

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

Amestecuri polimerice.

O analiză a proprietăților mecanice

Doctorand,

ing. Marian-Sebastian DRĂGHICI

Conducător științific,

prof. univ. dr. Adrian CÎRCIUMARU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr. 70

GALAȚI

2023

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT
Amestecuri polimerice.
O analiză a proprietăților mecanice

Doctorand

ing. Marian-Sebastian DRĂGHICI

Președinte

Prof. univ.dr.ing. Mihaela BUCIUMEANU

Conducător științific,

Prof. univ.dr.fiz. Adrian CÎRCIUMARU

Referenți științifici

Prof. univ.dr.ing. Gheorghe-Gabriel JIGA

Prof. univ.dr.ing. Sorin CĂNĂNĂU

Prof. univ.dr.ing. Lorena DELEANU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr. 70

GALAȚI

2023

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria E 3: **Marketing**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**
- Seria SJ: **Drept**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOMEDICALE

- Seria M: **Medicină**
- Seria F: **Farmacie**

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI



DECIZIA

nr. 2705/29082023

Conform Hotărârii de Guvern nr. 681/29.06.2011 privind aprobarea Codului studiilor universitare de doctorat, cu toate modificările și completările ulterioare;

conform Regulamentului instituțional privind organizarea și funcționarea studiilor universitare de doctorat în școlile doctorale din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, aprobat prin Hotărârea Senatului Universitar nr. 118/24.03.2022 (Anexa 2);

conform Metodologiei privind susținerea publică a tezei de doctorat la IOSUD – Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, aprobată prin Hotărârea Senatului nr. 140/29.09.2020 (Anexa 3);

având în vedere referatul conducătorului științific Prof. univ. dr. ing. Adrian CÎRCIUMARU cu numărul C9216/28.08.2023, privind propunerea comisiei de susținere publică a tezei de doctorat;

conform aprobării Consiliului pentru studiile universitare de doctorat în data de 29.08.2023;

în baza Ordinului Ministrului Educației și Cercetării nr. 3041/15.01.2020 privind numirea rectorului;

Rectorul universității decide:

Art. 1. Se numește comisia pentru evaluarea și susținerea publică a tezei de doctorat de către doctorand/a/ul **ing. DRĂGHICI A. MARIAN-SEBASTIAN**, domeniul **Inginerie mecanică**, în următoarea componență:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof. univ. dr. ing. Mihaela BUCIUMEANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof. univ. dr. ing. Adrian CÎRCIUMARU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof. univ. dr. ing. Gheorghe-Gabriel JIGA
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 4. Referent oficial | Prof. univ. dr. ing. Sorin CĂNĂNĂU
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 5. Referent oficial | Prof. univ. dr. ing. Lorena DELEANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

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

RECTOR,

Prof. dr. ing. Puiu-Lucian GEORGESCU

Cuprins

	pag.
Cuprins	7
Lista figurilor	8
Lista tabelelor	10
Introducere	11
Capitolul 1 – Amestecuri polimerice - studii	15
Capitolul 2 – Obiectivele cercetării	19
Capitolul 3 – Materiale	21
3.1. Polimeri utilizați	21
3.2. Materiale formate și tehnica de formare	22
3.3. Concluzii	22
Capitolul 4 – Analiza tribologică a materialelor	23
4.1. Analiza tribologică a materialelor S1	23
4.2. Analiza tribologică a materialelor S1 – concluzii	26
4.3. Analiza tribologică a materialelor S2	26
4.4. Analiza tribologică a materialelor S2 – concluzii	30
4.5. Analiza tribologică a materialelor S3	30
4.6. Analiza tribologică a materialelor S3 – concluzii	33
4.7. Teste tribologice. Analiza comparativă – S1, S2, S3	33
4.8. Teste tribologice – concluzii	34
Capitolul 5 – Analiza mecanică a materialelor	35
5.1. Analiza mecanică a materialelor S1	35
5.1.1. Teste de tracțiune	35
5.1.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale – S1	38
5.1.3. Teste de încovoiere în trei puncte	38
5.1.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale – S1	41
5.1.5. Teste mecanice – concluzii parțiale – S1	42
5.2. Analiza mecanică a materialelor S2	42
5.2.1. Teste de tracțiune	42
5.2.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale – S2	45
5.2.3. Teste de încovoiere în trei puncte	46
5.2.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale – S2	48
5.2.5. Teste mecanice – concluzii parțiale – S2	49
5.3. Analiza mecanică a materialelor S3	49
5.3.1. Teste de tracțiune	52
5.3.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale – S3	52
5.3.3. Teste de încovoiere în trei puncte	52
5.3.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale – S3	55
5.3.5. Teste mecanice – concluzii parțiale – S3	55
5.4. Analiza inter-clase a proprietăților mecanice ale amestecurilor RVEEN/Sx	55
5.5. Analiza mecanică a materialelor - Concluzii	58
Capitolul 6 – Concluzii și viitoare direcții de cercetare	61
Bibliografie	63

Lista figurilor

	pag.
Fig. 3. Epruvete testate tribologic	23
Fig. 4. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S1 pe disc de alamă	23
Fig. 5. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S1 pe disc de aluminiu	24
Fig. 6. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S1 pe disc de oțel	24
Fig. 7. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S1 05/R și RE/R	25
Fig. 8. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S1 10/R și RE/R	26
Fig. 12. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S2 pe disc de alamă	27
Fig. 13. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S2 pe disc de aluminiu	27
Fig. 14. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S2 pe disc de oțel	28
Fig. 15. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S2 10/R și RE/R	29
Fig. 16. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S2 15/R și RE/R	30
Fig. 20. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 pe disc de alamă	30
Fig. 21. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 pe disc de aluminiu	31
Fig. 22. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 pe disc de oțel	31
Fig. 23. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 05/R și S3 10/R	32
Fig. 24. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 25/R și S3 30/R	33
Fig. 28. Curbele σ/ε ale materialului S1 05 – tracțiune	35
Fig. 29. Curbele σ/ε ale materialului S1 10 – tracțiune	36
Fig. 30. Curbele σ/ε ale materialului S1 15 – tracțiune	36
Fig. 31. Curbele σ/ε ale materialului S1 20 – tracțiune	37
Fig. 32. Curbele σ/ε ale materialului S1 25 – tracțiune	37
Fig. 33. Curbele σ/ε ale materialului S1 30 - tracțiune	38
Fig. 35. Curbele σ/ε ale materialului S1 05 – încovoiere în trei puncte	39
Fig. 36. Curbele σ/ε ale materialului S1 10 – încovoiere în trei puncte	39
Fig. 37. Curbele σ/ε ale materialului S1 15 – încovoiere în trei puncte	40
Fig. 38. Curbele σ/ε ale materialului S1 20 – încovoiere în trei puncte	40
Fig. 39. Curbele σ/ε ale materialului S1 25 – încovoiere în trei puncte	41
Fig. 41. Valorile parametrilor caracteristici ai materialelor S1 – încovoiere în trei puncte	41
Fig. 42. Curbele σ/ε ale materialului S2 05 – tracțiune	43
Fig. 43. Curbele σ/ε ale materialului S2 10 – tracțiune	43
Fig. 44. Curbele σ/ε ale materialului S2 15 – tracțiune	44
Fig. 45. Curbele σ/ε ale materialului S2 20 – tracțiune	44
Fig. 46. Curbele σ/ε ale materialului S2 25 – tracțiune	45
Fig. 47. Curbele σ/ε ale materialului S2 30 – tracțiune	45
Fig. 49. Curbele σ/ε ale materialului S2 05 – încovoiere în trei puncte	46
Fig. 50. Curbele σ/ε ale materialului S2 10 – încovoiere în trei puncte	46
Fig. 51. Curbele σ/ε ale materialului S2 15 – încovoiere în trei puncte	47
Fig. 52. Curbele σ/ε ale materialului S2 20 – încovoiere în trei puncte	47
Fig. 53. Curbele σ/ε ale materialului S2 25 – încovoiere în trei puncte	48
Fig. 54. Curbele σ/ε ale materialului S2 30 – încovoiere în trei puncte	48
Fig. 55. Curbele σ/ε ale materialului S3 05 – tracțiune	49
Fig. 56. Curbele σ/ε ale materialului S3 10 – tracțiune	49

Fig. 57. Curbele σ/ε ale materialului S3 15 – tracțiune	50
Fig. 58. Curbele σ/ε ale materialului S3 20 – tracțiune	50
Fig. 59. Curbele σ/ε ale materialului S3 25 – tracțiune	51
Fig. 60. Curbele σ/ε ale materialului S3 30 – tracțiune	51
Fig. 61. Valorile parametrilor caracteristici ai materialelor S3 – tracțiune	52
Fig. 63. Curbele σ/ε ale materialului S3 10 – încovoiere în trei puncte	52
Fig. 64. Curbele σ/ε ale materialului S3 15 – încovoiere în trei puncte	53
Fig. 65. Curbele σ/ε ale materialului S3 20 – încovoiere în trei puncte	53
Fig. 66. Curbele σ/ε ale materialului S3 25 – încovoiere în trei puncte	54
Fig. 67. Curbele σ/ε ale materialului S3 30 – încovoiere în trei puncte	54
Fig. 68. Valorile parametrilor caracteristici ai materialelor S3 – încovoiere în trei puncte	55
Fig. 70. Analiză intermaterial 10% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE	55
Fig. 71. Analiză intermaterial 15% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE	56
Fig. 72. Analiză intermaterial 20% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE	56
Fig. 73. Analiză intermaterial 25% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE	57
Fig. 74. Analiză intermaterial 30% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE	57

	Lista tabelelor
	pag.
Tabelul 1. Analiza de scor pentru stabilirea materialelor cu cel mai bun și cel mai slab comportament – S1	25
Tabelul 2. Analiza de scor pentru stabilirea materialelor cu cel mai bun și cel mai slab comportament – S2	28
Tabelul 3. Analiza de scor pentru stabilirea materialelor cu cel mai bun și cel mai slab comportament – S3	31
Tabelul 4. Analiza de scor pentru stabilirea calității materialelor analizate tribologic	33
Tabelul 5. Analiza de scor pentru materialele S1 - tracțiune	38
Tabelul 6. Analiza de scor pentru materialele S1 – încovoiere în trei puncte	42
Tabelul 7. Analiza de scor pentru materialele S1 (parametri mecanici)	42
Tabelul 8. Analiza de scor pentru materialele S2 – tracțiune	45
Tabelul 9. Analiza de scor pentru materialele S2 – încovoiere în trei puncte	48
Tabelul 10. Analiza de scor pentru materialele S2 (parametri mecanici)	49
Tabelul 11. Analiza de scor pentru materialele S3 – tracțiune	52
Tabelul 12. Analiza de scor pentru materialele S3 – încovoiere în trei puncte	55
Tabelul 13. Analiza de scor pentru materialele S3 (parametri mecanici)	55
Tabelul 14. Analiza de scor intermaterial – teste mecanice	58

Introducere

Materialele compozite nu mai reprezintă o noutate în lumea actuală ele fiind utilizate pe scară largă în foarte multe industrii datorită faptului că reușesc să cumuleze simultan proprietăți mecanice și calități economice (cadență de formare, costuri materiale, costuri de producție). În plus, ceea ce le face foarte atractive – mai ales din punctul de vedere al cercetării – este faptul că proprietățile acestor materiale sau ale structurilor realizate din astfel de materiale sunt proiectabile în sensul că se pot alege combinații de faze, adăugate într-o anumită ordine, care să conducă la alte proprietăți. Când ne referim la proprietăți, ne referim la modul în care materialele sau structurile răspund la modificarea unor condiții exterioare.

Această posibilitate – cumva prezentă și la elaborarea aliajelor – oferă, în cazul compozitelor, o nouă și foarte atractivă abordare și anume aceea a materialelor multifuncționale, adică a materialelor ale căror proprietăți se modifică în funcție de combinații ale factorilor externi. La Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT), de-a lungul anilor, au fost inițiate foarte multe studii referitoare la posibilitățile de modificare ale proprietăților polimerilor (în special rășini epoxidice) astfel încât acestea să poată fi utilizate și pentru realizarea unor materiale compozite pentru care, altfel, aceștia nu erau recomandați.

În fapt, activitatea de cercetare derulată la CCDCOMT, așa cum am perceput-o eu ca doctorand, este extrem de complexă și, cumva, continuă în sensul că rezultatele obținute de alți colegi au fost și sunt în continuare, dezvoltate în cadrul altor studii. Nu este cazul ca eu să fac aprecieri ale celor care au lucrat aici dar este evident că studiile referitoare la modificarea proprietăților rășinilor epoxidice prin adăugarea unor agenți organici sau anorganici au evoluat adăugând noi aspecte la cunoașterea deja existentă. În egală măsură, studiile referitoare la amestecurile polimerice (rășini epoxidice cu alți polimeri) reprezintă o preocupare a echipei de cercetare de la CCDCOMT.

Tema de cercetare care face obiectul acestei prezentări continuă, în mod evident, tradiția cercetărilor de la CCDCOMT și mi-a stârnit curiozitatea datorită noutății în ceea ce privește abordarea problemei. Rășinile epoxidice sunt materiale rigide și, din acest motiv, nu sunt recomandate pentru aplicații supuse șocurilor. Pe de altă parte, siliconii sunt tot polimeri termorigizi care, în funcție de rețeta chimică, acoperă o plajă destul de mare de la materiale elastice la materiale rigide (nu la fel de rigide ca rășinile epoxidice). În acest context, oare cum s-ar comporta un amestec dintre o rășină epoxidică și un silicon? Care ar fi plaja raportului de amestec dintre cei doi polimeri astfel încât amestecul să păstreze ce este valoros de la amândoi? De aici, curiozitatea mea a jucat rolul principal, alături de sprijinul necondiționat acordat de membrii echipei de cercetare de la CCDCOMT și de ceilalți colegi doctoranzi.

Poate cea mai dificilă parte, cea de la început, a fost aceea de a identifica posibilitățile de amestec ale rășinii epoxidice cu cele trei variante de rășini siliconice pe care le-am avut la dispoziție și din păcate, acestea s-au dovedit nemiscibile (în toate combinațiile posibile rășină – bază – întăritor). Din fericire o colegă, tot doctorand, analiza un amestec dintre rășina epoxidică și o rășină vinilestică modificată epoxi-novolac și am decis să încerc amestecuri dintre rășinile siliconice și această rășină vinilestică. De această dată rezultatul a fost promițător. Astfel amestecurile de acest tip (silicon-rășină vinilestică) s-au dovedit a fi miscibile cu rășina epoxidică și, din acest moment, studiul a fost posibil.

Nu am făcut un studiu de chimie, ceea ce am făcut, cu sprijinul conducătorului de doctorat și al membrilor comisiei de îndrumare și cu ajutorul colegilor doctoranzi, a fost să încerc o caracterizare mecanică a materialelor obținute pentru a identifica eventualele aplicații. Pe baza rezultatelor parțiale pe care le-am obținut, un alt coleg doctorand a proiectat materiale compozite armate cu țesături cu rezistență la impact (rășinile epoxidice, fiind rigide, nu dau rezultate în astfel de aplicații).

Cum între aplicațiile rășinilor siliconice se regăsesc diverse elemente pentru atenuarea șocurilor (bucșe, de exemplu) a fost natural să-mi pun și problema caracterizării tribologice a materialelor obținute. Testele au fost efectuate la CCDCOMT și în acest caz am beneficiat de experiența colegilor mei și am realizat testele pe trei tipuri de discuri (oțel, alamă, aluminiu) conform unui protocol de analiză utilizat de colega mea Rodica Chihai (Pețu), căreia îi mulțumesc pentru răbdare, protocol construit pe structura celui definit de doamna Lulia Păduraru-Graur în timpul studiilor sale de doctorat.

Testele mecanice – tracțiune și încovoiere – au fost realizate la CCDCOMT utilizând protocoale de analiză dezvoltate de-a lungul anilor de domnul Vasile Bria, doamna Marina Bunea și doamna Rodica Pețu cărora trebuie să le mulțumesc pentru toate informațiile pe care mi le-au oferit și pentru atenția cu care mi-au explicat etapele testării și mai ales, modul de interpretare a datelor experimentale obținute.

Amestecurile polimerice nu sunt noi (la început au fost denumite chiar aliaje polimerice) și au încercat să rezolve anumite probleme de cost (la început) – de exemplu amestecuri polietilenă cu polipropilenă – mai apoi analiza proprietăților materialelor obținute a relevat faptul că există posibilitatea obținerii unor materiale cu caracteristici îmbunătățite. Încă o dată, nu este vorba de chimie, este vorba doar de amestec de substanțe care nu interacționează chimic. În ultimii zece ani însă, există o preocupare intensă în ceea ce privește vitrimerii – compuși termorigizi ce pot fi reciclați precum compușii termoplastici. În cazul acestor materiale chimia este cea care oferă răspunsuri. Vitrimerii se comportă, la valori relativ scăzute ale temperaturii (de obicei sub T_g) ca rășini (polimeri termorigizi) care au stabilitate chimică foarte bună, stabilitate dimensională foarte bună, proprietăți mecanice superioare polimerilor termorigizi. La temperaturi peste T_g , vitrimerii se comportă ca polimerii termoplastici (adică se topesc și pot fi reciclați). Această abordare rezolvă una dintre cele mai grave probleme ale polimerilor termorigizi – imposibilitatea neutralizării (valabilă atât în cazul rășinilor epoxidice, cât și în cazul rășinilor siliconice) la momentul încheierii ciclului de viață a structurii din care fac parte.

O investigație succintă a surselor bibliografice – la care am avut acces prin programele derulate la Universitatea *Dunărea de Jos* din Galați – arată un număr enorm de cercetări atunci când termenul cheie este *epoxy resin* – 163337 (din care 118946 din anul 2000 până în prezent) și aceasta este o dovadă a interesului de care se bucură acești polimeri în toate tipurile de aplicații industriale (deși ar trebui menționate și aplicațiile din domeniul militar). Marele dezavantaj al acestor polimeri este, după cum deja am precizat, imposibilitatea neutralizării deșeurilor, dublată de anumite cercetări medicale care au ajuns la concluzia că bisfenolul acționează ca agent disruptor hormonal în organism (din acest motiv au fost interzise, în industria alimentară, toate materialele de ambalare care conțineau bisfenol).

Rășinile epoxidice sunt, de departe, cei mai versatili polimeri utilizați la ora actuală pentru aplicații care încep de la acoperiri protective pentru repere metalice, până la acoperiri ale suprafețelor de lucru (stabilitatea chimică le recomandă), de la turnare la laminare și nu în ultimul rând, datorită aderenței lor extraordinare, la utilizarea ca adezivi industriali (metal pe metal). Toate aceste posibilități sunt cumva mai ușoare în balanță decât sănătatea umană sau sănătatea mediului înconjurător. Ar trebui, poate, să renunțăm la rășinile epoxidice în favoarea altor polimeri termorigizi. Dacă în cazul sănătății umane anumite condiții de lucru și utilizarea anumitor echipamente de protecție par a fi suficiente, în ceea ce privește protecția mediului au fost puse la punct unele metode (extrem de scumpe) pentru neutralizarea deșeurilor. Astfel că, până la rezolvarea acestei probleme, fie ne limităm la producerea unor repere care să aibă timp de viață foarte lung, fie le utilizăm în aplicații în care nu pot fi înlocuite (palele generatoarelor eoliene) dar care aduc profituri și beneficii economice importante.

Unele studii realizate la CCDCOMT au concluzionat că modificarea proprietăților rășinilor epoxidice prin adăugarea unor agenți organici sau anorganici sau prin utilizarea unor solvenți,

fac rășinile epoxidice mai ușor de neutralizat (prin creșterea absorbției de apă care scurtează timpul de ageing al polimerului) fără însă a afecta fundamental celelalte proprietăți. Interesant este și faptul că atunci când sunt utilizați anumiți solvenți materialele formate sunt materiale cu memoria formei, ceea ce reprezintă un avantaj când este vorba de repere cu timp lung de viață.

Rășinile siliconice au, și ele, aplicații diverse deoarece sunt, de asemenea, foarte stabile din punct de vedere chimic și rezistă la valori înalte ale temperaturii (după cum știu foarte bine gospodinele). Spre deosebire de rășinile epoxidice, rășinile siliconice prezintă rupere elasto-plastică și, pe cale de consecință, un amestec al celor două rășini ar putea conduce la obținerea unui material care să protejeze mai bine eventuale fibre utilizate pentru armare cu scopul obținerii unui compozit.

Prezentul studiu este unul experimental și a presupus teste inițiale multiple, o cercetare a bibliografiei (în ceea ce privește amestecurile polimerice, numite în trecut aliaje polimerice), stabilirea unei strategii de formare a materialelor, proiectarea testelor, interpretarea rezultatelor și, toate acestea, nu au oferit întotdeauna confirmări ale ipotezelor inițiale.

Capitolul 1

Amestecuri polimerice - studii

Rășinile epoxidice sunt cele mai utilizate pentru realizarea structurilor compozite și a acoperirilor protective știut fiind faptul că sunt substanțe cu o extraordinară rezistență chimică. Dincolo de modelele cunoscute pentru descrierea (sau predicția) proprietăților materialelor compozite, există, la ora actuală, mai ales datorită creșterii puterii de calcul, studii care se referă la modelarea proprietăților rășinilor epoxidice pornind de la nivel atomic, trecând prin dinamica moleculară și ajungând la nivel microscopic.

Yan Wang și colaboratorii săi [1], au dezvoltat o schemă de simulare la scară multiplă prin care au generat structura atomică a rășinilor epoxidice. Schema de simulare pe care au propus-o oferă o utilizare rezonabilă a avantajelor metodei DFT în tratarea sistemelor care implică ruperea și formarea legăturilor chimice. Această strategie de simulare la scară multiplă oferă o posibilă schemă de investigare pentru a studia un astfel de sistem de rășini epoxidice, care poate fi aplicată și pentru studiul altor materiale compozite similare cu structuri de rețea complexe.

Ruowen Tu și Henry Sodano [2] au fabricat nanocompozite pe bază de rășină vinilesterică de înaltă performanță prin scriere directă cu cerneală cu întărire duală UV-termică. Nanocompozitele VE tipărite și întărite dual au un modul Young de 3,7GPa și o rezistență la tracțiune de aproximativ 80MPa, care depășește cu aproximativ 10% VE curat turnat în mod convențional cu peroxid de metil etil cetonă (MEKP) cu aproximativ 10% și, de asemenea, nu se distinge de proprietățile de tracțiune de nanocompozite VE turnate cu aceeași compoziție. Rezistența la rupere a nanocompozitelor VE imprimare și întărite dual este, de asemenea, cu 16% mai mare decât VE pur turnat cu întărire MEKP.

În [3], autorii au sintetizat rășina epoxidică modificată cu aditiv organosilicon RSN-6018 prin reacția de condensare dintre intermediarul organosiliconului (RSN-6018) și rășina epoxidică (E-20). Rezultatele testării proprietăților mecanice au arătat că încorporarea organosiliconului RSN-6018 a îmbunătățit duritatea filmelor RE întărite. Rezultatele SEM au arătat că morfologia suprafeței fracturate de impact a fost puternic influențată de RSN-6018, care ar putea avea legătură cu variațiile proprietăților mecanice. Un anumit grad de separare a fazelor a fost găsit atunci când conținutul de RSN-6018 a fost de 44%, dar acest lucru nu a avut niciun efect asupra proprietăților mecanice ale RE întărit. Din rezultatele TGA s-a constatat că RE întărit a prezentat o stabilitate excelentă la degradare termică. Măsurătorile DSC au indicat că Tg-ul RE întărit a scăzut odată cu creșterea conținutului de RSN-6018.

Apriany Saludung și colaboratorii săi [4] au încorporat rășină epoxidică în matricea geopolimerului. Rezultatele lor experimentale au demonstrat că adăugarea rășinii epoxidice reduce rata de leșiere alcalină a geopolimerului întărit în mod natural după imersia acestuia în apă timp de 28 de zile, în timp ce la specișenele întărite prin tratament termic nu s-a observat nici o influență semnificativă a rășinii epoxidice asupra leșierii alcaline. Rezistența la compresiune a eșantionului întărit în mod natural a fost până la valoarea maximă pentru modificarea cu 1% rășină epoxidică. Compozitul geopolimer cu rășină epoxidică 1% prezintă cea mai mare rezistență la încovoiere în toate condițiile de întărire. Îmbunătățirea rezistențelor mecanice și a proprietăților de legare alcalină a geopolimerului întărit în mod natural prin adăugarea de rășină epoxidică poate duce la aplicarea extensivă a liantului geopolimer în industria construcțiilor.

