing Science and Engineering Conference MSEC2018, MSEC2018-6317, pp. V002T04A006, 10 pages;
- [176] Sinha Ray, S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., Ueda, K. (2002). „New polylactide-layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties”. *Macromolecules*, **35**, 3104–3110;
- [177] Grady, B.P., Pompeo, F., Shambaugh, R.L., Resasco, D.E. (2002). „Nucleation of polypropylene crystallization by single-wall carbon nanotubes”. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 5852–5858;
- [178] Li, S.N., Li, Z.M., Yang M.B., Hu, Z.Q., Xu, X.B., Huang, R. (2004). „Carbon nanotubes induced nonisothermal crystallization of ethylene–vinyl acetate copolymer”. *Materials Letters*, **58**, 3967–3970;
- [179] Kodjie, S.L., Li, L., Li, B., Cai, W., Li, C.Y., Keating, M. (2006). „Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite”. *Journal of Macromolecular Science B*, **45**, 231–245;
- [180] Micusik, M., Omastova, M., Pionteck, J., Pandis, C., Logakis, E., Pissis, P. (2011). „Influence of surface treatment of multiwall carbon nanotubes on the properties of polypropylene/carbon nanotubes nanocomposites”. *Polymers for Advanced Technologies*, **22**, 38–47;
- [181] Program documentation: WinRheo II, Gottfert, Germany;
- [182] Dawson, P.C. (1999). „Flow properties of molten polymers”. In *Mechanical properties and testing of polymers. Polymer science and technology series*; Swallowe, G.M., Ed.; Springer, ISBN 9789048140244;
- [183] Abbasi, S., Carreau, P.J., Derdouri, A., Moan, M. (2009). „Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate”. *Rheological Acta*, **48**, 943–959;
- [184] Stan, F., Stanciu, N.V., Fetecău, C. (2017). „Melt rheological properties of ethylene-vinyl acetate/ multi-walled carbon nanotube composites”. *Composites Part B Engineering*, **110**, 20–31;
- [185] Song, Y.S. (2006). „Rheological characterization of carbon nanotubes/poly (ethylene oxide) composites”. *Rheological Acta*, **46**, 231–238;
- [186] Hamad, K., Kaseem, M., Deri, F. (2011). „Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend”. *Journal of Materials Science*, **46**, 3013–3019;
- [187] Ariff, Z.M., Ariffin, A., Jikan, S.S., Rahim, N.A.A. (2012). „Rheological behaviour of polypropylene through extrusion and capillary rheometry”. In *Polypropylene*; Dogan, F., Ed.; InTech, ISBN: 978-953-51-0636-4;

- [188] Park, H.E., Lim, S.T., Laun, H.M., Dealy, J.M. (2008). „Measurement of pressure coefficient of melt viscosity: Drag flow versus capillary flow”. *Rheological Acta*, **47**, 1023–1038;
- [189] Moldenaers, P., Vermant, J., Mewis, J. (1996). „Origin of nonlinearities in the Bagley plots of thermotropic copolyesters”. *Journal of Rheology*, **40**(2), 203–219;
- [190] Fischer, J.M. (2013). „Handbook of molded part shrinkage and warpage”, 2<sup>nd</sup> ed.; Elsevier Inc., ISBN 9781455725977;
- [191] Marconnet, A.M., Yamamoto, N., Panzer, M.A., Wardle, B.L., Goodson, K.E. (2011). „Thermal conduction in aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites in high packing density”. *ACS Nano*, **5**, 4818–4825;
- [192] Huang, C., Qian, X., Yang, R. (2018). „Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites”. *Materials Science & Engineering R: Reports*, **132**, 1–22;
- [193] Zhou, T.Y., Tsui, G.C.P., Liang, J.Z., Zou, S.Y., Tang, C.Y., Miskovic-Stankovic, V. (2016). „Thermal properties and thermal stability of PP/MWCNT composites”. *Composites Part B*, **90**, 107–114;
- [194] Berber, S., Kwon, Y.K., Tomanek, D. (2000). „Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes”. *Physical Review Letters*, **84**, 4613–4616;
- [195] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P.L. (2001). „Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes”. *Physical Review Letters*, **87**, 215502;
- [196] Hida, S., Hori, T., Shiga, T., Elliott, J., Shiomi, J. (2013). „Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **67**, 1024–1029;
- [197] Zhang, S., Minus, M.L., Zhu, L., Wong, C.-P., Kumar, S. (2008). „Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes”. *Polymer*, **49**, 1356–1364;
- [198] Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D. (1955). „The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids”. *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 3701–3707;
- [199] Eyring, H. (1936). „Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates”. *The Journal of Chemical Physics*, **4**, 283–291;
- [200] Raha, S., Sharma, H., Senthilmurugan, M., Bandyopadhyay, S., Mukhopadhyay, P. (2019). „Determination of the pressure dependence of polymer melt viscosity using a combination of oscillatory and capillary rheometer”. *Polymer Engineering & Science*, **60**, 517–523;