În [5], cercetătorii au creat un beton permeabil de înaltă performanță cu rășini poliesterice și epoxidice. În urma testelor efectuate, aceștia au concluzionat că: prin creșterea conținutului de rășină se îmbunătățește rezistența la compresiune, la întindere și la încovoiere, în timp ce, o creștere a dimensiunii agregatului grosier și utilizarea rășinii epoxidice în loc de rășină poliesterică

scade rezistențele enumerate anterior. Absorbția de energie a HPPC crește odată cu creșterea conținutului de rășină de la 12% la 16%. Probele care conțineau agregate grosiere mici au avut o absorbție de energie puțin mai mare decât cele ale specișenelor cu agregate grosiere mari. O creștere a conținutului de rășină duce la o scădere ușoară a permeabilității, arătând o porozitate scăzută a HPPC, în timp ce, o creștere a dimensiunii agregatului grosier și utilizarea rășinii epoxidice crește permeabilitatea. În [6], autorii au realizat un studiu experimental privind comportarea mecanică a două rășini poliuretanică utilizate pentru aplicații geotehnice.

Elahe Adibzadeh și colaboratorii săi [7], au proiectat microcapsule cu strat dublu care conțin peroxid de benzoil și rășină ester vinilică și au dezvoltat un strat epoxidic cu auto-reparare. În acest scop, microcapsule pe bază de gelatină-gumă arabică/uree-formaldehidă (Gel-GA/PUF) cu două straturi, care conțin fie peroxid de benzoil (BPO), fie rășină vinilesterică (VER), au fost preparate separat, într-o abordare de sinteză în două etape. Rezultatele analizelor FTIR au confirmat formarea cu succes a unei structuri de înveliș cu două straturi, analiza termogravimetrică (TGA) a dezvăluit, de asemenea, o stabilitate termică acceptabilă a microcapsulelor preparate. După aceea, acoperiri pe bază de epoxi care conțin o concentrație 0, 2,5, 5, 10 și 20 % în masă dintr-o combinație a celor două tipuri de microcapsule au fost preparate și inscripționate folosind o lamă pentru scalp. Testul cu pulverizare cu sare și rezultatele EIS au confirmat un efect de reparare de lungă durată al probelor de acoperire încorporate în microcapsule. Proba care conține 20% în masă microcapsule nu a prezentat semne de coroziune după 50 de zile de expunere într-o cameră standard de testare cu pulverizare cu sare.

În [10], cercetătorii au caracterizat mecanismele de interdifuzie în timpul coaleșării rășinii poliester nesaturate la materiale termoplastice cu afinități termodinamice diferite. A fost examinat efectul temperaturii de procesare (cuprinsă între 4°C și 60°C) și s-a observat că o modificare a temperaturii procesului a influențat grosimea interfaței care a fost strâns legată de întărirea rășinii, cinetica de difuzie și starea fizică a materialelor termoplastice. A fost dezvoltat un model pentru a prezice absorbția UPR având în vedere diferite temperaturi de procesare și a fost extrasă dependența de temperatură a parametrilor. În consecință, a fost stabilit un model capabil să prezică absorbția de rășină pentru materialele termoplastice la diferite temperaturi.

În [11], autorii au studiat modificările în structură, proprietățile mecanice și de aderență ale rășinilor vinilesterice după îmbătrânire. S-au observat modificări chimice și structurale în rășinile vinilester după îmbătrânirea într-o cameră climatică. În această lucrare, rășinile vinilesterice post-întărite la diferite cicluri de îmbătrânire (au fost îmbătrânite la temperaturi ridicate și umiditate relativă variabilă). Majoritatea modificărilor apar în primele trei zile. Proprietățile mecanice scad odată cu temperaturile tratamentului termic între 25°C și 140°C. Cu toate acestea, la o temperatură apropiată de T_g , nu au loc modificări ale proprietăților mecanice pe măsură ce timpul de îmbătrânire crește. În cele din urmă, îmbătrânirea scade rezistența la forfecare a îmbinărilor de forfecare, dar la temperaturi peste T_g (adică, rășină VE complet întărită), nu există diferențe între proprietățile mecanice.

În [13], cercetătorii au studiat proprietățile de amortizare și morfologia rețelei interpenetrante de polimeri cu rășini poliuretanică și vinil-esterice. Rezultatele EDX au arătat că structura gradientului se formează în regiunile de tranziție ale gradientului IPN. Rezultatele detectate de TEM și AFM au arătat că intervalele de fază ale IPN-urilor PU/VER (BMA) și IPN de gradient obținute sunt ambele la scară nanometrică.

În [25], cercetătorii au îmbunătățit proprietățile termice, la impact și la tracțiune ale poliesterului termorigid nesaturat (UP) prin amestecarea cu ester vinilic termorigid (VE) și metacrilat de metil (MMA). UP amestecat cu 30% VE și 10% MMA a avut cea mai mare rezistență la impact (o creștere de 17,6%), rezistența la tracțiune mai mare (crescută cu 45,5%) și alungirea mai mare la rupere (o creștere de 26,9%) față de UP pur. Adăugarea de VE și MMA

la UP a dus la o creștere a tenacității UP ca urmare a întreruperii legăturilor rețelei de lanț ale UP, ducând la o scădere a rigidității structurale, o creștere a fracției de deformare plastică.

În [54], cercetătorii au sintetizat adezivi pe bază de rășini poliuretaneice. Aceștia au investigat reacția de întărire și influența proprietăților suprafeței asupra aderenței. Cinetica de întărire a rășinii PU, evaluată prin spectroscopie FTIR, a evidențiat o tendință asimptotică, cu o reacție finalizată după aproximativ 100h. Rezultatele măsurătorilor de aderență ale adezivului PU pe diferite substraturi au fost în total acord cu proprietățile suprafeței atât ale rășinii, cât și ale substraturilor.

Cristiana Ittner și Maria Felisberti [55], au studiat influența a trei aditivi pe bază de silicon pentru a modifica proprietățile rășinii vinilester. Studiul cineticii de întărire a relevat faptul că acești aditivi au influențat cinetica de întărire. Influența acestor aditivi este direct legată de sistemul inițiator/catalizator/ promotor utilizat la întărire, care poate accelera sau întârziă reacția, în funcție de prezența sau absența DMA. Utilizarea DMA ca promotor al descompunerii peroxidului în stadiul inițial de întărire a rășinii în prezența aditivilor pe bază de silicon are ca rezultat o creștere a entalpiei de reacție și o scădere a energiei de activare. Acest lucru sugerează că mecanismul de întărire este modificat datorită aditivilor pe bază de silicon.

S.S. Pathak și colaboratorii săi [56], au folosit rășina poliuretanică pe bază de apă și siliconi precum metiltrimetoxisilan (MTMS) și 3-glicidoxipropiltrimetoxisilan (GPTMS) ca precursori pentru a sintetiza acoperiri silicon-poliuretan utilizate la protejarea aluminiului și aliajelor sale. Testele experimentale au demonstrat că modificarea siliconului a crescut rezistența la coroziune a poliuretanului. Acoperirile au fost stabile termic până la aproximativ 206°C, iar degradarea acoperirilor SiPU a fost întârziată de modificarea siliconului. Astfel, modificarea siliconului a crescut rezistența la coroziune, stabilitatea termică și proprietățile mecanice ale PU, ceea ce le face potrivite pentru aplicații marine, auto și aerospațiale.

În [57], autorii au fabricat acoperiri epoxidice cu două componente, modificate cu silicon. Acoperirile au arătat o segregare preferențială a fragmentelor de silicon pe suprafața superioară, evidențiată prin spectroscopie de fotoelectron cu raze X cu rezoluție unghiulară. Testele pseudobarnacle au evidențiat că forța de eliberare a pseudobarnacle a fost în corespondență cu modelul Kendell al caracteristicilor de eliberare fault, adică forța a crescut odată cu creșterea valorilor. Studiile de macrofouling au arătat un comportament de eliberare a rezidurilor îmbunătățit considerabil al acoperirilor epoxidice modificate cu silicon, comparativ cu stratul de adipat epoxidic nemodificat.

În [58], a fost studiat comportamentul la uzură al compozitelor hibride gradate funcțional. Cercetătorii au utilizat rășină vinil ester, fibra de sticlă E măcinată și grafitul ca material de matrice. Rezultatele au arătat că rata de uzură specifică a crescut odată cu creșterea distanței de alunecare și a scăzut odată cu creșterea conținutului de umplutură de grafit în FGM. Principalele proprietăți ale uzurii au fost canelura de pe suprafață, stratificarea și tăierea matricei, micro-tăierea, fisurarea materialului matricei și mecanisme de stick-slip.

Pragnesh Dave și Nikul Patel [65], au preparat rășini poli(ester-amide) nesaturate pe bază de rășini epoxidice (UPEA). Aceste UPEA au fost apoi tratate cu clorură de acriloi pentru a obține rășină UPEA acrilată (adică AUPEA). Au fost preparate amestecuri care interacționează cu AUPEA proporțional egale și rășină epoxidică ester vinilic (VE). Avantajele generale ale formării PEA produse sunt următoarele: reacția intermoleculară cu bismaleimide a format UPEA cu rezistență chimică bună și stabilitate termică moderată. Compozitele armate cu fibră de sticlă ale tuturor PEA-urilor au fost laminate și au prezentat proprietăți excelente de rezistență și proprietăți mecanice și electrice bune.

În [67], sunt prezentate sinteza și investigarea unei noi rășini ester vinilice bromurate. Rezultatele DMA demonstrează că toate formulările de rășină care cuprind Br-VER prezintă performanțe mecanice îmbunătățite în comparație cu rășina ester vinilică comercială. Studiile

reologice asupra compozițiilor de rășină au arătat că, în comparație cu rășina comercială (Derakane 510A-40), Br-GVER sintetizat are o vâscozitate semnificativ mai scăzută și o durată de viață mai lungă (nouă ore față de două ore), eliminând astfel necesitatea unui inhibitor atunci când este utilizat pentru aplicații precum infuzia de rășină.

Au fost efectuate studii privind prepararea și proprietățile suprafeței superhidrofobe ale cauciucului siliconic RTV [68]. Autorii au concluzionat că pregătirea suprafeței superhidrofobe prin depunere fizică are avantajele prelucrării simple, costurilor reduse și pregătirii unei suprafețe mari. În plus, SR are o rezistență proeminentă la temperaturi ridicate. Prin urmare, acest material superhidrofob este potrivit pentru a fi aplicat atât la temperatura camerei, cât și la temperatură ridicată și are perspective de aplicare pe scară largă.

În [69], a fost efectuat un studiu asupra modificării cauciucului siliconic vulcanizat la temperatura camerei (RTV) prin material microîncapsulat cu schimbare de fază (MEPCM). S-a dovedit că RTV amestecat MEPCM are o izolare termică mai bună decât cauciucul siliconic obișnuit. Odată cu creșterea raportului de masă a MEPCM, este nevoie de mai mult timp pentru ca RTV modificat să se răcească la 0°C. Scăderea rezistivității de volum a RTV modificat poate crește curentul de scurgere, ceea ce este, de asemenea, un aspect bun pentru antigivrare.

Goram Gohel și colaboratorii săi [70], au utilizat rășină epoxidică și fibre de carbon pentru a fabrica căști sportive. În general, testele detaliate de fabricație și certificare efectuate pe căști au arătat un potențial semnificativ de utilizare a carcasei compozite ca alternativă viabilă la sistemele de materiale utilizate în mod convențional pentru căști în ceea ce privește obținerea unei siguranțe sporite.

În [71], cercetătorii au studiat efectele grafenului asupra diferitelor proprietăți și aplicații ale cauciucului siliconic și rășinii siliconice. Aceștia au constatat că grafenul are o mobilitate ridicată a electronilor, conductivitate termică și proprietăți mecanice la temperatura camerei. Ca umplutură tipică, grafenul adăugat la matricea polimerică poate îmbunătăți performanța polimerului.

Deși poate părea, într-o oarecare măsură, extrem de divers, studiul bibliografic a avut ca scop numai identificarea amestecurilor de polimeri care să cuprindă polisiloxani, rășini vinil-esterice modificate epoxi novolac și rășini epoxidice. Cu siguranță, probabilitatea de a găsi două studii care să folosească aceleași ingrediente, în aceleași proporții și în aceleași condiții de formare este zero. În primul rând datorită faptului că rășinile epoxidice sunt prezente în piață într-o varietate practic nenumărabilă (nu infinită). Mecanismele prin care sunt produse rășinile vinil-esterice modificate epoxi novolac (este vorba de mecanismele chimice) presupun utilizarea unor substanțe diverse și, nu în ultimul rând, varietatea de polisiloxani (de asemenea prezentă în piață).

Tot studiul bibliografic a fost impus de nevoia de a cunoaște efectele (descrise de autori) asupra proprietăților unor amestecuri de polimeri termorigizi (deși au fost prezentate și câteva amestecuri de polimeri termorigizi cu polimeri termoplastici). Am investigat, de asemenea, și efectul utilizării unor agenți de modificare (așa cum îi numim la CCDCOMT), minerali sau organici asupra proprietăților amestecurilor dat fiind faptul că unii dintre acești agenți contribuie (încă de la realizarea amestecurilor) la formarea unor alte tipuri de rețele polimerice decât cele așteptate în cazul polimerilor separați (funcționând, în fapt, drept catalizatori pentru formarea altor structuri).

Nu în ultimul rând am investigat câteva amestecuri de polimeri utilizate pentru a forma compozite cu mustăți de fibre (de sticlă sau de carbon) deoarece este știut faptul că prezența acestora poate modifica dramatic proprietățile matricei în care sunt dispersate. În ceea ce privește testele efectuate de autorii citați, acestea se întind de la teste mecanice până la teste de analiză structurală (XRD, XPS, Raman, FTIR, SEM) și includ testele termice (TMA, TGA, DSC) ceea ce, la o primă analiză, nu a reprezentat și nu reprezintă unul dintre scopurile studiului prezent.

După discuțiile inițiale, purtate cu conducătorul de doctorat și cu membrii comisei de îndrumare, și, mai ales, după ce am reușit să înțeleg parțial demersul științific (și experimental) am făcut o analiză bibliografică pentru a-mi reaminti sau, pur și simplu, pentru a învăța concepte de chimie organică pentru că am fost pus în situația de a alege polimerii pe care urma să-i folosesc (imaginea inițială a fost una destul de descurajantă – o cutie cu foarte multe recipiente). Există, însă, un punct de stabilitate, rășina epoxidică Epiphen RE4020 – DE4020 adică polimerul ce trebuia amestecat cu alții.

Întocmirea planului de cercetare a fost, de asemenea, destul de complicată dat fiind faptul că, la acel moment, nu știam prea multe lucruri despre amestecurile polimerice și, practic, eram obligat să proiectez o activitate despre care nici măcar nu știam cum începe. Încă o dată discuțiile cu cei care mi-au fost alături (din punct de vedere științific) s-au dovedit a fi clarificante și am reușit să înțeleg etapele procesului.

Obiectivul principal al studiului a fost enunțat, de comun acord, cu conducătorul de doctorat care, la vremea aceea, era implicat și în alte studii care presupuneau amestecurile polimerice:

Realizarea unor amestecuri polimerice (polimeri termorigizi) – rășină epoxidică și siliconi (polisiloxani) și caracterizarea mecanică a materialelor formate.

Pentru realizarea acestui obiectiv am stabilit obiective parțiale (asociate fiecărei etape a studiului) și a căror realizare a fost menționată în rapoartele științifice și rapoartele de cercetare pe care le-am întocmit conform programului de studii doctorale (cu o pauză pe care nu a dorit-o nimeni, perioada pandemiei).

- studiu bibliografic privind amestecurile polimerice, în special ale celor care conțin rășini epoxidice și rășini siliconice;
- studiu bibliografic privind tehnicile de formare a amestecurilor de polimeri termorigizi;
- identificarea metodei de amestec ce putea fi utilizată cu echipamentele de la Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT);
- realizarea testelor inițiale de amestec (amestecuri binare);
- stabilirea combinațiilor cele mai susceptibile pentru a fi realizate;
- stabilirea rapoartelor volumice de polimeri pentru obținerea amestecurilor (referitor la această etapă, a fost necesară o revenire, după cum voi arăta în capitolul următor);
- stabilirea obținerii amestecurilor ternare (impusă de nemiscibilitatea rășinii epoxidice cu rășina siliconică);
- analiza bibliografică a proprietăților polimerilor stabiliți pentru realizarea amestecurilor ternare – o rășină epoxidică (numitorul comun al studiilor efectuate la CCDCOMT), o rășină vinil-estică modificată epoxi-novolac și trei rășini siliconice – toți acești polimeri fiind de uz comercial;
- analiza calitativă a amestecurilor rășină vinil-estică modificată epoxi-novolac (RVEEN) rășină siliconică (RS1, RS2, RS3 - cele trei variante);
- stabilirea ratei de amestec RVEEN – RSx;
- stabilirea ratei volumice de amestec rășină epoxidică (RE) amestec RVEEN-RSx;
- stabilirea necesarului de epruvete pentru acoperirea testelor tribologice și a testelor mecanice (tracțiune și încovoiere);
- stabilirea tehnicii de amestec (durate de mixare, ordinea adăugării componentelor);
- stabilirea formei și a dimensiunilor matritelor;
- analiză bibliografică referitoare la testele tribologice;
- analiză bibliografică referitoare la testele de tracțiune;

- analiză bibliografică referitoare la testele de încovoiere;
- formarea materialelor;
- aplicarea tratamentelor termice pentru materialele formate;
- extragerea epruvetelor necesare testelor mecanice și tribologice;
- realizarea testelor de tracțiune și de încovoiere.

Până în acest moment toate cele propuse au fost realizate însă, am constatat – încă din timpul realizării amestecurilor pentru turnare, că pentru concentrații volumice mai mari decât 30% RVEEN-RSx în rășina epoxidică apar separări de fază ale amestecurilor care conduc la formarea unor probe neomogene și foarte fragile. Din acest motiv, am revenit asupra stabilirii rapoartelor volumice RVEEN-RSx/RE și am format un număr de probe suplimentare. În mod evident, programul de studiu descris mai sus a fost completat și, pe cale de consecință, au fost stabilite obiective parțiale suplimentare.

- formarea probelor suplimentare;
- testarea probelor suplimentare la tracțiune și încovoiere;
- realizarea testelor tribologice;
- analiza datelor experimentale obținute;
- interpretarea rezultatelor și determinarea parametrilor semnificativi;
- formularea concluziilor.

Toate obiectivele parțiale enumerate mai sus au fost atinse – poate nu conform dorințelor mele și ale celor care m-au sprijinit – mai devreme sau mai târziu. Între formarea probelor din prima proiectare și cele cu concentrații mai mici a trecut o perioadă de un an și jumătate. Un mare dezavantaj (în ceea ce mă privește) este faptul că domiciliesc în Iași și, în perioada restricțiilor de circulație impuse de condițiile epidemiologice nu m-am putut deplasa la Galați pentru efectuarea testelor. A trebuit să aștept momentul ridicării acelor restricții pentru a putea continua analizele.

Capitolul 3

Materiale

Scopul acestui prim test a fost acela de a identifica, în afara perechilor de substanțe care nu interacționează chimic, perechile de substanțe miscibile deoarece scopul final era legat de obținerea unor materiale polimerice (amestecuri) omogene ce puteau fi folosite pentru formarea compozitelor armate. Am început cu mai mulți polimeri deși studiul era planificat pentru amestecuri de rășină epoxidică (Epiphenr RE4020 – DE4020) cu rășini siliconice comerciale. S-a dovedit, ulterior că includerea rășinii vinilesterice modificate epoxi-novolac a fost un noroc deosebit deoarece aceasta a fost singura miscibilă cu bazele rășinilor siliconice.

3.2. Materiale formate și tehnica de formare

La prima proiectare a studiului (despre care am amintit în capitolul anterior) am stabilit (de comun acord cu conducătorul de doctorat și cu membrii comisiei de îndrumare) să formăm materiale cu fracție volumică 10%, 20%, 30%, 40% și 50% amestec RVEEN/RSx în RE. În mod evident eficientizarea procesului (inclusiv economia de materiale) a impus stabilirea testelor ce urmau a fi realizate precum și numărul de epruvete necesar pentru fiecare test în parte.

Cel de-al doilea tip de matriță permite obținerea unor plăci de material din care se pot extrage, prin debitare în jet de apă de înaltă presiune, epruvete pentru testele standardizate de tracțiune și încovoiere.

Pentru testele proiectate și realizate am folosit o codificare foarte naturală a materialelor menționând S (silicon) o cifră (1, 2 sau 3 corespunzând fiecare uneia dintre cele trei rășini siliconice prezentate la începutul acestui capitol) și alte două cifre reprezentând concentrația procentuală volumică a amestecului RVEEN/RS în rășina epoxidică. Astfel, un material studiat va fi recunoscut în continuare sub eticheta Sy xz unde y poate lua valorile 1, 2 și 3 iar xz poate lua valorile 05, 10, 15, 20, 25 și 30. În acest fel S2 15 reprezintă compozitul obținut prin utilizarea celei de-a doua rășini siliconice și cu o concentrație de RVEEN/RS2 de 15% în rășina epoxidică (RE).

3.3. Concluzii

- nu a fost posibilă formarea amestecurilor binare Rășină Epoxidică (RE) – Rășină Siliconică (RS) datorită faptului că cele două componente de bază ale rășinilor nu sunt miscibile;
- au fost realizate amestecuri ternare: amestec de rășină vinilesterică modificată epoxi novolac - RVEEN cu rășină siliconică - RS (numai componentele de bază ale acestora) iar acest amestec binar a fost folosit pentru a modifica rășina epoxidică - RE obținându-se astfel amestecul ternar;
- amestecul RVEEN/RSx este un amestec echivolumic omogenizat timp de o săptămână cu ajutorul unui mixer mecanic, timp în care o parte din stirenul (utilizat pentru diluarea RVEEN) s-a vaporizat;
- într-o primă etapă au fost formate câte cinci materiale cu fiecare dintre rășinile siliconice (amestecul RVEEN/RS) cu concentrații ale amestecului RVEEN/RS de 10 până la 50% în matricea de rășină epoxidică, pasul fiind de 10%;
- pentru concentrațiile mari (de la 30%) am observat separări de faze ale componentelor din amestec, separări de faze care au condus la obținerea unor materiale fragile și friabile;
- studiul a fost reproiectat și au fost formate materiale cu concentrații intermediare 5%, 15% și 25% astfel încât să obținem o distribuție regulată de concentrații pentru a face comparații semnificative între rezultatele diferitelor teste;
- probele de materiale au fost obținute în matrițe cilindrice (pentru testele tribologice) și în matrițe plane (pentru testele de tracțiune și testele de încovoiere);
- după o perioadă de șapte zile materialele au fost extrase din matrițe și au fost consolidate prin aplicarea unui tratament termic.

Capitolul 4

Analiza tribologică a materialelor

În cazul testelor efectuate în cadrul acestui studiu, cele trei regimuri de lucru (forță - viteză) au fost stabilite, așa după cum am precizat anterior, conform algoritmului de la CCDCOMT (bazat pe experiența acumulată). Cele trei regimuri sunt caracterizate de următoarele valori ale dubletului (F - v): Regimul 1 – (10N – 1,50m/s), Regimul 2 – (15N – 1,00m/s), Regimul 3 – (20N – 0,75m/s) și, după cum se poate observa, pentru fiecare dintre cele trei regimuri, produsul forță-viteză are aceeași valoare – 15Nm/s. Câteva dintre epruvetele testate sunt prezentate în fig. 3. – am ales, pentru toate cele trei tipuri de materiale (RSx) epruvetele ce corespund concentrației de 15% a amestecului (RVEEN/RSx) în rășina epoxidică (RE).

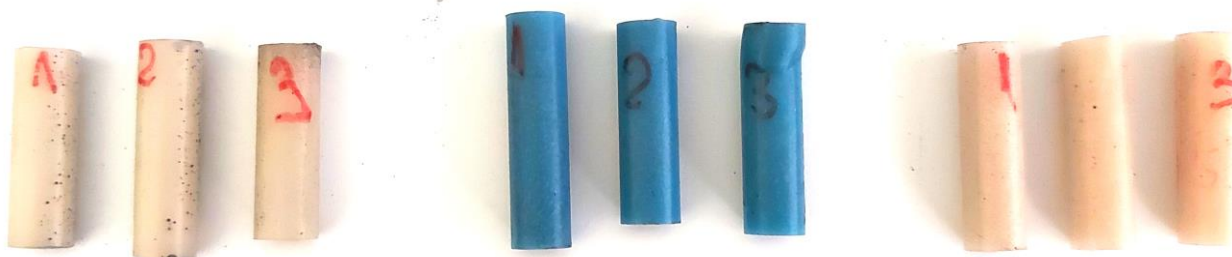


Fig. 3. Epruvete testate tribologic

4.1. Analiza tribologică a materialelor S1

În fig. 4. Sunt prezentate graficele de evoluție ale coeficientului de frecare la alunecare pentru materialele S1 pe discuri de alamă, în cele trei regimuri de testare.

Numitorul comun al reprezentărilor de mai jos este acela că cele mai mici valori ale coeficientului de frecare la alunecare sunt prezentate de materialele cu cele mai mici valori ale concentrației amestecului RVEEN/RS1 în rășina epoxidică (respectiv 5% și 10%) excepția ar fi S1 10 care prezintă, în regimul R2, cea mai mare valoare a coeficientului de frecare la alunecare.

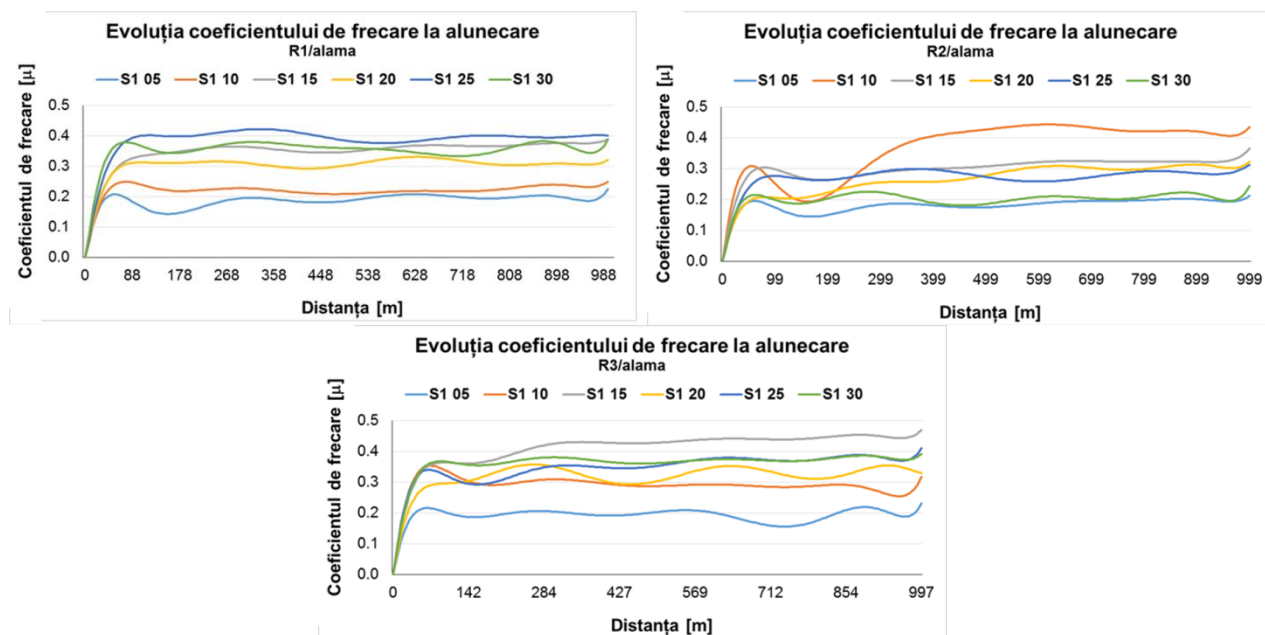


Fig. 4. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S1 pe disc de alamă

O analiză a tuturor datelor prezentate mai sus indică faptul că valorile coeficientului de frecare la alunecare pentru toate materialele S1 sunt dispersate între 0,15 și 0,45 indiferent de regimul tribologic.

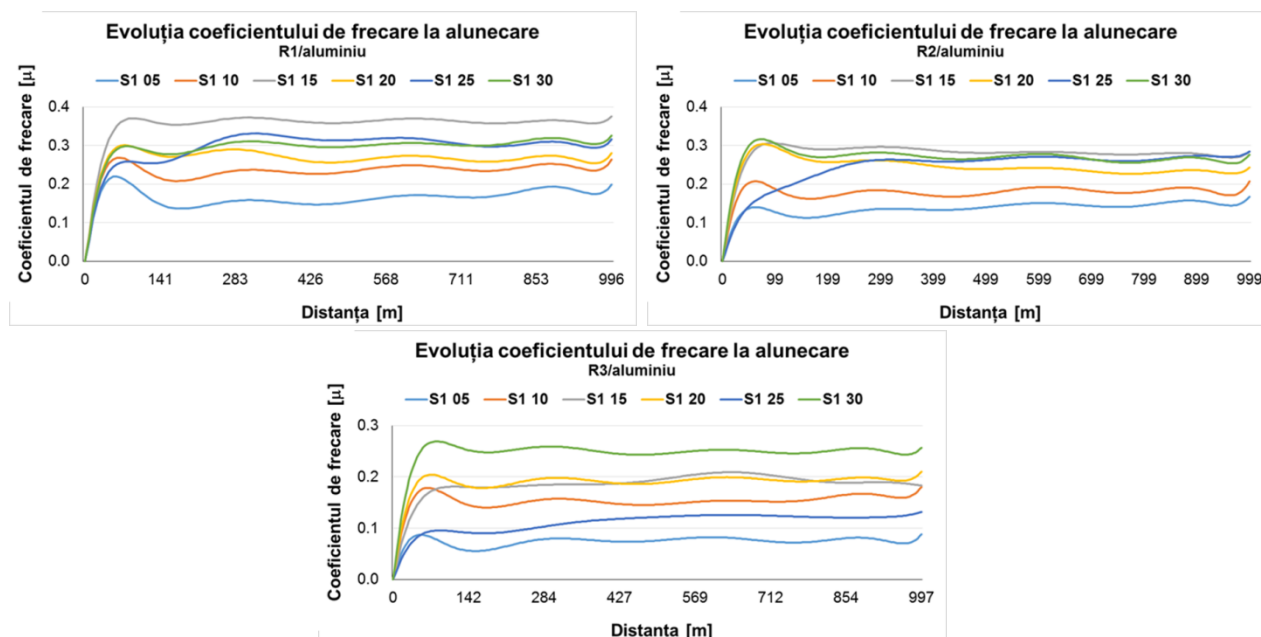


Fig. 5. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S1 pe disc de aluminiu

În fig. 5. sunt prezentate graficele evoluției coeficientului de frecare la alunecare al materialelor S1 pe disc de aluminiu. Se poate observa că, spre deosebire de cazul discului de alamă, variațiile valorilor coeficientului de frecare sunt (cu excepția perioadei de tranziție) liniare și cele mai mici valori corespund celei mai mari încărcări și, respectiv, celei mai mici concentrații de RVEEN/RS1 în RE.

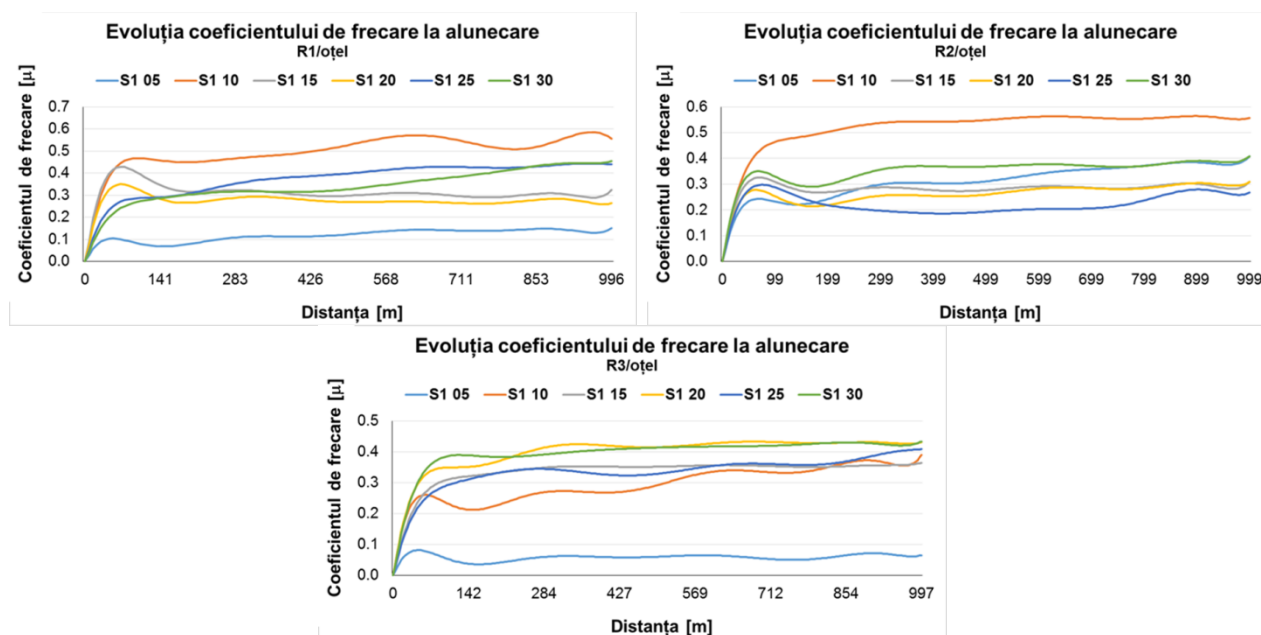


Fig. 6. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S1 pe disc de oțel

În ceea ce privește testele tribologice efectuate cu contrapiesă de oțel (teste standardizate) rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 6. și se poate constata, încă odată, că materialul cu cele mai mici valori ale coeficientului de frecare la alunecare este, din nou, S1 05.

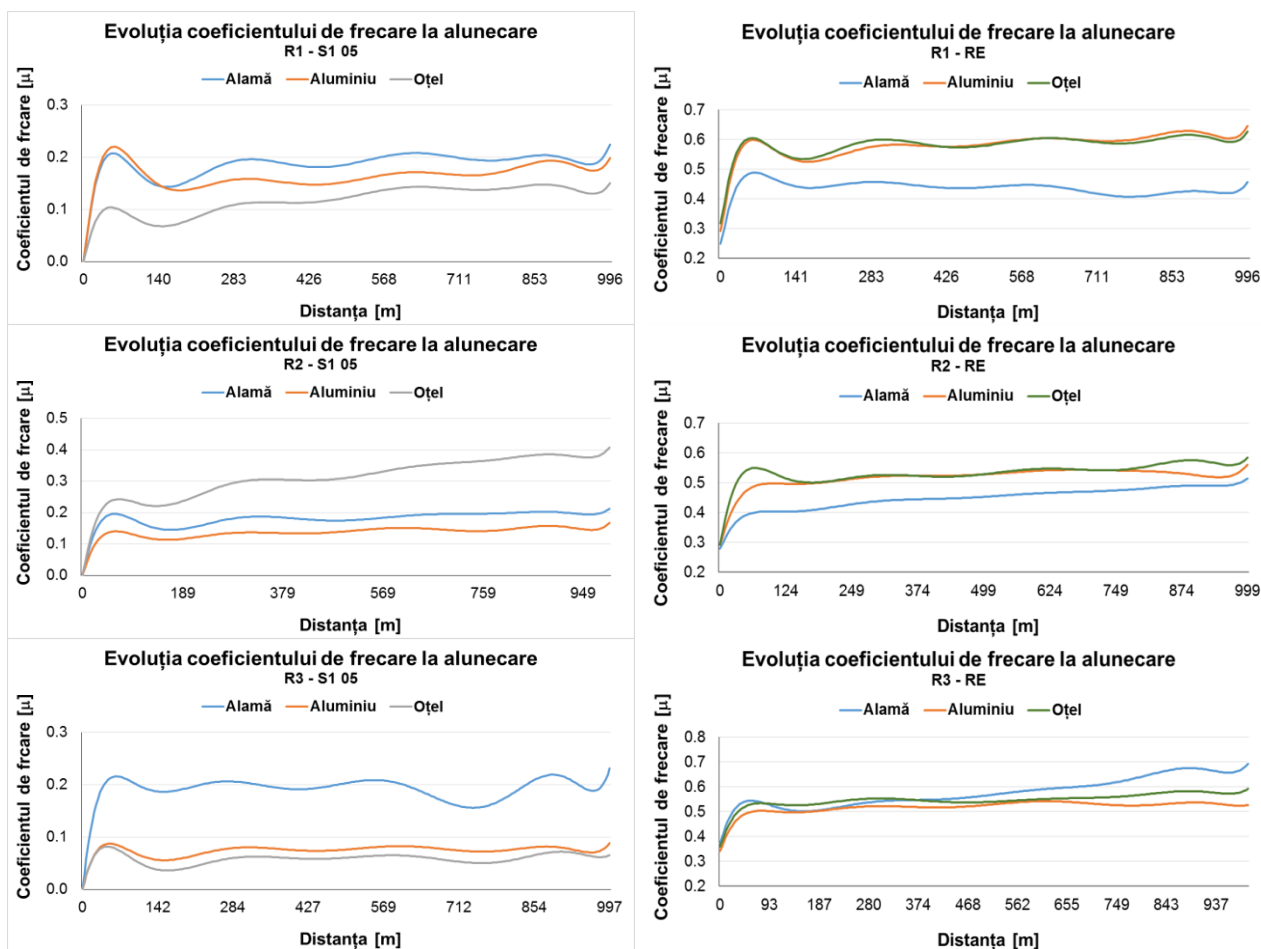


Fig. 7. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S1 05/R și RE/R

Analiza comparativă a datelor prezentate în fig. 7. conduce imediat la concluzia că materialul S1 05 prezintă, indiferent de regimul de testare sau de natura metalului contrapiesei, coeficienții de frecare mai mici decât cei ai rășinii epoxidice, deci din punct de vedere tribologic materialul modificat cu amestec RVEEN/RS 5% este superior rășinii epoxidice. Mai mult, valorile coeficientului de frecare la alunecare ale materialului S1 05 sunt de cel mult două ori mai mici decât cele corespunzătoare pentru RE cu referire la regim și metalul contrapiesei.

Stabilirea celui mai bun și, respectiv, celui mai slab comportament a fost făcută atribuind un scor de la 1 la 6 (1 pentru cea mai mică valoare a coeficientului de frecare și 6 pentru cea mai mare valoare a coeficientului de frecare după parcurgerea a 500m din distanța de alunecare) pentru fiecare material, fiecare regim tribologic și pentru fiecare disc. Rezultatele, pentru materialele formate cu rășina siliconică S1 sunt redată în tabelul 1.

Tabelul 1. Analiza de scor pentru stabilirea materialelor cu cel mai bun și cel mai slab comportament – S1

	Alamă			Aluminiu			Oțel			Total
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
S1 05	1	1	1	1	1	1	1	4	1	12
S1 10	2	6	2	2	2	3	6	6	2	31
S1 15	4	5	6	6	6	5	3	3	4	42
S1 20	3	3	3	3	3	4	2	1	6	28
S1 25	6	4	4	5	4	2	5	2	3	35
S1 30	5	2	5	4	5	6	4	5	5	41

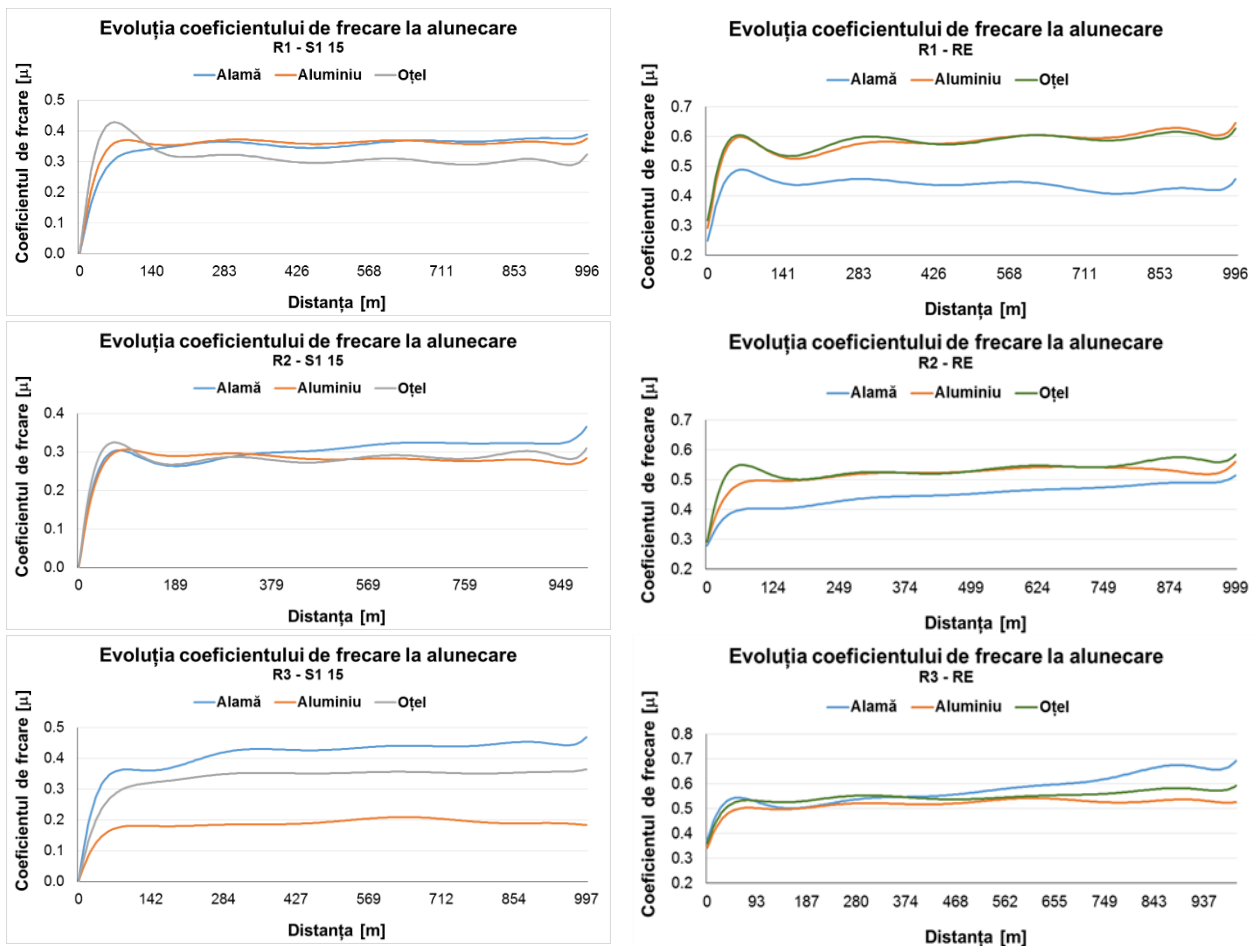


Fig. 8. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S1 10/R și RE/R

4.2. Analiza tribologică a materialelor S1 – concluzii

- se pot observa variații mari ale coeficienților de frecare la alunecare în funcție de concentrația amestecului RVEEN/RS1 în rășina epoxidică (RE);
- în general, se poate observa, de asemenea, o diferență de evoluție între materialele formate conform planului inițial de cercetare (*proaspete*) și cele formate în cea de-a doua etapă (*maturate*) - după constatarea separărilor de faze;
- valorile coeficienților de frecare la alunecare pentru materialele formate sunt, fără excepție, mai mici decât valorile coeficienților de frecare la alunecare corespunzători rășinii epoxidice – explicabil dacă ținem cont de faptul că amestecul este mai puțin rigid decât rășina însăși;
- deși valorile coeficienților de frecare sunt mai mici ratele de uzură ale materialelor analizate sunt, fără excepție, mai mari decât ratele corespunzătoare de uzură ale rășinii epoxidice (indiferent de regimul de testare sau de materialul contrapiesei);
- în urma efectuării testelor tribologice nu a fost constatată fragmentarea epruvetelor (desprinderea unor fragmente cu dimensiuni semnificative) ci numai resturi sub formă de pulbere semnalizând o schimbare în calitatea (tăria) legăturilor chimice dintre constituenți.

4.3. Analiza tribologică a materialelor S2

Rășina siliconică notată, în acest studiu RS2, este o rășină folosită pentru realizarea matrițelor flexibile (utilizare comună a rășinilor siliconice de la domeniul culinar, până la domeniul decorațiunilor interioare) și din acest motiv era de așteptat ca amestecul polimeric obținut să prezinte o mai mare flexibilitate. Sigur că trebuie luat în considerare și efectul prezenței rășinii vinilesterice modificate epoxi novolac (RVEEN) și, după cum am precizat anterior, efectul prezenței stirenului (și al vaporizării acestuia din amestec în timpul pregătirilor pentru turnare) ca agent de solvatare (diminuare a vâscozității) RVEEN.

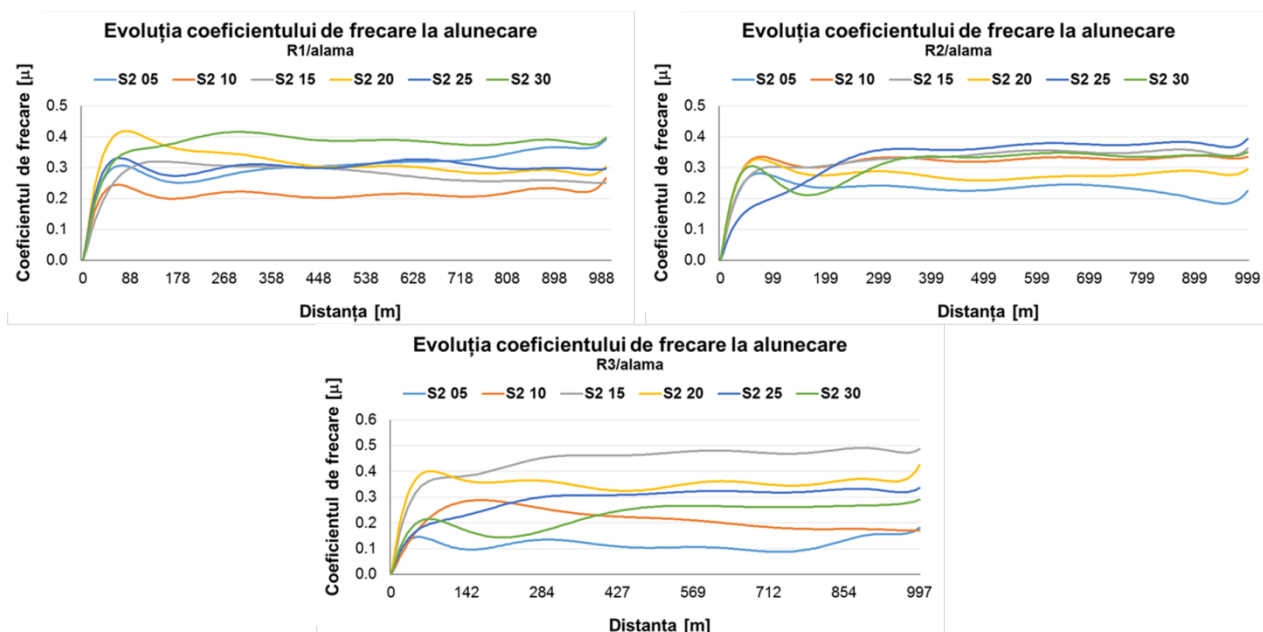


Fig. 12. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S2 pe disc de alamă

În fig. 12. sunt prezentate evoluțiile valorilor coeficientului de frecare la alunecare dintre materialele de tip S2 și contrapiesa de alamă în cele trei regimuri tribologice menționate anterior. Și de această dată, aparent, materialul care conține 5% amestec RVEEN/RS2 în rășina epoxidică pare a răspunde mai bine deși, comparativ cu materialele S1, în acest caz, un răspuns foarte bun apare și în cazul materialului cu 10%. În altă ordine de idei, materialele S2 cu 15% și respectiv 20% prezență RVEEN/RS2 în RE par a prezenta cele mai mari valori ale coeficientului de frecare la alunecare pe alamă, indiferent de regim.

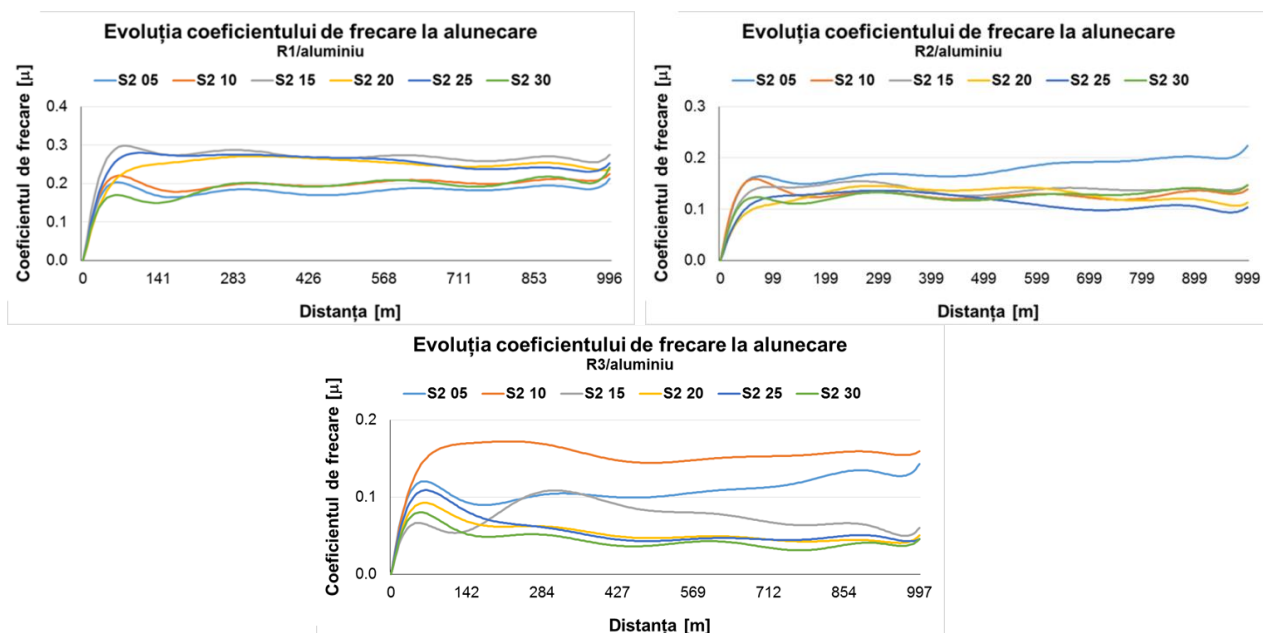


Fig. 13. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S2 pe disc de aluminiu

Din datele prezentate în fig. 13. se poate observa că, în cazul materialelor S2, valoarea coeficientului de frecare la alunecare scade odată cu creșterea concentrației amestecului RVEEN/RS2 în RE și, în plus, faptul că valoarea coeficientului de frecare la alunecare scade odată cu creșterea încărcării știftului polimeric.