- [201] Kirchberg, S. (2013). „Simulation and injection molding of ring-shaped polymer bonded nickel braze metal composite preforms based on rheological and thermal analyses”. *Open Journal of Composite Materials*, **3**, 24–29;
- [202] Tcharkhtchi, A., Nony, F., Khelladi, S., Fitoussi, J., Farzaneh, S. (2015). „Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties”. In *Advances in composites manufacturing and process design*; Boisse, P., Ed.; Elsevier, ISBN 9781782423072;
- [203] Ratna, D. (2012). „Thermal properties of thermosets”. In *Thermosets*; Guo, Q., Ed.; Woodhead Publishing, ISBN 9780857090867;
- [204] Zhao, P., Yang, W., Wang, X., Li, J., Yan, B., Fu, J. (2019). „A novel method for predicting degrees of crystallinity in injection molding during packing stage”. *Journal of Engineering manufacture*, **233**, 204–214;
- [205] Zheng, R., Tanner, R.I., Fan, X.J. (2011). „Injection molding. Integration of theory and modeling methods”. *Springer Verlag GmbH*, ISBN 9783642212635;
- [206] Mekhilef, N. (2001). „Viscoelastic and pressure–volume–temperature properties of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride)–hexafluoropropylene copolymers”. *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 230–241;
- [207] Lucyshyn, T., Knapp, G.; Kipperer, M.; Holzer, C. (2012). „Determination of the transition temperature at different cooling rates and its influence on prediction of shrinkage and warpage in injection molding simulation”. *Journal of Applied Polymer Science*, **123**(2), 1162–1168;
- [208] Tao, R., Simon, S.L. (2015). „Pressure-volume-temperature and glass transition behavior of silica-polystyrene nanocomposites”. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **53**(16), 1131–1138;
- [209] Fetecău, C. (2007). „Injectarea materialelor plastice”, 2<sup>nd</sup> ed.; Editura Didactică și Pedagogică R.A., ISBN 9789733019718;
- [210] Stan, F., Stanciu, N.V., Constantinescu, A.M., Fetecău, C. (2021). „3D printing of flexible and stretchable parts using multiwall carbon nanotube/polyester-based thermoplastic polyurethane”. *Journal of Manufacturing Science and Engineering Transactions of ASME*, **143**, 051002-1-9;

- [211] Stanciu, N.V., Roșculeț, T.R., Fetecău C., Țapu C. (2020). „Forensic facial reconstruction using 3D printing”. *Materiale Plastice*, **57**(4), 248–257;
- [212] Stanciu, N.V., Stan, F., Sandu, I.L., Susac, F., Fetecău, C., Roșculeț, T.R. (2019). „Mechanical, electrical and rheological behavior of ethylene-vinyl acetate/multi-walled carbon nanotube composites”. *Polymers*, **11**, 1300;
- [213] Stan, F., Stanciu, N.V., Fetecău, C., Sandu, I.L. (2019). „Mechanical recycling of low-density polyethylene/carbon nanotube composites and its effect on material properties”. *Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the ASME*, **141**, 091004-1-7;
- [214] Stanciu, N.V., Stan, F., Fetecău, C. (2018). „Melt shear rheology and pVT behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites”. *Materiale Plastice*, **55**, 482–487;
- [215] Stan, F., Stanciu, N.V., Fetecău, C. (2019). „On the 3D printability of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites”. Proceedings of the 2019 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2019), Penn State Erie, The Behrend College, Erie, PA, USA, 10-14 June 2019, Paper No. MSEC2019-2776;
- [216] Stanciu, N.V., Stan, F., Fetecău, C., Susac, F. (2019). „On the feasibility of printing 3D composite objects based on polypropylene/multi-walled carbon nanotubes”. *MATEC Web of Conference*, **290**, 03017;
- [217] Fetecău, C., Stan, F., Timotin, P., Stanciu, N.V., Roșculeț, R.T. (2018). „Mechanical behavior of LDPE/MWCNT composites after fatigue and cryogenic treatment”. Proceedings of the 2018 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2018), Collage Station, TX, USA, 18-22 June 2018, Paper No. MSEC2018-6532, V002T04A014;
- [218] Stan, F., Fetecău, C., Stanciu, N.V., Roșculeț, T.R., Sandu, I.L. (2017). „Investigation of structure-property relationships in thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites”. ASME 2017 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2017), Vol. 2: Additive Manufacturing; Materials, Los Angeles, California, USA, 4-8 June 2017, Paper No. MSEC2017-2760, pp. V002T03A016;
- [219] Fetecău, C., Stan, F., Cristea, N.V., Sandu, I.L. (2016). „An analysis of interfacial adhesion between TPU/MWCNT composites and ABS by over injection molding”. ASME 2016 Manufacturing Science and Engineering Conference (MSEC2016) & 44rd North American Manufacturing Research Conference (NAMRC44) of SME, Virginia Tech University, USA, 27 June – 1 July 2016, Paper No. MSEC2016-8571, V001T02A050.