Spre deosebire de evoluțiile coeficientului de frecare la alunecare al materialelor S2 pe

discurile de alamă și, respectiv, aluminiu, pe discurile de oțel curbele de evoluție ale coeficientului de frecare la alunecare sunt, într-o oarecare măsură, mai dispersate, așa cum se poate observa în fig. 14.

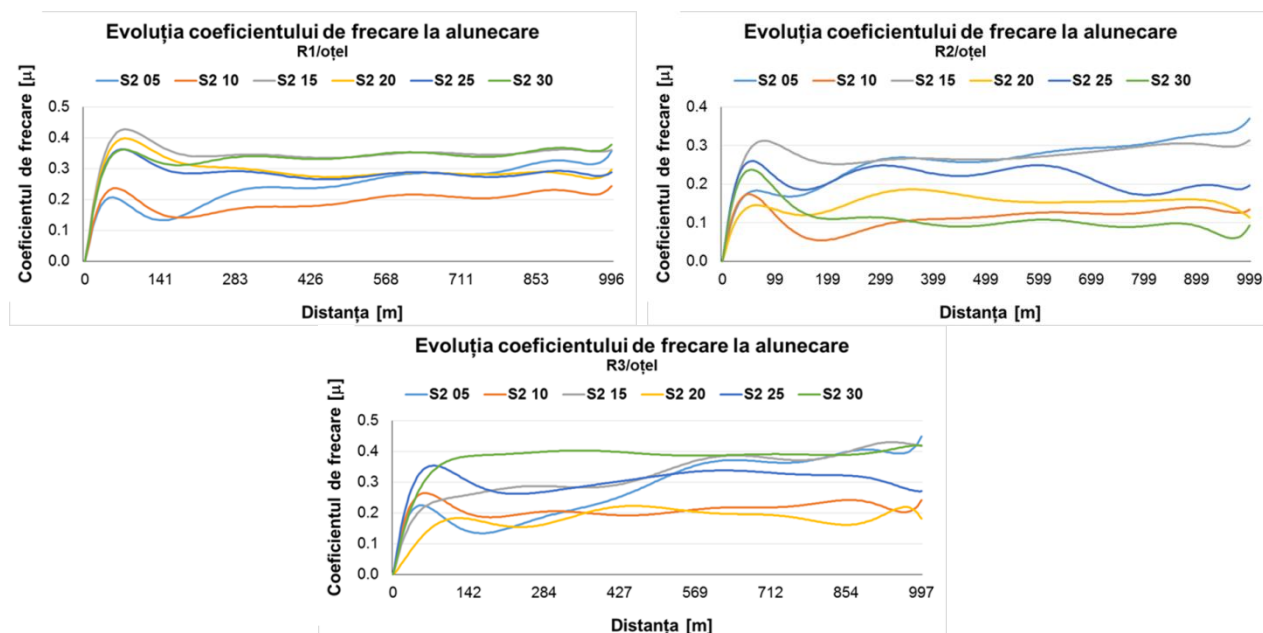


Fig. 14. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S2 pe disc de oțel

Ca și în cazul materialelor formate cu rășina siliconică S1, și în acest caz, am aplicat algoritmul de selecție și datele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Analiza de scor pentru stabilirea materialelor cu cel mai bun și cel mai slab comportament – S2

	Alamă			Aluminiu			Oțel			Total
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
S2 05	5	1	1	1	6	5	2	5	3	29
S2 10	1	3	2	2	3	6	1	2	1	21
S2 15	2	5	6	6	4	4	6	6	5	44
S2 20	4	2	5	4	5	3	4	3	2	32
S2 25	3	6	4	5	1	2	3	4	4	32
S2 30	6	4	3	3	2	1	5	1	6	31

În baza algoritmului, deci, cel mai bun comportament corespunde materialului S2 10 și cel mai slab comportament materialului S2 15. În fig. 15. sunt prezentate evoluțiile valorilor coeficientului de frecare la alunecare al materialelor S2 cu concentrație de 10% RVEEN/RS2 (coloana din stânga) în raport cu evoluțiile valorilor coeficientului de frecare la alunecare al RE (coloana din dreapta) pentru fiecare regim tribologic și pentru cele trei materiale ale contrapiesei.

Deși în această reprezentare se pare că materialul prezintă o valoare mare a coeficientului de frecare în regimul R3 pe disc de oțel, acest lucru este valabil numai în raport cu răspunsul tribologic al aceluiași material, în același regim tribologic pe celelalte două discuri (alamă și aluminiu).

Comparația acestor date cu cele prezentate în fig. 10. conduce la concluzia că deși ratele de uzură pe discul de aluminiu sunt mai mari decât pe celelalte discuri, în cazul acestor materiale valorile sunt mult reduse în comparație cu cele obținute la materialele din clasa S1.

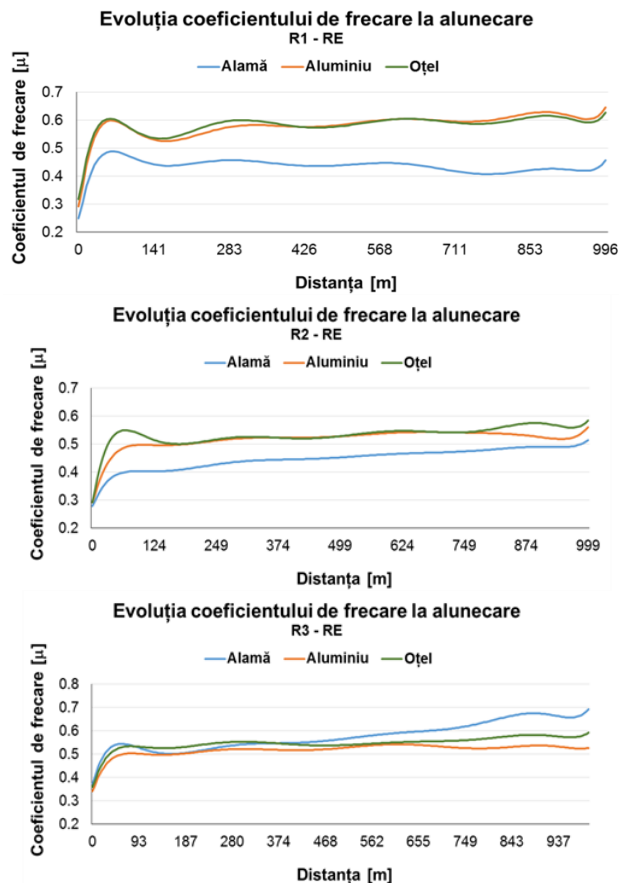
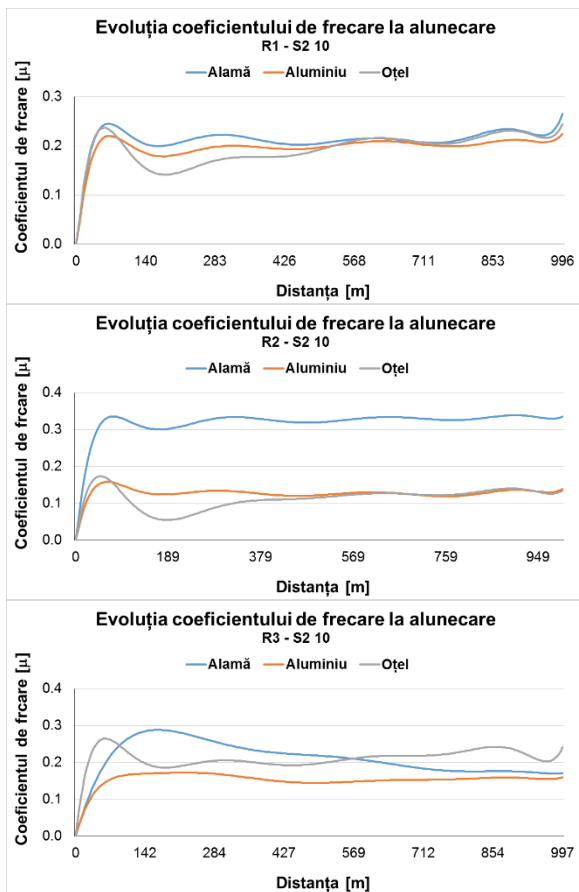


Fig. 15. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S2 10/R și RE/R

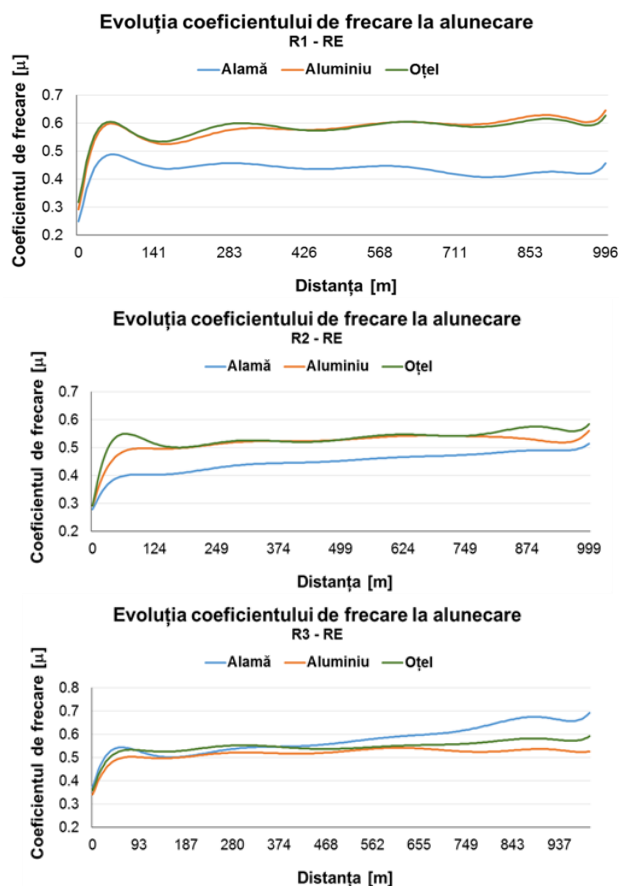
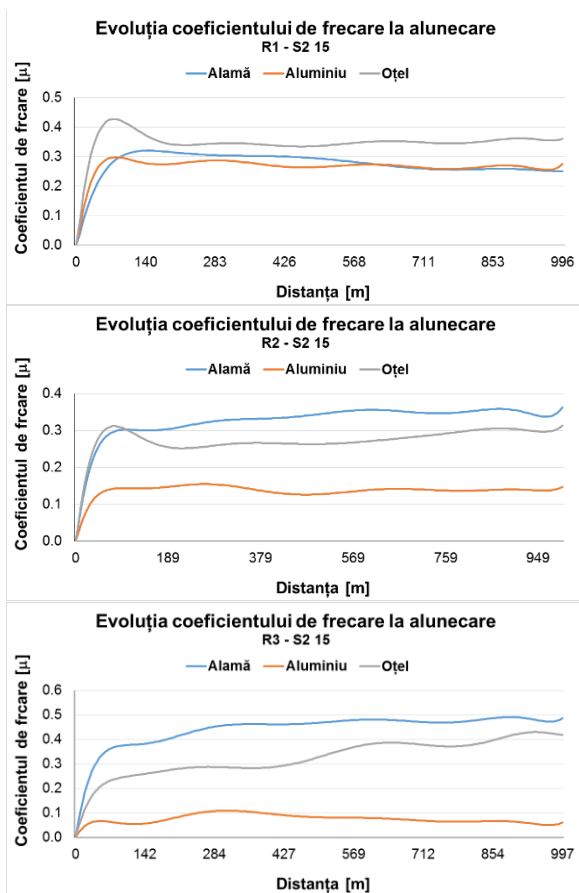


Fig. 16. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – material S2 15/R și RE/R

4.4. Analiza tribologică a materialelor S2 – concluzii

- în cazul materialelor formate cu rășina siliconică S2 au fost constatate deformări ale epruvetelor testate tribologic (este posibil ca, în unele cazuri aria suprafeței de contact dintre știftul polimeric și disc, dar valoarea coeficientului de frecare la alunecare nu depinde de aria suprafeței de contact);
- ca și în cazul materialelor din clasa S1 – nu se poate stabili care dintre cele două rețete de formare este mai bună și nici nu se poate stabili o dependență clară a răspunsului tribologic de concentrația amestecului RVEEN/S2 în RE;
- comparativ cu materialele S1 ratele de uzură pe discul de aluminiu sunt mai mici (indiferent de regimul tribologic);
- ratele de uzură ale materialelor analizate sunt mai mari decât ratele de uzură ale materialului de referință (în aceleași condiții de testare) dar sunt mai mici decât cele înregistrate pentru materialele din clasa S1;

4.5. Analiza tribologică a materialelor S3

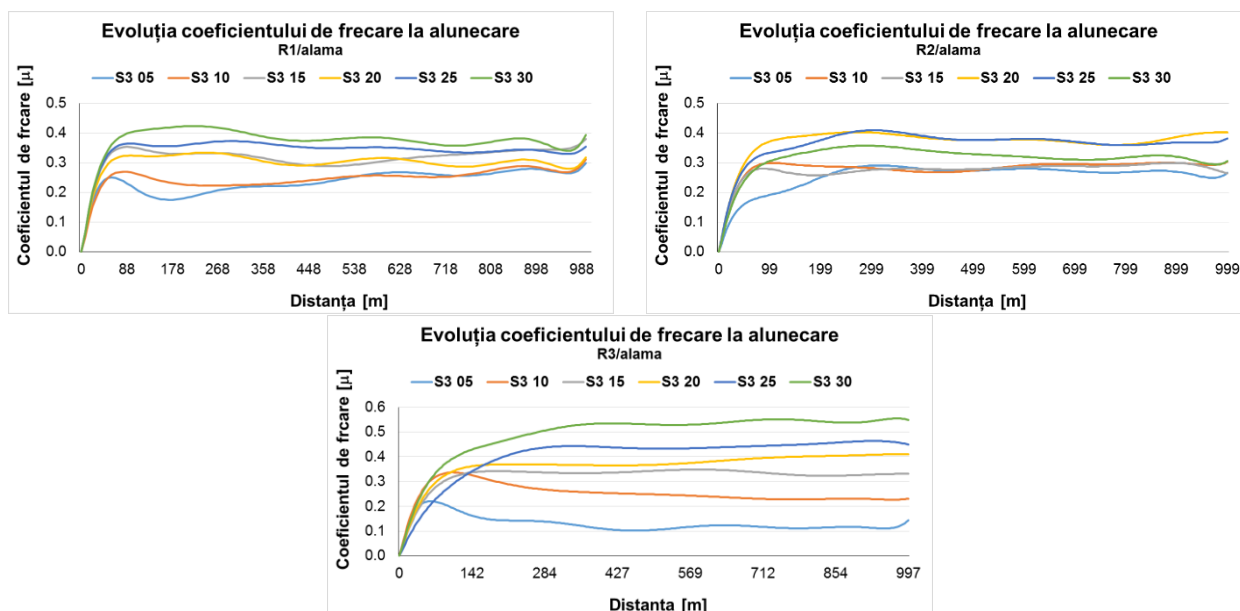
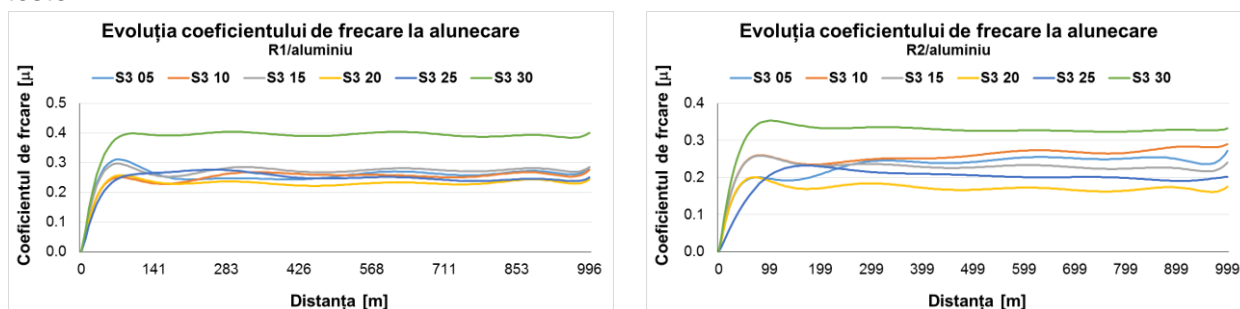


Fig. 20. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 pe disc de alamă

Pentru materialele formate cu rășina siliconică S3 datele experimentale obținute în urma testelor tribologice pe discul de alamă, pentru cele trei regimuri, sunt prezentate în fig. 20. Se poate observa faptul că, exceptând regimul tranzitoriu, aproape toate probele prezintă o evoluție liniară a valorii coeficientului de frecare la alunecare – reiterez faptul că fiecare curbă cuprinsă în reprezentările grafice de mai sus este o medie obținută în urma efectuării a trei teste.



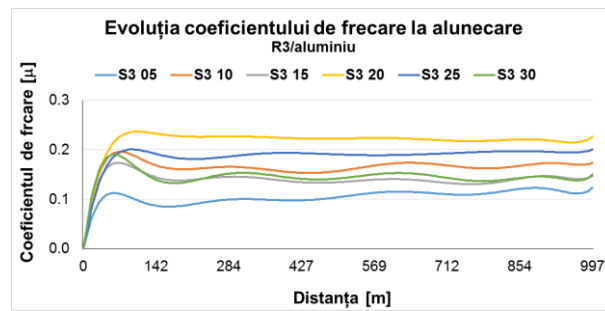


Fig. 21. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 pe disc de aluminiu

În ceea ce privește rezultatele obținute pentru testele tribologice pe disc de aluminiu, rezultatele, tot în formă grafică, sunt redată în fig. 21. Se poate observa, din nou, faptul că, practic, valoarea coeficientului de frecare la alunecare, pentru fiecare medie a unui material este constantă (nu depinde de distanța de alunecare). Mai mult este evident că valorile coeficienților de frecare scad, în mod global, odată cu creșterea încărcării (cele mai mari valori corespund regimului R1 – $F=10N$ și cele mai mici corespunde regimului R3 – $F=20N$).

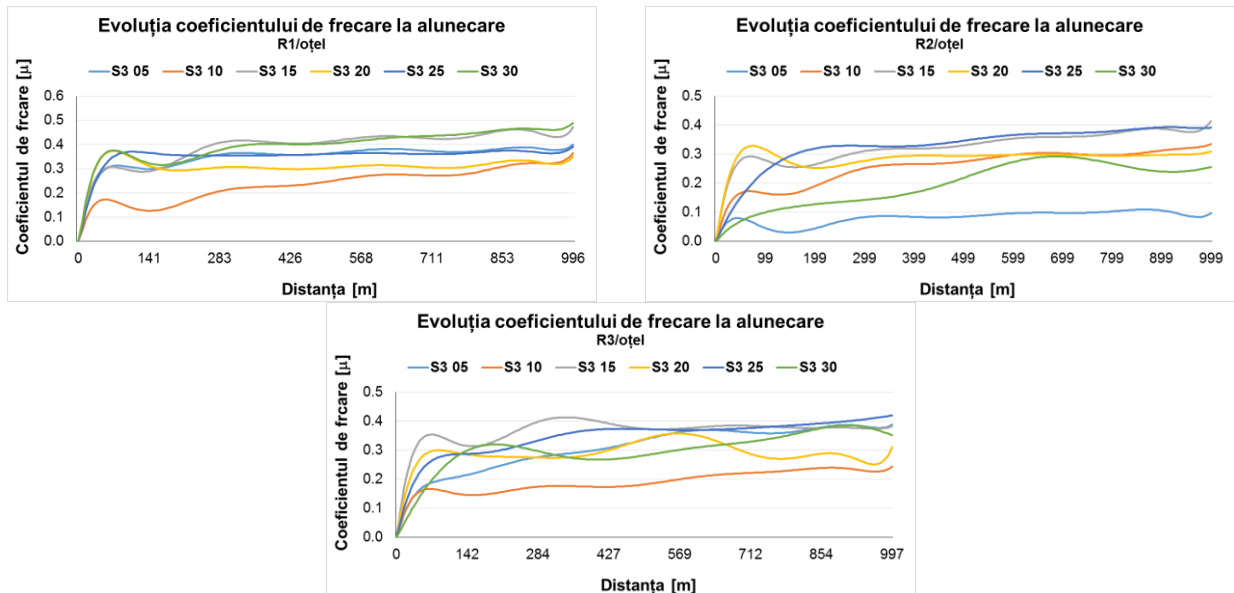


Fig. 22. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 pe disc de oțel

Tabelul 3. Analiza de scor pentru stabilirea materialelor cu cel mai bun și cel mai slab comportament – S3

	Alamă			Aluminiu			Oțel			Total
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
S3 05	1	2	1	2	4	1	4	1	3	19
S3 10	2	1	2	4	1	4	1	3	1	19
S3 15	3	3	3	5	3	2	6	5	6	36
S3 20	4	5	4	1	5	6	2	4	4	35
S3 25	5	6	5	3	2	5	3	6	5	40
S3 30	6	4	6	6	6	3	5	2	2	40

În fig. 23. sunt redată evoluțiile coeficientului de frecare pentru cele două materiale cu cel mai bun răspuns (scor egal). Se poate observa comportamentul diferit al celor două materiale pe discul de oțel. Pe discurile de alamă și, respectiv aluminiu, comportamentul este aproape identic, pe discul de oțel, pentru ambele materiale se înregistrează o tendiță crescătoare a valorii coeficientului de frecare odată cu creșterea distanței de alunecare.

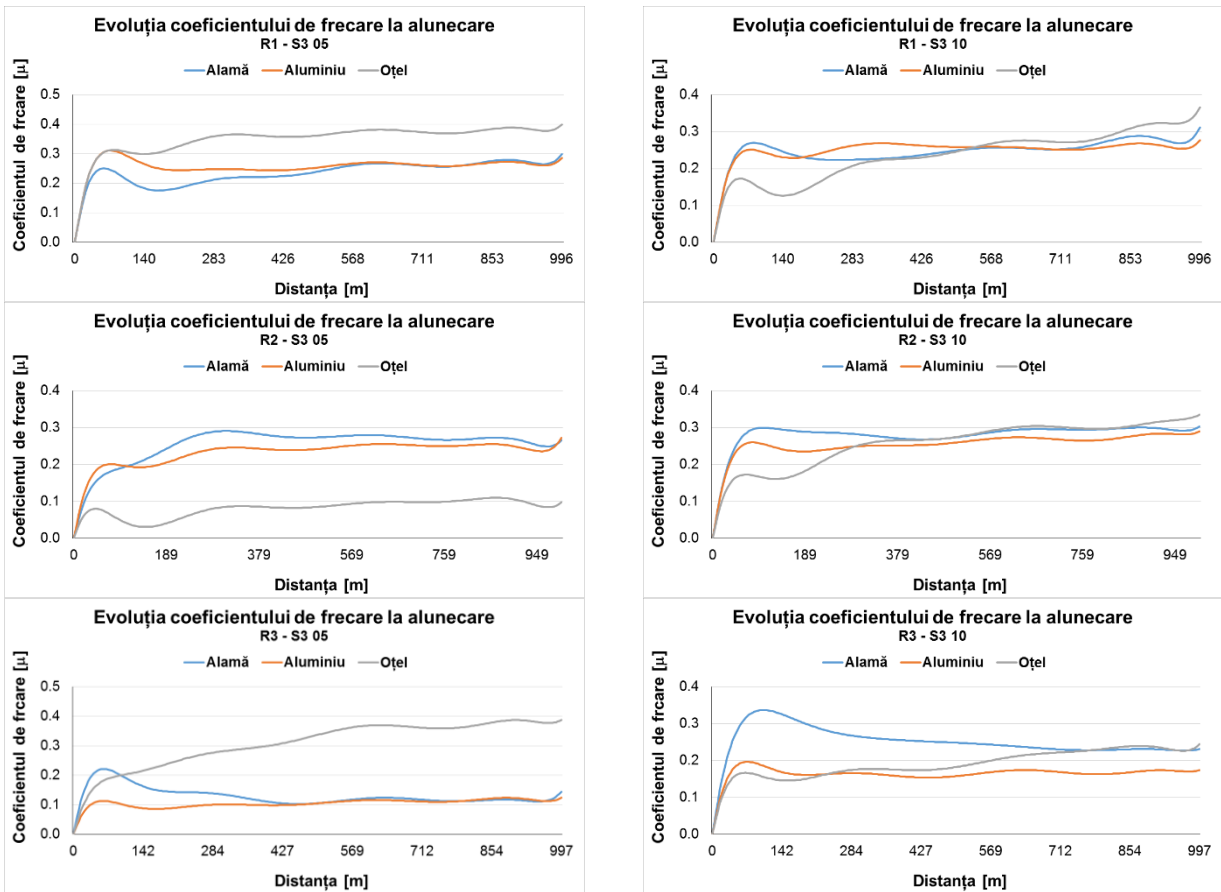


Fig. 23. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 05/R și S3 10/R

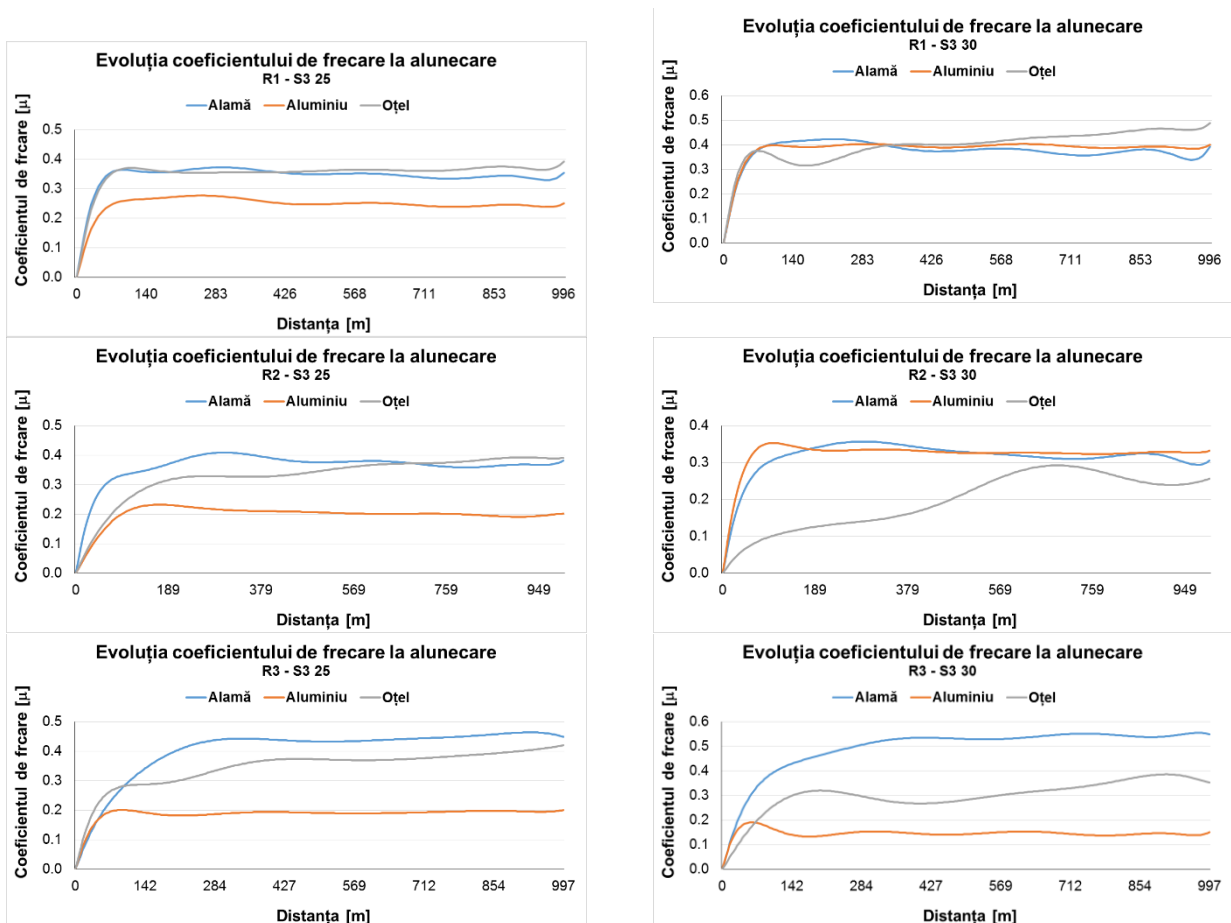


Fig. 24. Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – materiale S3 25/R și S3 30/R

În fig. 24. sunt redate, ca în situația de mai sus, cele două materiale cu cel mai slab răspuns (aceiași scor) din clasa materialelor formate cu amestec RVEEN/S3 în rășina epoxidică (RE). În acest caz sunt sesizabile și diferențe care pot fi puse pe seama metodei de formare – pentru materialul S3 25 - în primele două regimuri valoarea coeficientului de frecare la alunecare este mai mare pe discul de alamă decât valoarea pe cel de aluminiu. Pentru S3 30 valorile coeficientului de frecare (în aceleași condiții) sunt similare.

4.6. Analiza tribologică a materialelor S3 – concluzii

- valorile coeficienților de frecare medii ai tuturor materialelor din această clasă sunt mai mici decât valorile corespunzătoare înregistrate pentru rășina epoxidică în toate combinațiile regim tribologic/disc;
- nu se pot decela cu claritate influențele metodei de formare sau concentrației RVEEN/S3 în RE asupra coeficienților de frecare sau asupra ratelor de uzură;
- ca și în cazurile celorlalte două clase de materiale (S1 și S2) valoarea ratei masice de uzură a materialelor pe discul de aluminiu (indiferent de regim) este semnificativ mai mare decât valoarea înregistrată pentru oricare dintre celelalte două discuri (alamă, oțel) în aceleași condiții tribologice.

4.7. Teste tribologice. Analiza comparativă – S1, S2, S3

În subcapitolele anterioare am folosit o metodă de analiză bazată pe atribuirea unui scor în ceea ce privește valoarea coeficientului de frecare la alunecare la mijlocul distanței de alunecare pentru a obține un clasament al materialelor (cel mai bun și cel mai slab răspuns) în cadrul aceleiași clase. Bazat pe această metodă am întocmit un tabel de scor (tabelul 4.)

Tabelul 4. Analiza de scor pentru stabilirea calității materialelor analizate tribologic

	Coeficient de frecare										Rată masică de uzură									RU	T
	Alamă			Aluminiu			Oțel			CF	Alamă			Aluminiu			Oțel				
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3		R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3		
S1 05	1	1	3	1	1	1	1	3	1	13	1	1	3	3	2	3	2	2	3	20	33
S1 10	2	3	3	2	2	2	3	3	3	23	3	1	2	3	3	3	3	1	2	21	44
S1 15	3	2	2	3	3	3	1	2	2	21	3	1	1	1	1	1	3	2	2	15	36
S1 20	2	2	1	2	3	2	1	2	3	18	2	3	3	3	2	3	3	1	1	21	39
S1 25	3	1	2	3	3	2	3	1	2	20	1	1	2	2	1	3	3	1	3	17	37
S1 30	1	1	2	2	2	3	1	3	1	16	1	1	2	3	3	3	2	1	3	19	35
S2 05	3	2	2	2	2	2	2	2	2	19	3	3	1	1	3	1	3	3	1	19	38
S2 10	1	2	1	1	1	1	1	1	2	11	2	3	1	1	1	1	1	3	3	16	27
S2 15	2	3	3	1	1	1	2	1	1	15	1	3	2	2	2	2	2	3	1	18	33
S2 20	3	1	2	3	1	1	2	1	1	15	1	2	1	2	1	1	2	2	1	13	28
S2 25	1	2	1	2	1	1	1	2	1	12	2	3	3	3	2	1	1	3	1	19	31
S2 30	3	3	1	1	1	1	2	1	2	15	2	3	3	2	1	1	1	3	1	17	32
S3 05	2	3	1	3	3	3	3	1	3	22	2	2	2	2	1	2	1	1	2	15	37
S3 10	3	1	2	3	3	3	2	2	1	20	1	2	3	2	2	2	2	2	1	17	37
S3 15	1	1	1	2	2	2	3	3	3	18	2	2	1	3	3	3	1	1	3	19	37
S3 20	1	3	3	1	2	3	3	3	2	21	3	1	2	1	3	2	1	3	2	18	39
S3 25	2	3	3	1	2	3	2	3	3	22	1	2	1	1	3	2	2	2	2	16	38
S3 30	2	2	3	3	3	2	3	2	1	21	3	2	1	1	2	2	3	2	2	18	39

* CF – coeficient de frecare; RU – rata de uzură; T – total

4.8. Teste tribologice – concluzii

- rezultatele obținute indică faptul că nu există o legătură de directă proporționalitate între valoarea coeficientului de frecare și rata de uzură, există câteva situații în care, pe același disc materiale cu coeficient de frecare mic prezintă rate de uzură foarte mari;
- rate de uzură foarte mari reprezintă o formulare relativă la rata de uzură masică a rășinii epoxidice (în aceleași condiții de testare), dar acest lucru nu înseamnă nici pe departe valori care să ducă la distrugerea completă a materialului;
- analiza de scor realizată astfel încât să surprindă cât mai multă informație, în mod evident, nu

este unică ci reprezintă numai punctul meu de vedere, pot fi imaginate alte criterii, alte sisteme de atribuire a scorurilor, unele dintre ele putând fi mai bune (mai expresive);

- în amestecurile analizate nici RVEEN și nici Sx nu sunt polimerizate, singura componentă polimerizată este rășina epoxidică (numai pentru aceasta a fost adăugat întăritorul) astfel că celelalte două sunt cuprinse în rețeaua rășinii epoxidice;

- analiza separată *maturat/proaspăt* nu aduce clarificări legate de o eventuală dependență a coeficientului de frecare de concentrația amestecului;

- aluminiul se încălzește mai mult, dar se și răcește mai mult – aproape de două ori mai mult decât alama și de aproximativ cinci ori mai mult decât oțelul, astfel că, la sfârșitul testului discul de oțel va fi cel mai cald și asta explică creșterea valorii coeficientului de frecare pe oțel al materialelor odată cu creșterea distanței de alunecare;

- * un studiu viitor ar trebui să pornească de la stabilirea proporției optime RVEEN/Sx (în cadrul acestui studiu masele celor două componente au fost egale) pentru a identifica rolul pe care îl are fiecare dintre cele două componente în răspunsul tribologic al materialului;

- * de asemenea un studiu interesant ar fi unul în care pasul de creștere a concentrației amestecului RVEEN/Sx (în raportul optim stabilit) să fie mai fin chiar dacă nu se vor putea atinge concentrațiile atinse în acest studiu;

- despre efectul solvenților asupra proprietăților rășinilor epoxidice se poate spune doar că aceștia înmoaie matricea, așa după cum am arătat într-un studiu realizat cu colegul meu, domnul Georgel Mișu;

- în aceste condiții prima metodă de formare a amestecului pentru turnare n-ar trebui să dea rezultate spectaculoase deoarece implică retenția în matrice a unei cantități semnificative de stiren;

- * cu siguranță ar trebui realizat un studiu privind proprietățile rășinii epoxidice diluate cu stiren, așa după cum au fost realizate studii ale proprietăților rășinilor epoxidice diluate cu N, N dimetilformamidă, 1,4 dioxan sau 1-metil 2- piperidinonă (Georgel Mișu, teză de doctorat).

Ca și în cazul testelor tribologice, rezultatele vor fi privite din perspectiva concentrației RVEEN/Sx în RE pentru a identifica eventuale dependențe ale parametrilor semnificativi de amplitudinea prezenței amestecului în rășina epoxidică.

Epruvetele au fost numerotate înainte de testare, pentru fiecare material și epruvetele de la 1 la 5 au fost testate la viteza de 55mm/min, epruvetele 6 și 7 la viteza de 2.5mm/min și, în fine, epruvetele 8 și 9 la viteza de 7.5mm/min, atât la testele de tracțiune cât și la testele de încovoiere în trei puncte.

5.1. Analiza mecanică a materialelor S1

5.1.1. Teste de tracțiune

Reamintesc faptul că rășina siliconică (cauciucul siliconic) S1 este o rășină de adădire utilizată pentru obținerea matrițelor flexibile cu utilizare în construcții. Proprietățile ei permit reutilizarea matrițelor pentru foarte multe cicluri de turnare ceea ce denotă o rezistență foarte bună la îmbătrânire.

În fig. 28. redau curbele individuale și curbele medii ale răspunsurilor la tracțiune ale epruvetelor materialului S1 05, alături de imaginea unor epruvete testate la tracțiune.

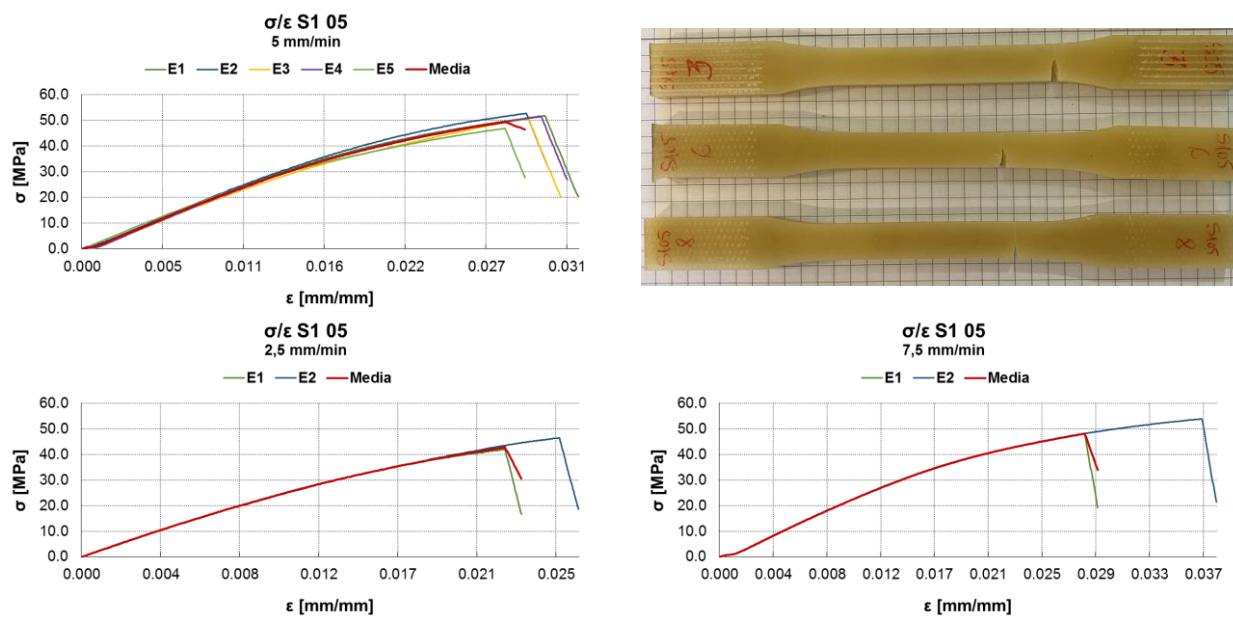


Fig. 28. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 05 – tracțiune

În fig. 29. sunt redată aceleași informații pentru materialul S1 10. Acesta este realizat prin prima metodă de formare (*proaspăt*), spre deosebire de materialul S1 05 care este realizat prin a doua metodă de formare (*maturat*) din motive pe care le-am precizat în capitolul 3.

În capitolul 4, am prezentat analiza tribologică a materialelor, dar în ceea ce privește aspectul acestora nu am prezentat decât o imagine a epruvetelor (toate pentru aceeași concentrație RVEEN/Sx în RE), de această dată am decis ca analiza să includă și o parte vizuală (aspectul epruvetelor testate). Am ales, acolo unde a fost posibil, epruvetele cu numerele: 3 (viteză de încărcare 5mm/min), 6 (viteză de încărcare 2.5mm/min) și 8 (viteză de încărcare 7.5mm/min).

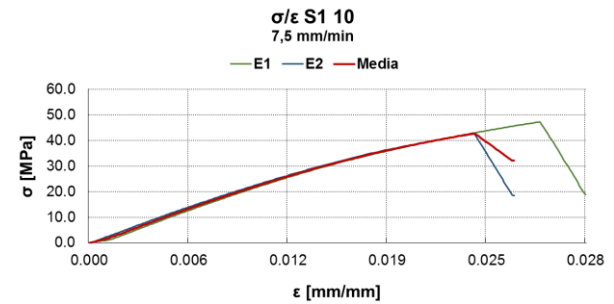
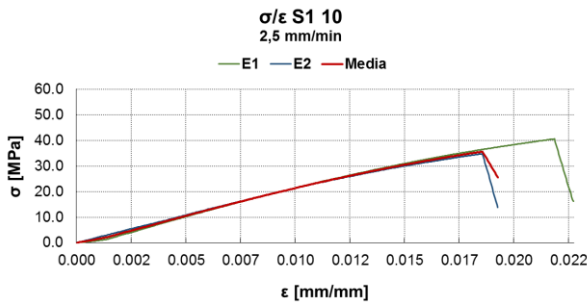
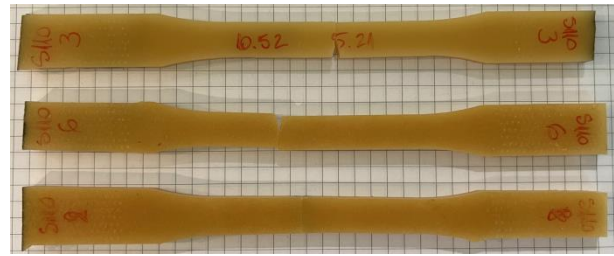
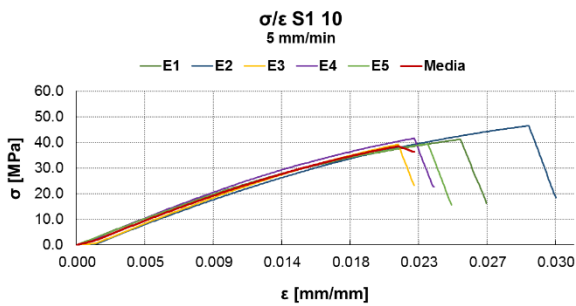


Fig. 29. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 10 – tracțiune

În fig. 30. sunt prezentate rezultatele obținute pentru epruvetele materialului S1 15, din nou un material *maturat*.

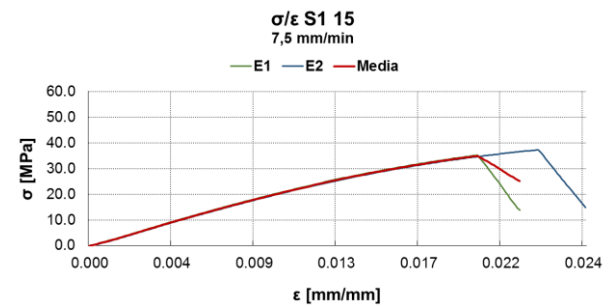
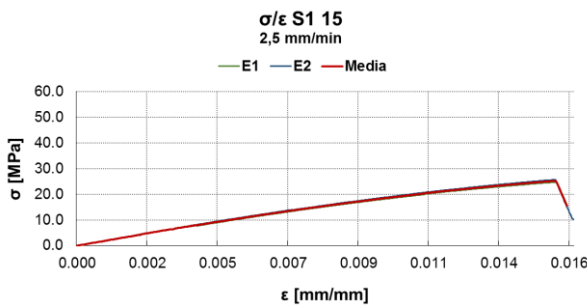
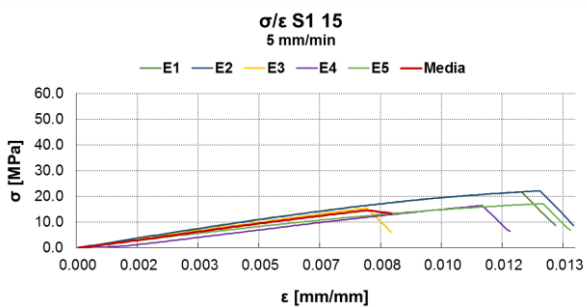


Fig. 30. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 15 – tracțiune

Ceea ce vreau să subliniez este diferența de aspect între materialele formate prin prima metodă (*proaspete*) și materialele formate prin a doua metodă (*maturate*). Primele sunt mai închise la culoare și chiar prezintă (datorită prezenței stirenului) un aspect în care pot fi observate *domenii* de material (separări de fază, nu atât de grave ca în cazul concentrațiilor de peste 30%).

În plus și tactil materialele sunt diferite, cele formate prin metoda inițială par a fi grase, ceea ce a făcut ca inscripționarea (observabilă în imagini) să fie foarte dificilă. Celelalte, formate prin a doua metodă, nu mai prezintă același aspect (odată cu creșterea concentrației) și absența (mai bine zis, reducerea semnificativă) conținutului de stiren este detectabilă și tactil.

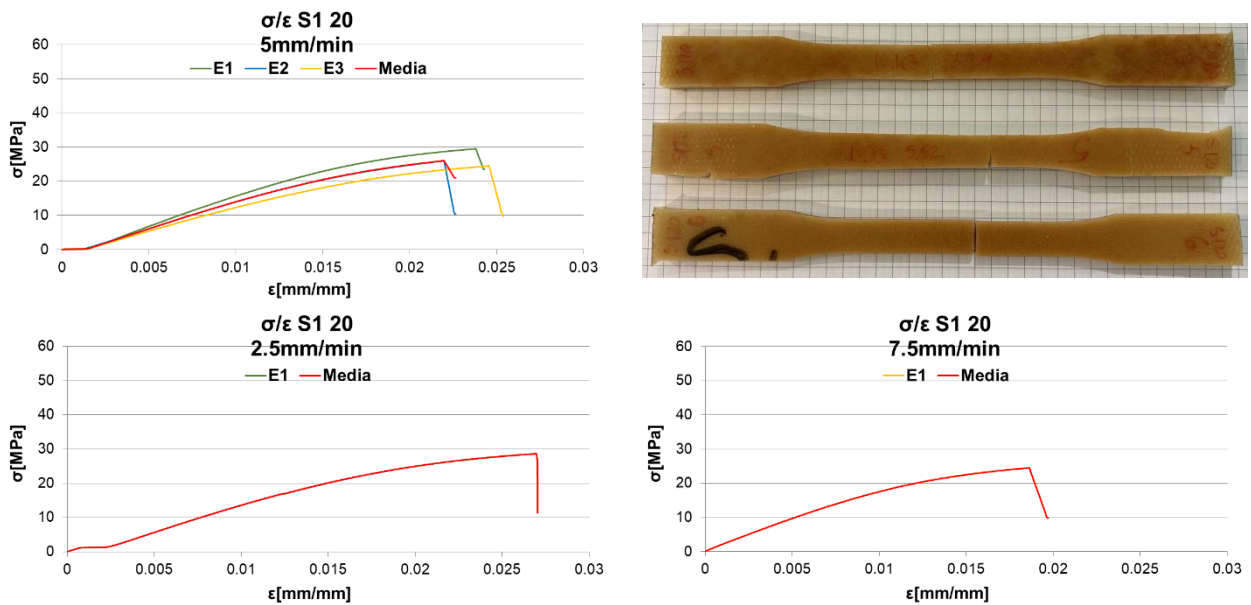


Fig. 31. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 20 – tracțiune

Am precizat, mai sus, că în unele cazuri nu am avut la dispoziție numărul planificat de epruvete. Acest fapt a fost generat de pierderile consistente de material survenite după închiderea matricilor. Am explicat, anterior, faptul că vaporizarea stirenului a condus la desprinderea elementelor de etanșeizare ale matricii. Este cazul materialului S1 20 – fig. 31. – unde nu am putut testa câte cinci epruvete la viteza de 5mm/min și câte două la celelalte viteze. Pentru vitezele nestandard, în mod evident comportamentul mediu este dat de comportamentul unei singure epruvete.

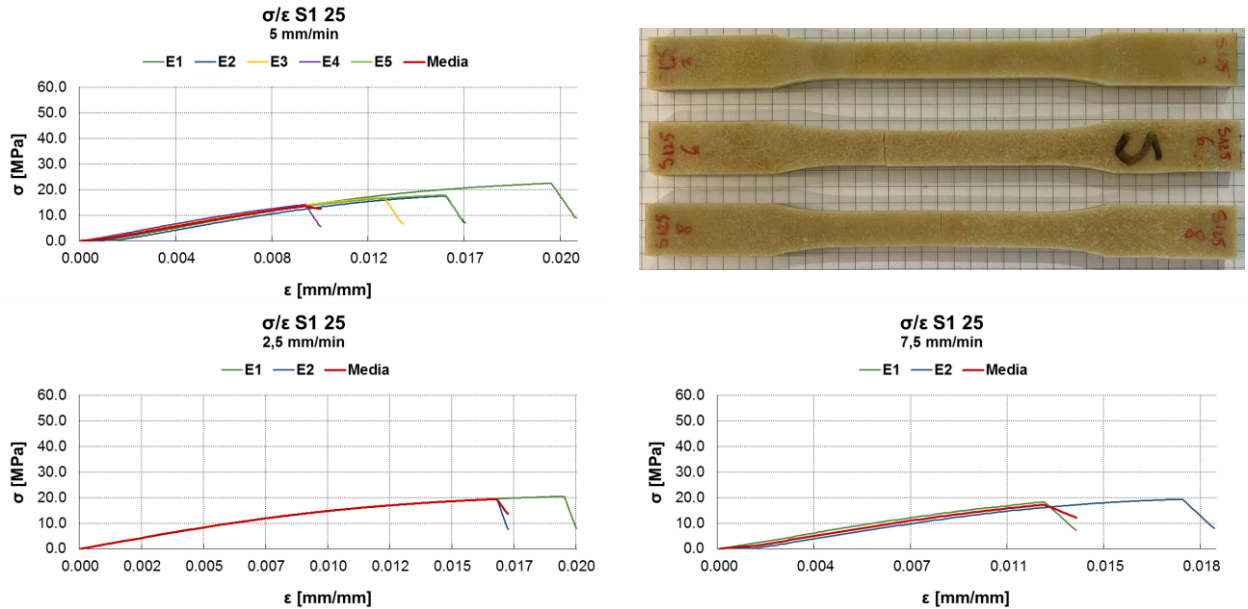


Fig. 32. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 25 – tracțiune

În fig. 32. sunt redată răspunsurile epruvetelor materialului S1 25 și, din nou, voi atrage atenția asupra aspectului cu totul diferit al materialelor formate cu prima metodă (*proaspăt* – S1 20) și cele turnate în a doua etapă (*maturat* S1 25). Deja este observabilă o tendință de descreștere a rezistenței materialelor odată cu creșterea concentrației de RVEEN/S1 în RE, fără însă a putea preciza dacă și prezența stirenului influențează, sau nu, comportamentele epruvetelor.

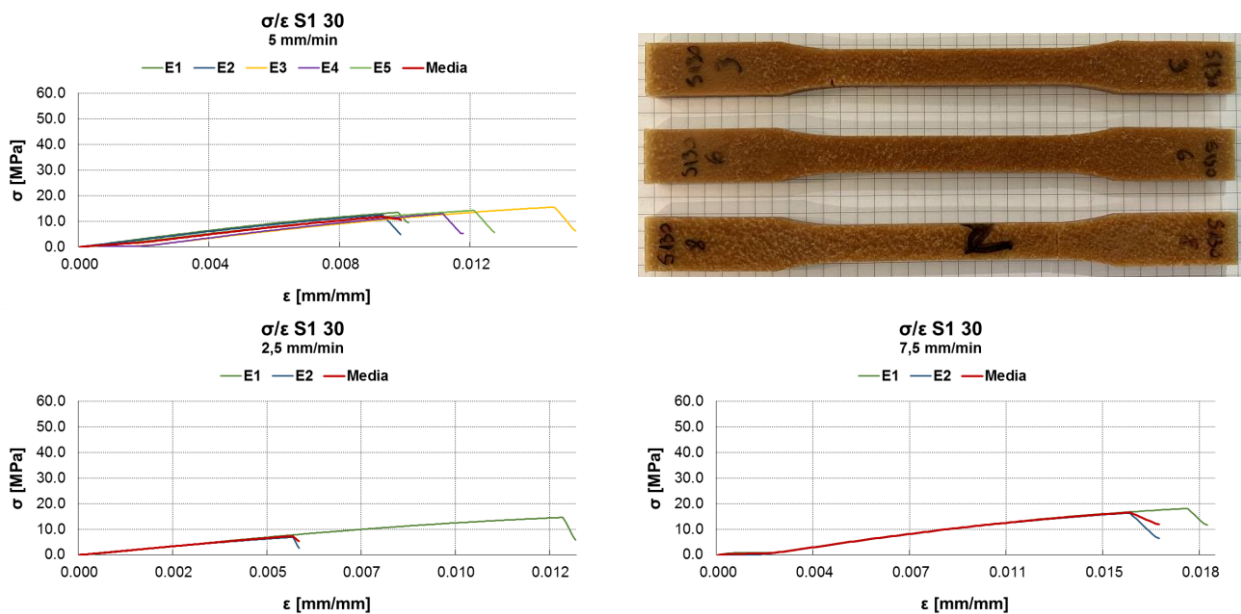


Fig. 33. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 30 - tracțiune

5.1.2 Teste de tracțiune – concluzii parțiale – S1

- testele la viteze diferite de încărcare au fost făcute pentru a putea, eventual, decela efectul prezenței în matricea epoxidică a unui *cauciuc* siliconic (un elastomer);
- se poate identifica o reducere a rezistenței la rupere prin tracțiune direct proporțională cu concentrația RVEEN/S1 în RE;
- în ceea ce privește deformația specifică la rupere nu se poate observa vreo dependență de viteza de încărcare sau de concentrația RVEEN/S1 în RE, dar aici trebuie luat în considerare și factorul generat de metoda de formare (*maturat/proaspăt*);
- pentru materialul S1 20 nu am avut suficiente epruvete – situația fiind generată de faptul că pierderile de material au fost foarte mari – materialul respectiv având concentrație mare RVEEN/S1 în RE are, în mod evident și un conținut mare de stiren;
- * un studiu cu concentrații mai fine în jurul valorii de 20% RVEEN/S1 în RE, ar putea să aducă anumite răspunsuri;
- încercând o analiză de scor (similară celei utilizate la analiza testelor tribologice) am ales trei parametri semnificativi – modulul de elasticitate (evaluat în domeniul micilor deformații, adică pentru ϵ între 0.005 și 0.01, din curba medie a materialului la viteza de încărcare corespunzătoare), deformația specifică minimă (corespunzătoare ruperii primei epruvete din set) și rezistența la rupere (efortul maxim înregistrat între toate răspunsurile epruvetelor din set, rezultatele scorurilor sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Analiza de scor pentru materialele S1 - tracțiune

S1	E			ϵ			σ			Total
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S1 05	1	1	1	2	1	1	2	1	1	11
S1 10	2	2	2	1	2	4	1	2	2	18
S1 15	3	3	3	5	3	3	3	5	3	31
S1 20	4	4	4	3	4	2	4	3	4	32
S1 25	5	5	5	4	5	6	5	4	5	44
S1 30	5	6	6	6	6	5	6	6	6	52

- pentru deformația specifică minimă nu se poate face niciun fel de apreciere legată de modul în care valoarea acestei ar depinde de concentrație sau de viteza de încărcare – așa după cum am precizat – acest parametru descrie densitatea defectelor în material;

5.1.3. Teste de încovoiere în trei puncte – S1

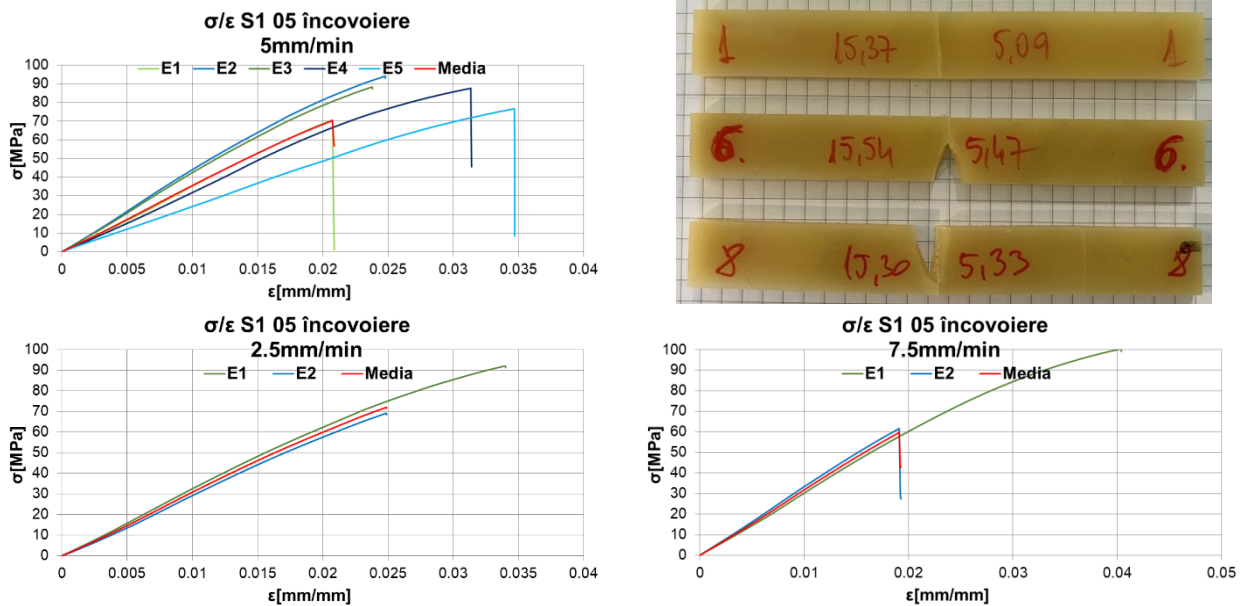


Fig. 35. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 05 – încovoiere în trei puncte

În fig. 35. sunt redată curbele individuale și cele medii, pentru testele de încovoiere în trei puncte realizate pe materialul S1 05, la cele trei viteze de încărcare, alături de imaginile unor epruvete rupte (respectând protocolul de la testele de tracțiune).

În fig. 36. prezintă rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte pentru materialul S1 10. și, în acest caz se poate observa faptul că deformații minime la rupere sunt comparabile.

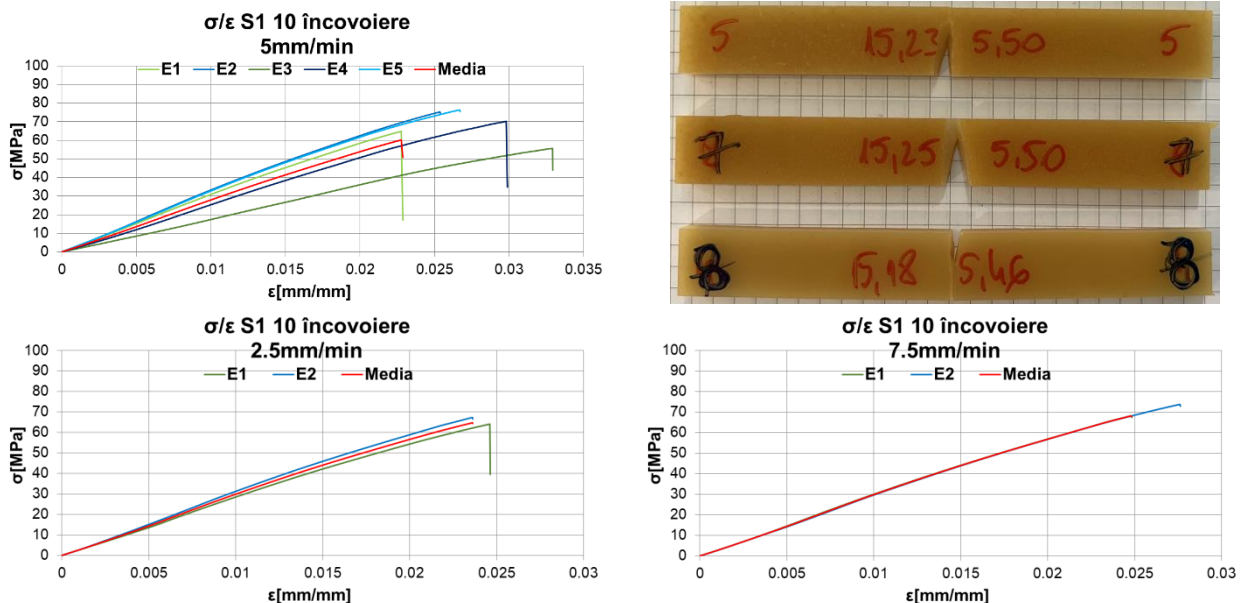


Fig. 36. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 10 – încovoiere în trei puncte

Pentru testele de încovoiere în trei puncte realizate pe materialul S1 15, rezultatele sunt prezentate în fig. 37. În acest caz se poate observa că ruperea primei epruvete are loc la o deformație mai mare în cazul vitezei standard decât în cazul celorlalte două viteze de încărcare (valori practic egale).

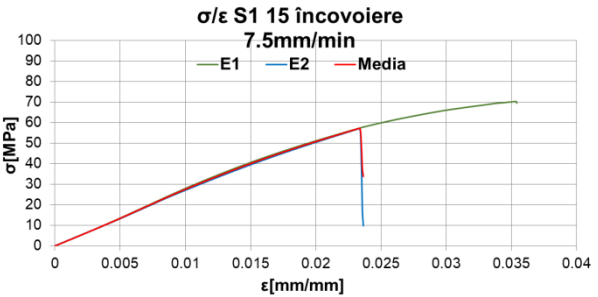
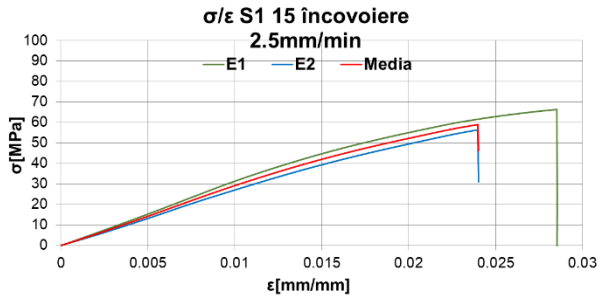
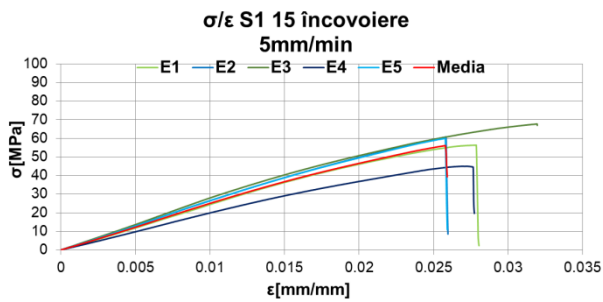


Fig. 37. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 15 – încovoiere în trei puncte

În fig. 38. sunt prezentate rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte efectuate pe epruvetele materialului S1 20.

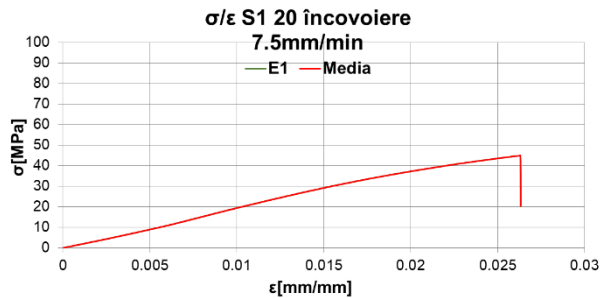
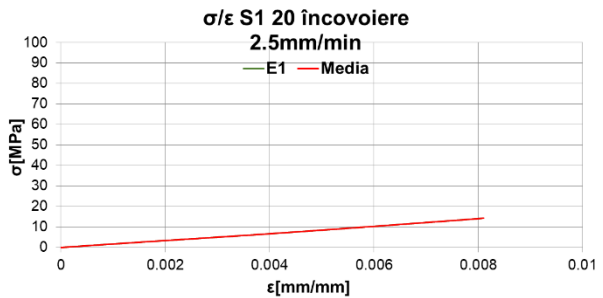
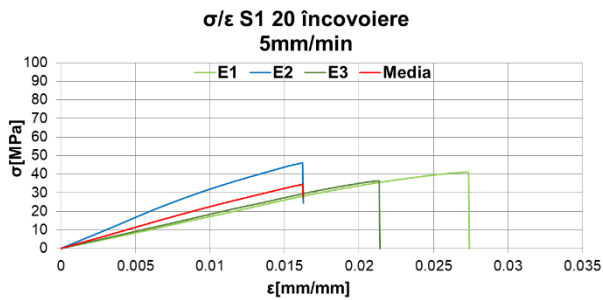
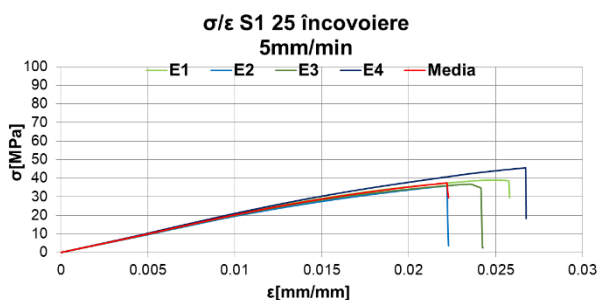


Fig. 38. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 20 – încovoiere în trei puncte

Pentru materialul S1 25, datele experimentale obținute (și imaginile epruvetelor) sunt redată în fig. 39. Epruvetele sunt rupte în zona de contact cu poansonul.



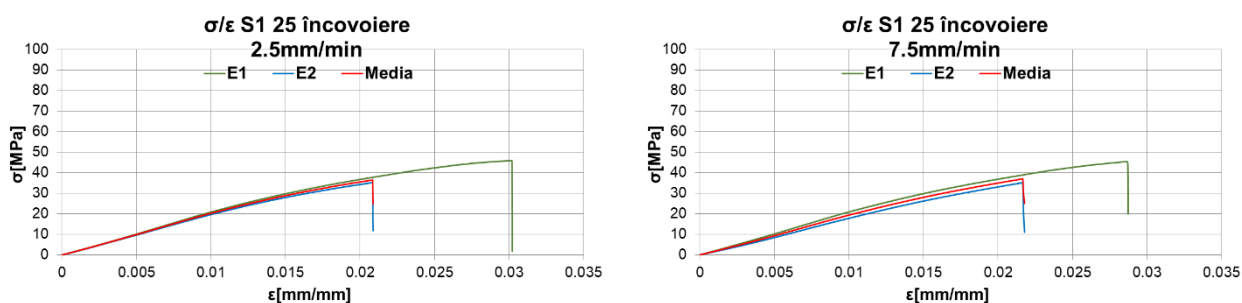


Fig. 39. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 25 – încovoiere în trei puncte

În cazul epruvetelor 1 și 6 fracturile sunt ușor deviate de la direcția pe care acționează poansonul ceea ce ar putea reprezenta o aliniere incorectă a epruvetei pe suporturi sau o alunecare a acesteia în timpul testului.

Pentru materialul cu cea mai mare concentrație S1 30, datele obținute în urma testărilor sunt date în fig. 40. Se poate observa aspectul neomogen al epruvetelor (aspect pe care l-am explicat și în cazul epruvetelor testate la tracțiune și care este cu atât mai pronunțat cu cât concentrația amestecului RVEEN/S1 în RE este mai mare – pentru materialele formate prin prima metodă).

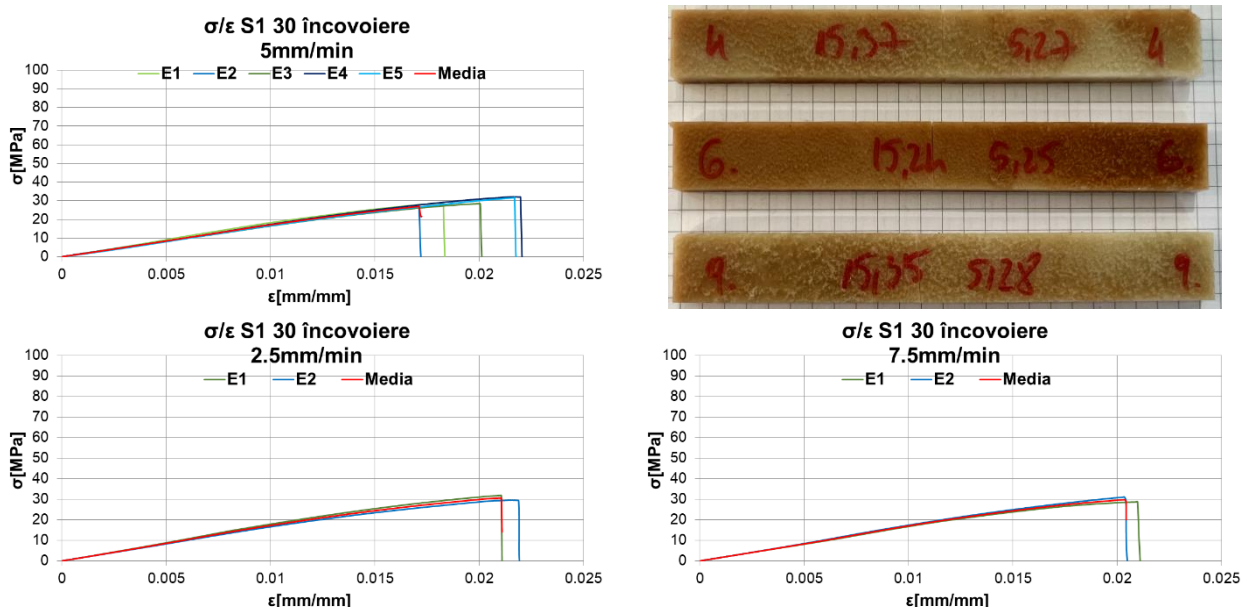


Fig. 40. Curbele σ/ϵ ale materialului S1 30 – încovoiere în trei puncte

5.1.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale – S1

- dispersia datelor experimentale scade odată cu creșterea concentrației de RVEEN/S1 în RE (evident este vorba despre testele efectuate la viteza standard de 5.0mm/min);
- la concentrații mici ale amestecului RVEEN/S1 în RE se observă fragmentarea epruvetelor, în timp ce, odată cu creșterea concentrației epruvetele se rup de-a lungul contactului cu poansonul;
- valorile modulului de elasticitate la încovoiere sunt invers proporționale cu concentrația de RVEEN/S1 în RE – mai puțin materialul S1 20 care și la testele tribologice a întrunit cel mai mare punctaj (cel mai slab comportament);
- rezistența la încovoiere este invers proporțională cu concentrația de amestec RVEEN/S1 în RE pentru toate materialele analizate în această clasă;
- rezultatele analizei de scor sunt prezentate în tabelul 6. – pentru cea mai mare valoare a modulului de elasticitate a fost asociată valoarea 1 și pentru cea mai mică valoare a

parametrului valoarea 6 (la fiecare dintre cele trei viteze de încărcare), am procedat identic și pentru ceilalți doi parametri – deformația la rupere (ruperea primei epruvete) și rezistența la rupere prin încovoiere;

Tabelul 6. Analiza de scor pentru materialele S1 – încovoiere în trei puncte

S1	E			ε			σ			Total
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S1 05	1	1	1	2	2	1	1	1	1	11
S1 10	3	2	2	1	3	6	2	2	2	23
S1 15	2	3	3	3	1	3	3	3	3	24
S1 20	5	5	5	5	4	4	4	5	5	42
S1 25	4	4	4	6	5	2	5	4	4	38
S1 30	6	6	6	4	6	5	6	6	6	51

5.1.5. Teste mecanice – concluzii parțiale – S1

• o analiză comparativă a datelor prezentate în fig. 34. și fig. 41. arată că modulul de elasticitate la încovoiere are valori mai mari decât modulul de elasticitate la tracțiune (pentru fiecare material și pentru fiecare viteză de încărcare;

Tabelul 7. Analiza de scor pentru materialele S1 (parametrii mecanici)

S1	Modul de elasticitate						Deformație la rupere						Rezistența la rupere						Total
	tracțiune			încovoiere			tracțiune			încovoiere			tracțiune			încovoiere			
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S1 05	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2	2	1	2	1	1	1	1	1	22
S1 10	2	2	2	3	2	2	1	2	4	1	3	6	1	2	2	2	2	2	41
S1 15	3	3	3	2	3	3	5	3	3	3	1	3	3	5	3	3	3	3	55
S1 20	4	4	4	5	5	5	3	4	2	5	4	4	4	3	4	4	5	5	74
S1 25	5	5	5	4	4	4	4	5	6	6	5	2	5	4	5	5	4	4	82
S1 30	5	6	6	6	6	6	6	6	5	4	6	5	6	6	6	6	6	6	103

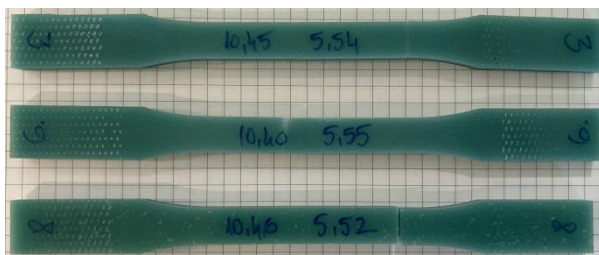
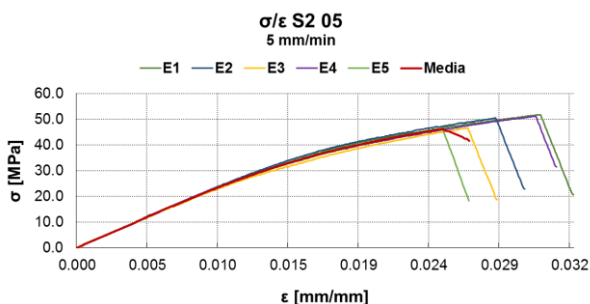
• răspunsul mecanic general este invers proporțional cu concentrația de RVEEN/S1 în RE (nimic neașteptat).

5.2. Analiza mecanică a materialelor S2

5.2.1. Teste de tracțiune

În fig. 42. sunt redate rezultatele experimentale obținute în urma testelor de tracțiune și, bineînțeles, imaginile a trei epruvete testate, pentru materialul S2 05. Rezultatele sunt foarte grupate și acesta este un semn pozitiv legat de omogenitatea materialului analizat.

Analiza imaginii poate conduce la concluzia că la vitezele de testare de 2.5mm/min și 5.0mm/min există și o deformație remanentă (epruvetele testate la aceste viteze sunt mai lungi decât epruveta 8, testată la 7.5mm/min).



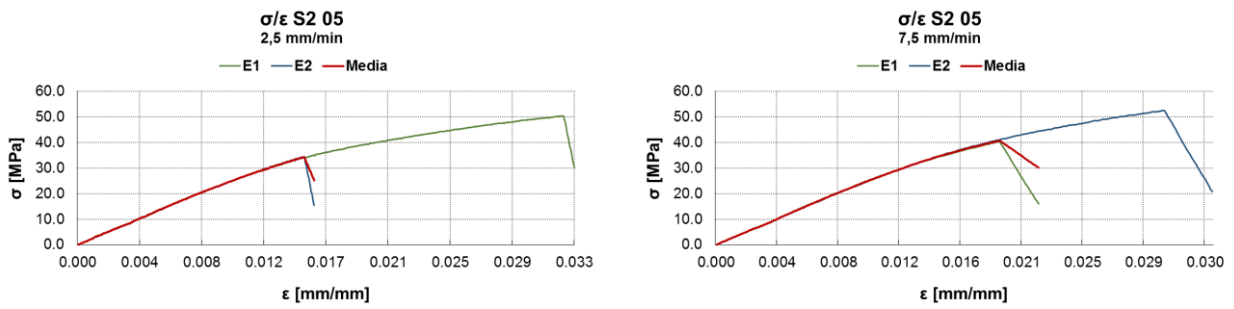


Fig. 42. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 05 – tracțiune

Materialul S2 10 este format cu prima metodă de formare (proaspăt) și rezultatele testelor de tracțiune sunt prezentate în fig. 43. În acest caz sunt vizibile fracturile cu fragmentare ale epruvetelor testate (indiferent de viteza de încărcare).

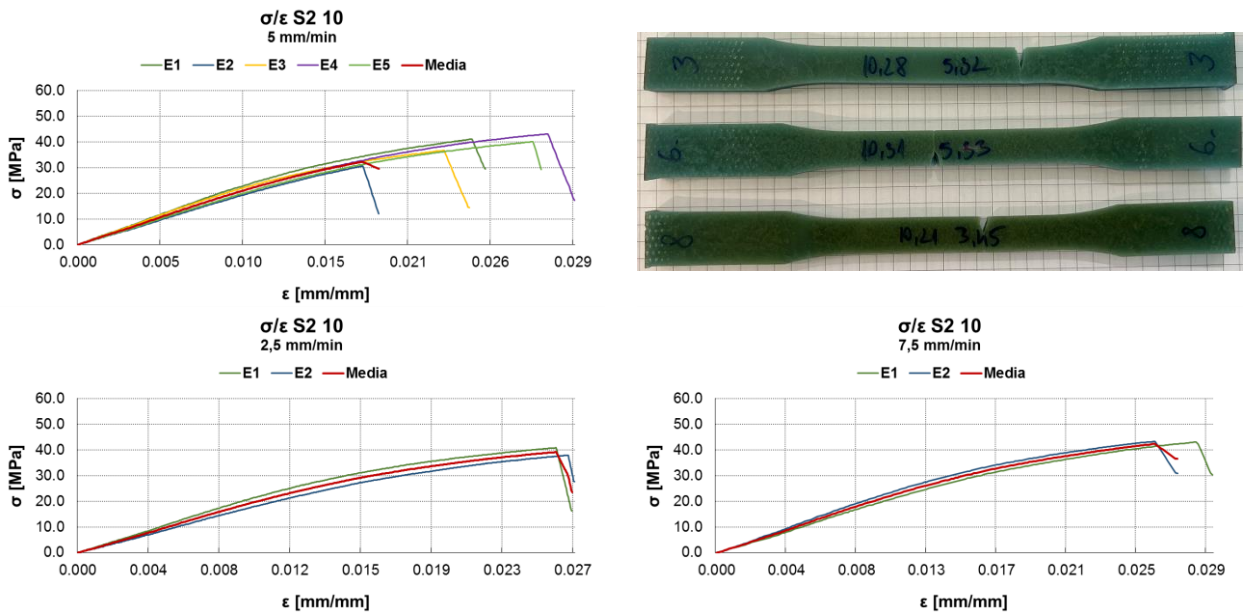


Fig. 43. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 10 – tracțiune

În fig. 44. prezint rezultatele obținute, în urma testelor de tracțiune, pentru materialul S2 15.

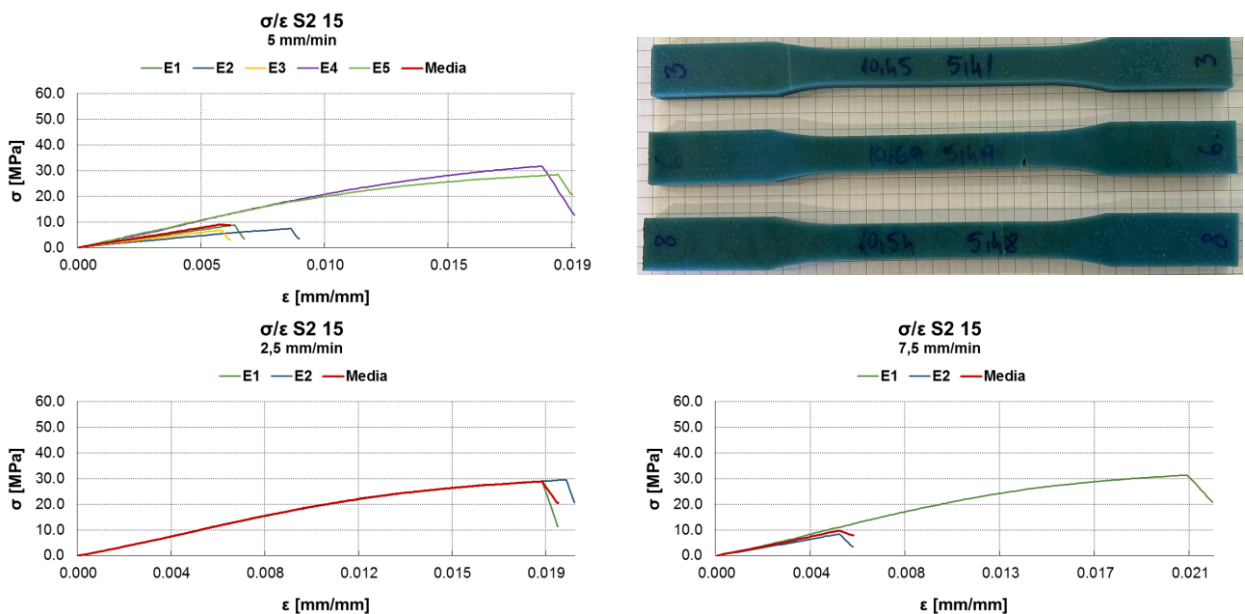
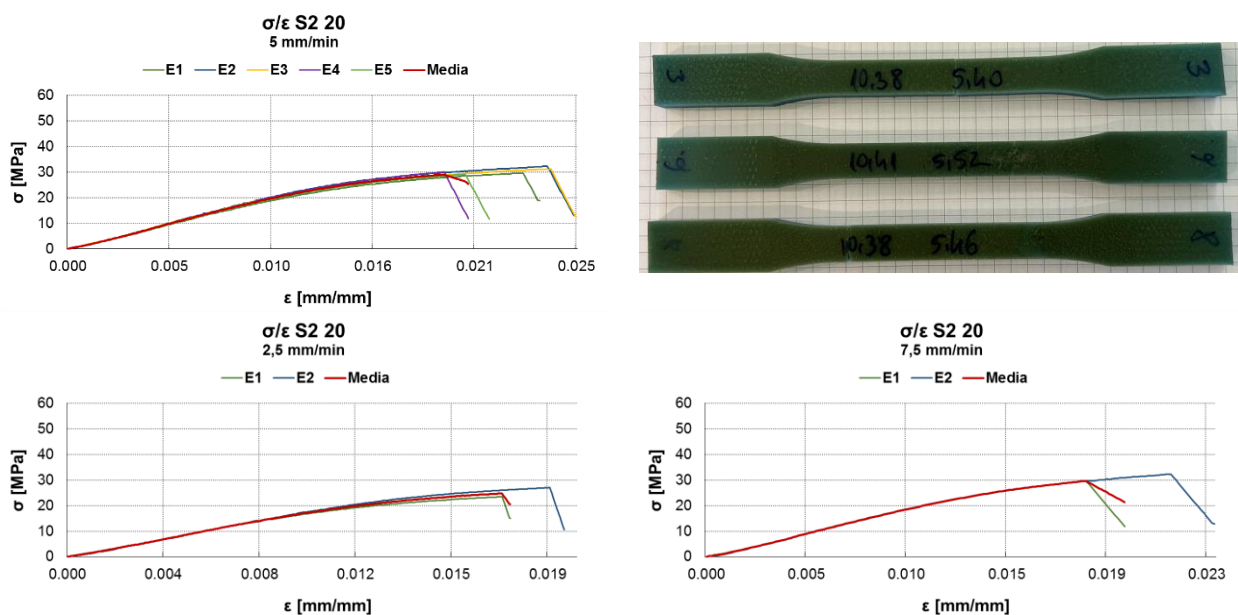
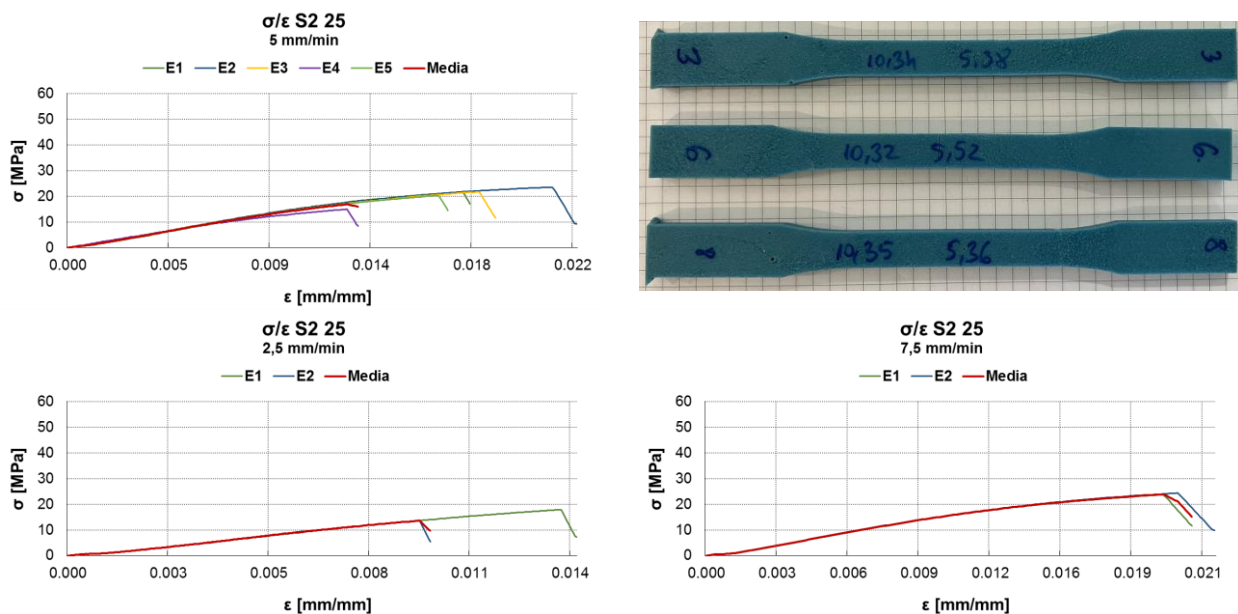


Fig. 44. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 15 – tracțiune

În fig. 45. redau, sub formă grafică, rezultatele obținute pentru materialul S2 20 în urma efectuării testelor de tracțiune. Materialul este unul proaspăt așa încât, spre deosebire de materialul anterior analizat, se poate vorbi despre influența stirenului și aceasta este vizibilă chiar din aspectul epruvetelor testate (prezentate, de asemenea).



În seria materialelor realizate cu S2 urmează, evident, un material de tip *maturat* (format prin a doua metodă de formare). Culoarea mai deschisă a epruvetelor se datorează absenței stirenului. Rezultatele testelor de tracțiune pentru acest material, S2 25, sunt redată în fig. 46, alături de imaginile celor trei epruvete alese (conform algoritmului menționat, de la început).



Ultimul material al clasei – S2 30 – este prezentat, din perspectiva rezultatelor testelor de tracțiune, în fig. 47.

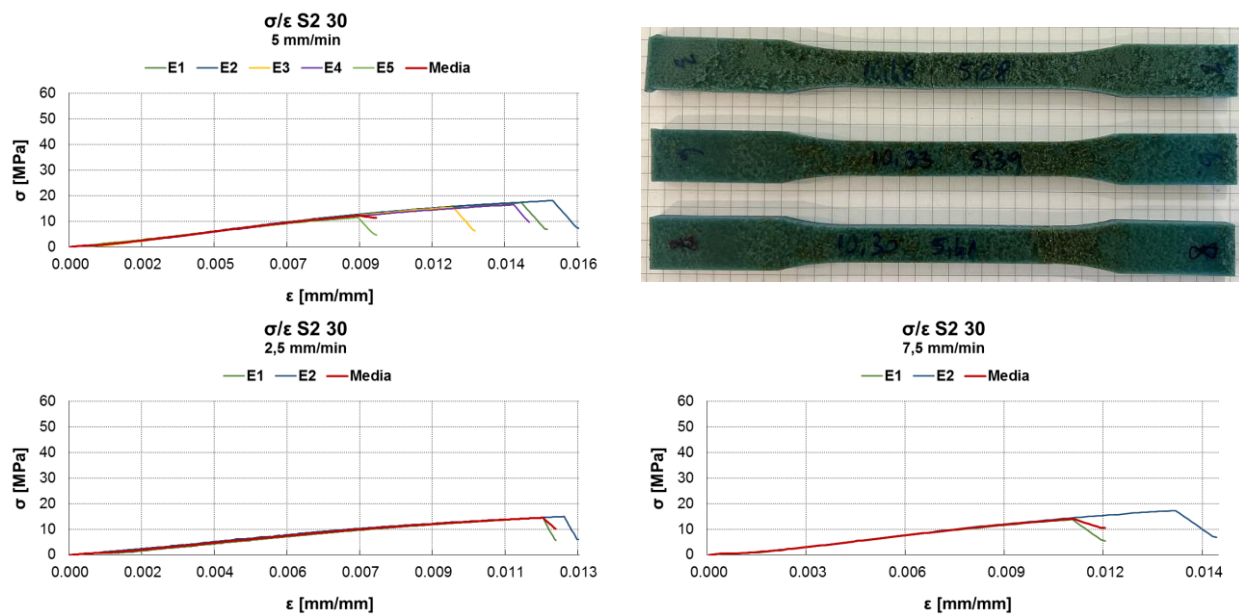


Fig. 47. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 30 – tracțiune

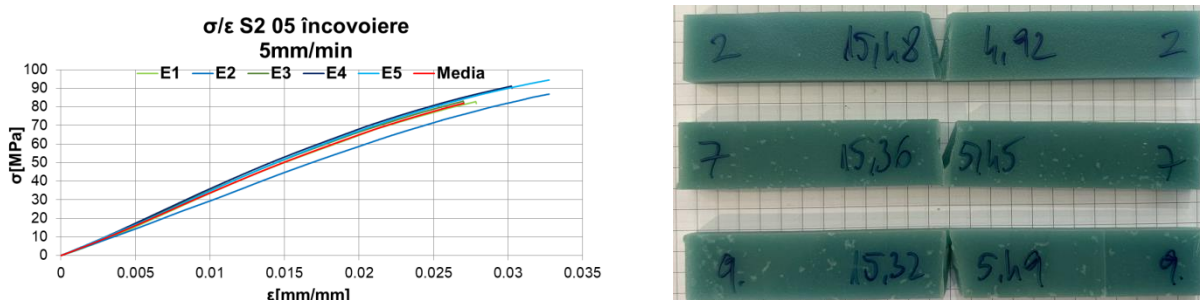
5.2.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale – S2

- comportamentul materialelor (răspunsurile la testele de tracțiune) este asemănător comportamentului general observat și la materialele din clasa S1;
- se poate observa o scădere a rezistenței la rupere odată cu creșterea concentrației amestecului RVEEN/S2 în RE și aceasta este însoțită de o reducere a deformației specifice la rupere (a primei
- ruperea primei epruvete nu este neapărat un parametru semnificativ pentru lotul de materiale ci reprezintă, mai degrabă, un indicator al prezenței defectelor;
- ruperea ultimei epruvete ar putea fi caracteristica materialului perfect, dar și în acest caz testele ar trebui făcute pe loturi statistice semnificative;
- în tabelul 8. se regăsesc rezultatele analizei de scor a răspunsurilor materialelor în urma testelor de tracțiune;

Tabelul 8. Analiza de scor pentru materialele S2 – tracțiune

S2	E			ϵ			σ			Total
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S2 05	1	1	1	4	1	3	1	1	1	14
S2 10	2	2	2	1	3	1	2	2	2	17
S2 15	3	4	4	2	6	6	3	4	4	36
S2 20	4	3	3	3	2	4	4	3	3	29
S2 25	5	5	5	6	4	2	5	5	5	42
S2 30	5	6	6	5	5	5	6	6	6	50

5.2.3. Teste de încovoiere în trei puncte



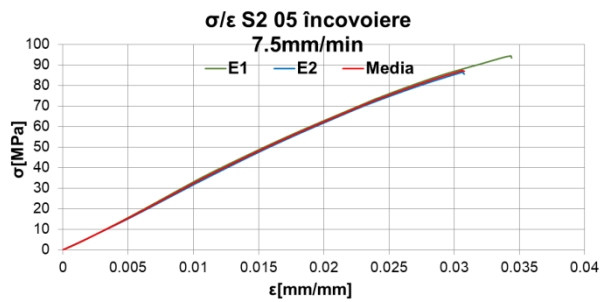
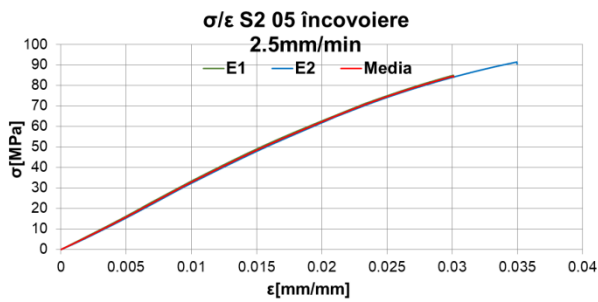


Fig. 49. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 05 – încovoiere în trei puncte

În fig. 49. sunt redată rezultatele experimentale obținute în urma testelor de încovoiere în trei puncte ale epruvetelor materialului S2 05.

Următorul material – realizat prin prima metodă de formare – S2 10 – a fost testat și rezultatele sunt redată în fig.50.

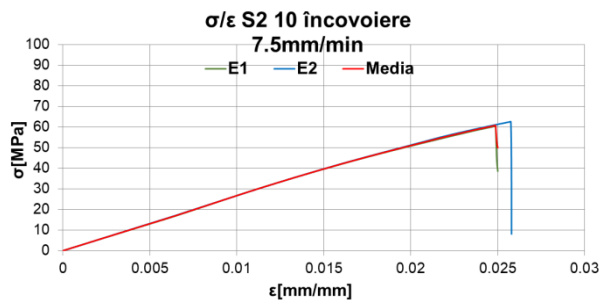
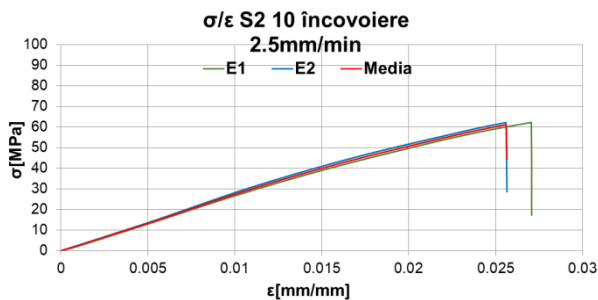
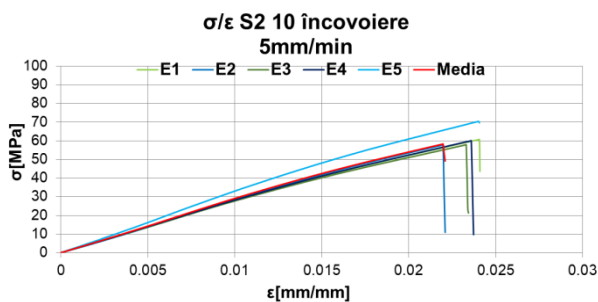
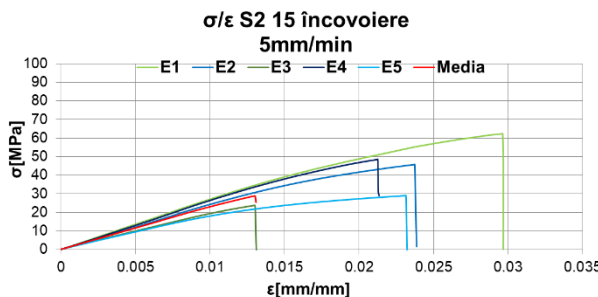


Fig. 50. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 10 – încovoiere în trei puncte

În fig. 51. sunt redată rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte efectuate pe materialul *problemă* – S2 15. Se poate observa cu ușurință dispersia semnificativă a datelor experimentale ceea ce confirmă faptul că materialul analizat este unul destul de instabil (dispersia mare există și la datele obținute în urma testelor de încovoiere în trei puncte la viteze de încărcare diferite de viteza standard – deși nu sunt testate decât câte două epruvete).



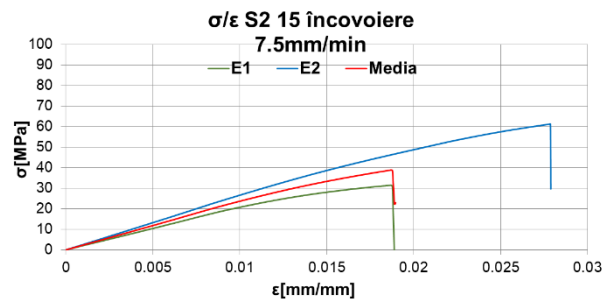
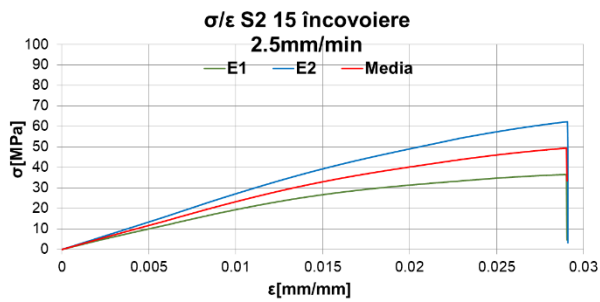


Fig. 51. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 15 – încovoiere în trei puncte

În fig. 52. sunt cuprinse informațiile obținute în urma testării la încovoiere în trei puncte a materialului S2 20.

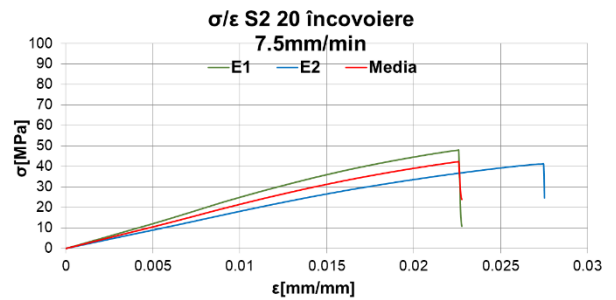
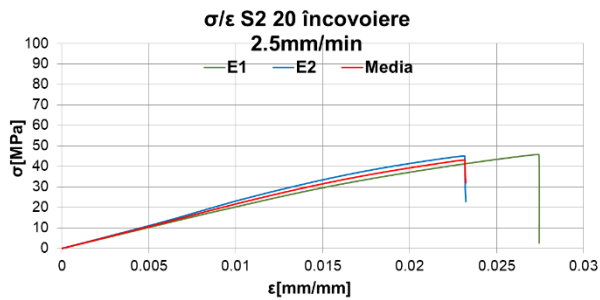
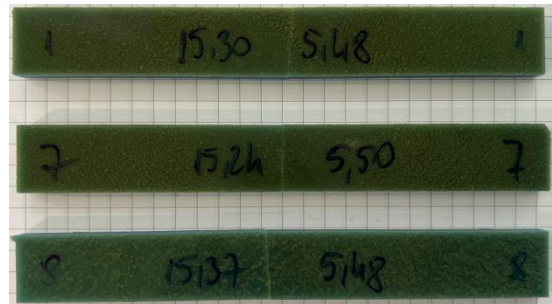
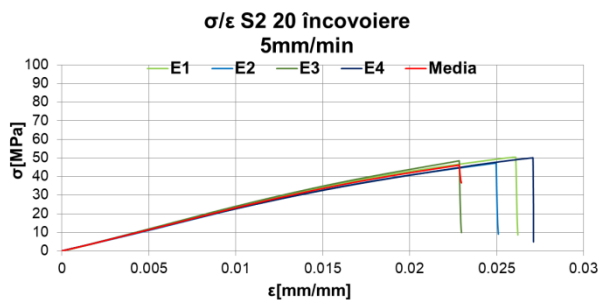


Fig. 52. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 20 – încovoiere în trei puncte

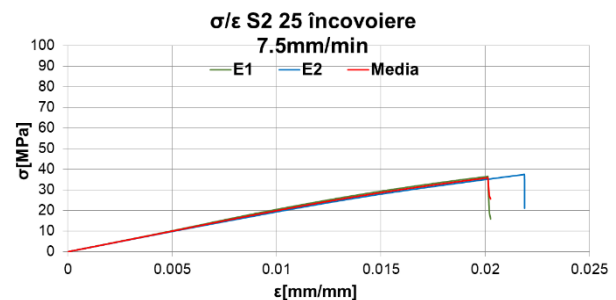
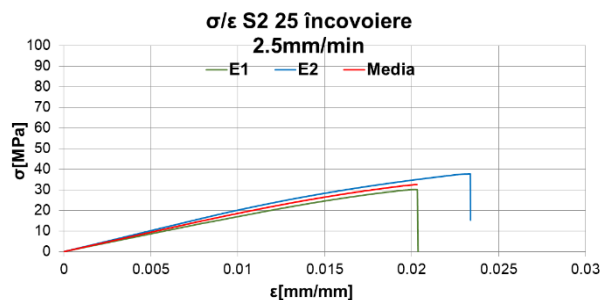
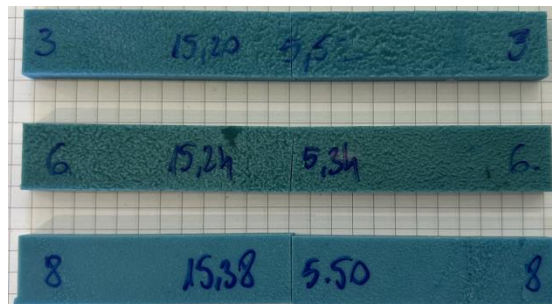
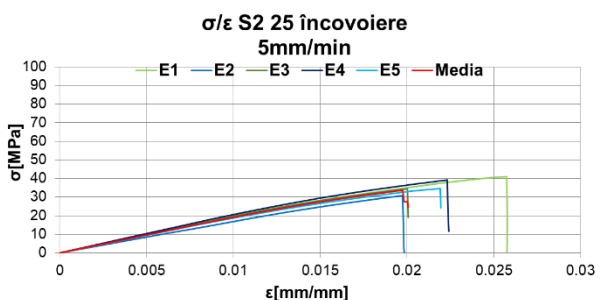


Fig. 53. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 25 – încovoiere în trei puncte

Pentru materialul S2 30, rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte sunt prezentate

în fig. 54. După cum era de așteptat valorile eforturilor medii maxime sunt mai scăzute decât în cazul celorlalte materiale din aceeași clasă. Spun că era de așteptat deoarece și în cazul materialelor din clasa S1 am avut același efect al creșterii concentrației.

Și în acest caz fracturile sunt *curate* – fără mici fragmente detașate – și se află în planul în lungul căruia a acționat poansonul.

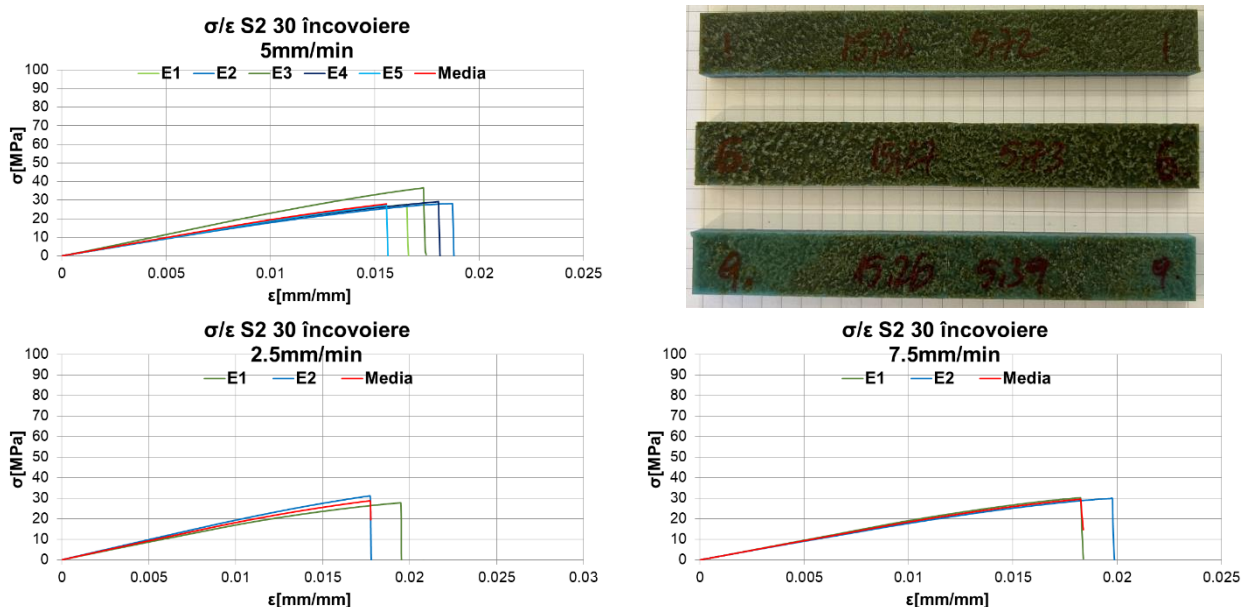


Fig. 54. Curbele σ/ϵ ale materialului S2 30 – încovoiere în trei puncte

5.2.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale – S2

- ca și în cazul testelor de tracțiune se constată comportamentul diferit al materialului S2 15, deși ne-am fi așteptat ca acesta să se comporte mai bine (din perspectiva absenței unei cantități semnificative de stiren în matricea finală);
- în ceea ce privește analiza de scor pentru materialele din clasa S2, rezultatele acestora sunt cuprinse în tabelul 9.;

Tabelul 9. Analiza de scor pentru materialele S2 – încovoiere în trei puncte

S2	E			ϵ			σ			Total
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S2 05	1	1	1	1	1	1	1	1	1	9
S2 10	2	2	2	3	3	2	3	2	2	21
S2 15	3	3	3	2	6	5	2	3	3	30
S2 20	4	4	5	4	2	3	4	5	5	36
S2 25	5	5	4	5	4	4	5	4	4	40
S2 30	6	6	6	6	5	6	6	6	6	53

5.2.5. Teste mecanice – concluzii parțiale – S2

- asemenea analizei finale a materialelor din clasa S1, nu se pot spune foarte multe lucruri care să nu fi fost așteptate – valorile modulului de elasticitate, ale efortului maxim la rupere și ale deformației la rupere scad odată cu creșterea concentrației de amestec RVEEN/S2 în RE;
- semnificativ, dintr-un anumit punct de vedere, este materialul S2 15 (care are și cel mai slab comportament tribologic general) și al cărui comportament mecanic nu se încadrează în tendința generală a materialelor din clasa lui;
- analiza generală de scor pentru materialele clasei S2, în ceea ce privește comportamentul mecanic, a condus la rezultatele cuprinse în tabelul 10.;

Tabelul 10. Analiza de scor pentru materialele S2 (parametri mecanici)

S2	Modul de elasticitate						Deformație la rupere						Rezistența la rupere						Total
	tracțiune			încovoiere			tracțiune			încovoiere			tracțiune			încovoiere			
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S2 05	1	1	1	1	1	1	4	1	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	23
S2 10	2	2	2	2	2	2	1	3	1	1	3	6	2	2	2	3	2	2	38
S2 15	3	4	4	3	3	3	2	6	6	3	1	3	3	4	4	2	3	3	66
S2 20	4	3	3	4	4	5	3	2	4	5	4	4	4	3	3	4	5	5	65
S2 25	5	5	5	5	5	4	6	4	2	6	5	2	5	5	5	5	4	4	82
S2 30	5	6	6	6	6	6	5	5	5	4	6	5	6	6	6	6	6	6	103

5.3. Analiza mecanică a materialelor S3

5.3.1. Teste de tracțiune

În fig. 55. sunt prezentate rezultatele testelor de tracțiune efectuate (în aceleași condiții ca și până acum) pe epruvete extrase din plăcile formate din acest amestec – S3 05.

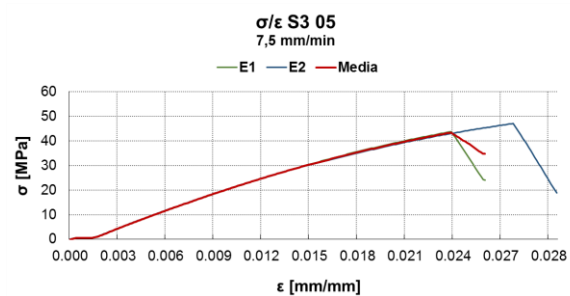
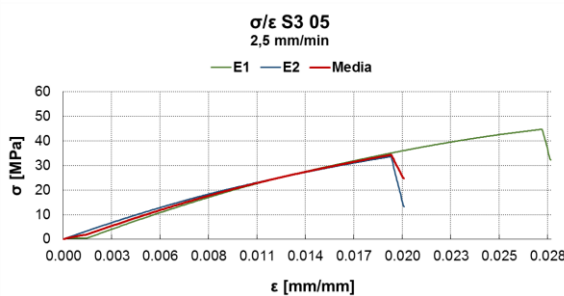
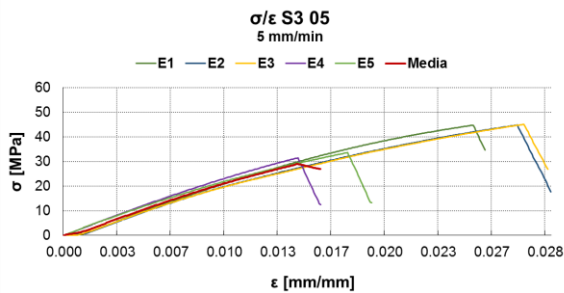


Fig. 55. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 05 – tracțiune

În fig. 56. sunt expuse rezultatele obținute în urma efectuării testelor de tracțiune, pentru materialul S3 10 – material format prin prima metodă de formare (*proaspăt*).

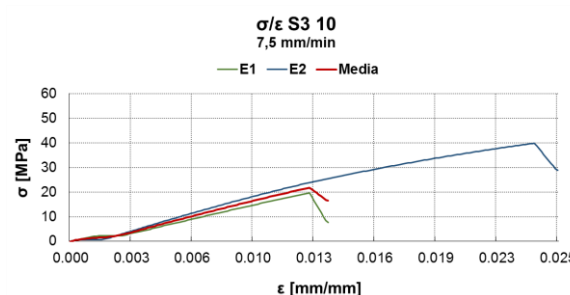
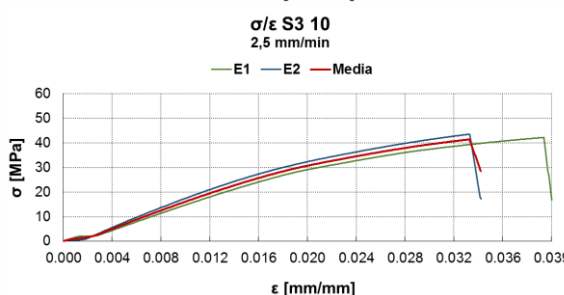
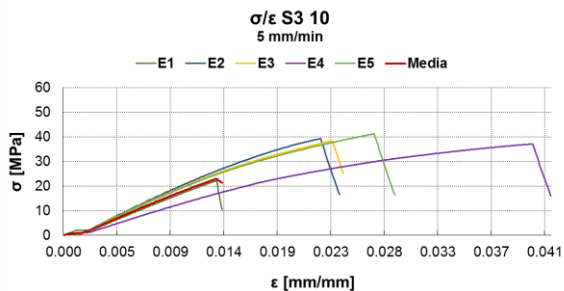


Fig. 56. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 10 – tracțiune

Materialul S3 15 a fost testat și rezultatele sunt redate în fig. 57. De această dată epruveta testată la viteză mare de încărcare este cea din care lipsește un mic fragment în zona de fractură.

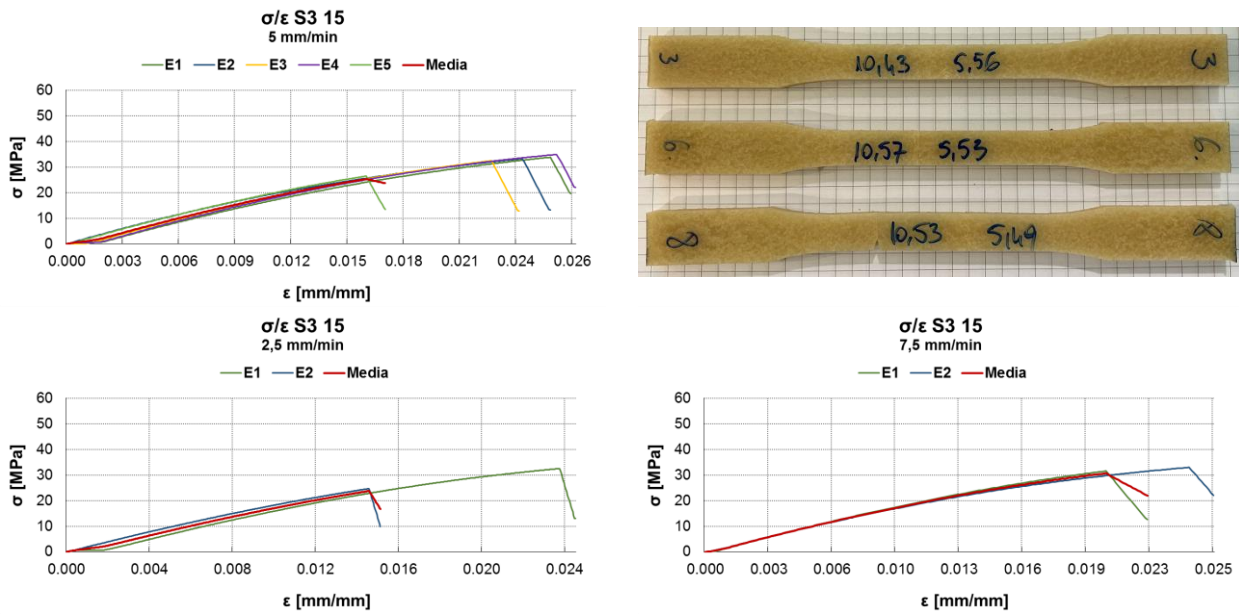


Fig. 57. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 15 – tracțiune

În ceea ce privește datele pentru materialul S3 20, acestea sunt prezentate în fig. 58. Ca și în cazul materialelor prezentate până acum (în această clasă) nu se poate vorbi despre transparența materialelor chiar dacă toate componentele amestecului sunt transparente.

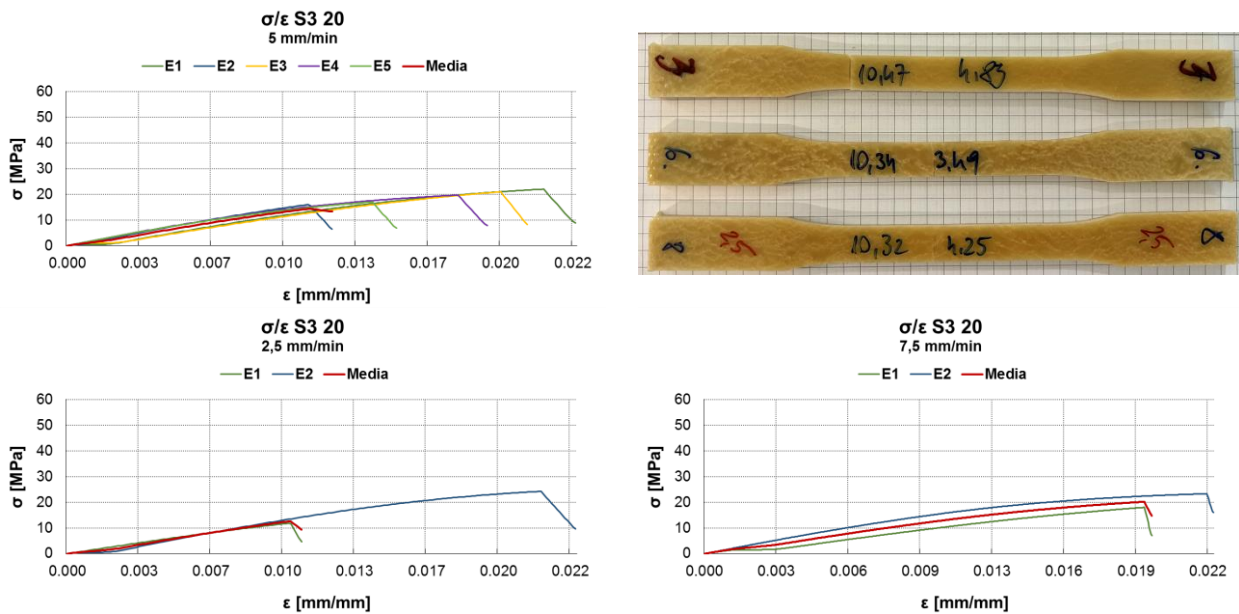
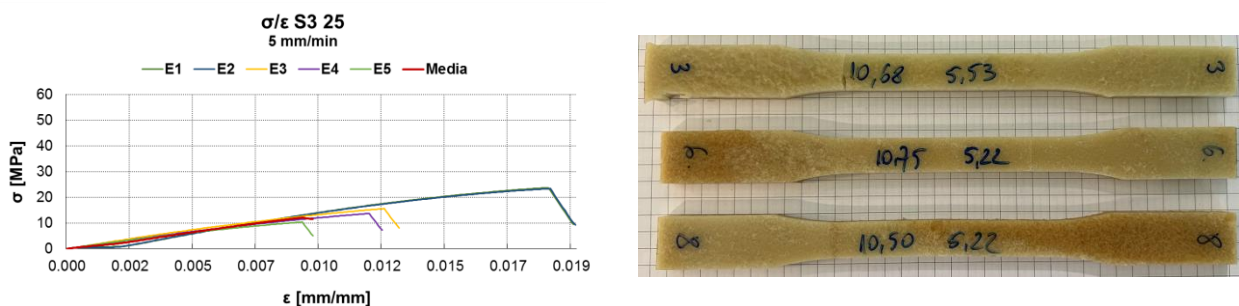


Fig. 58. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 20 – tracțiune



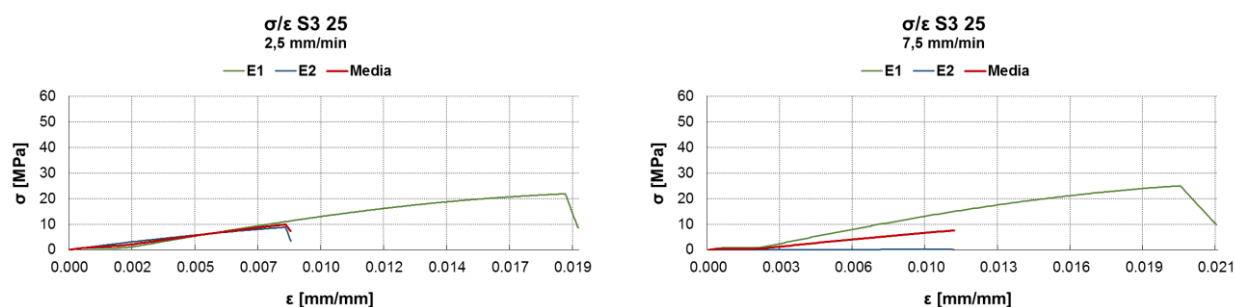


Fig. 59. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 25 – tracțiune

În fig. 59. sunt redată rezultatele obținute în urma testelor de tracțiune pe epruvetele materialului S3 25 (*maturat*).

Se poate observa, de asemenea, că una dintre epruvetele testate la viteza de încărcare de 7.5mm/min a alunecat din bacuri (eroare experimentală generată de oboseală).

În ceea ce privește materialul S3 30, rezultatele testelor se regăsesc în fig. 60.

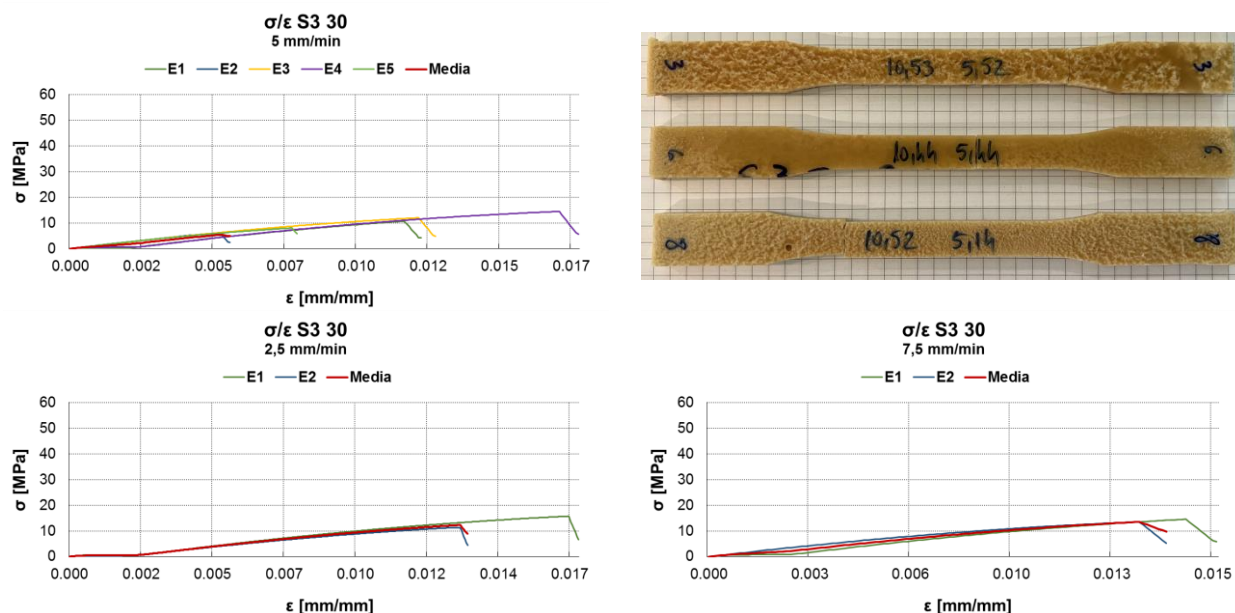


Fig. 60. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 30 – tracțiune

5.3.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale – S3

- profilurile curbelor σ/ϵ diferă de cele înregistrate pentru celelalte două clase de materiale, prin apariția unui palier de elasticitate care depinde, aparent, de viteza de încărcare a materialului, ca să fac o analogie – asemănător răspunsurilor dependente de timp din reologie;
- această situație (imposibilitatea de a face corelații) este redată și de analiza de scor ale cărei rezultate sunt prezentate în tabelul 11.;

Tabelul 11. Analiza de scor pentru materialele S3 – tracțiune

S3	E			ϵ			σ			Total
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S3 05	1	1	1	2	2	1	1	1	1	11
S3 10	2	2	2	1	3	6	2	2	2	22
S3 15	3	4	4	3	1	3	3	3	3	27
S3 20	4	3	3	5	4	4	4	5	5	37
S3 25	5	5	5	6	5	2	5	4	4	41
S3 30	6	6	6	4	6	5	6	6	6	51

5.3.3. Teste de încovoiere în trei puncte

În fig. 63. sunt expuse curbele individuale ale epruvetelor și mediile acestora (comportament general al materialului) pentru testele efectuate pentru materialul S3 05.

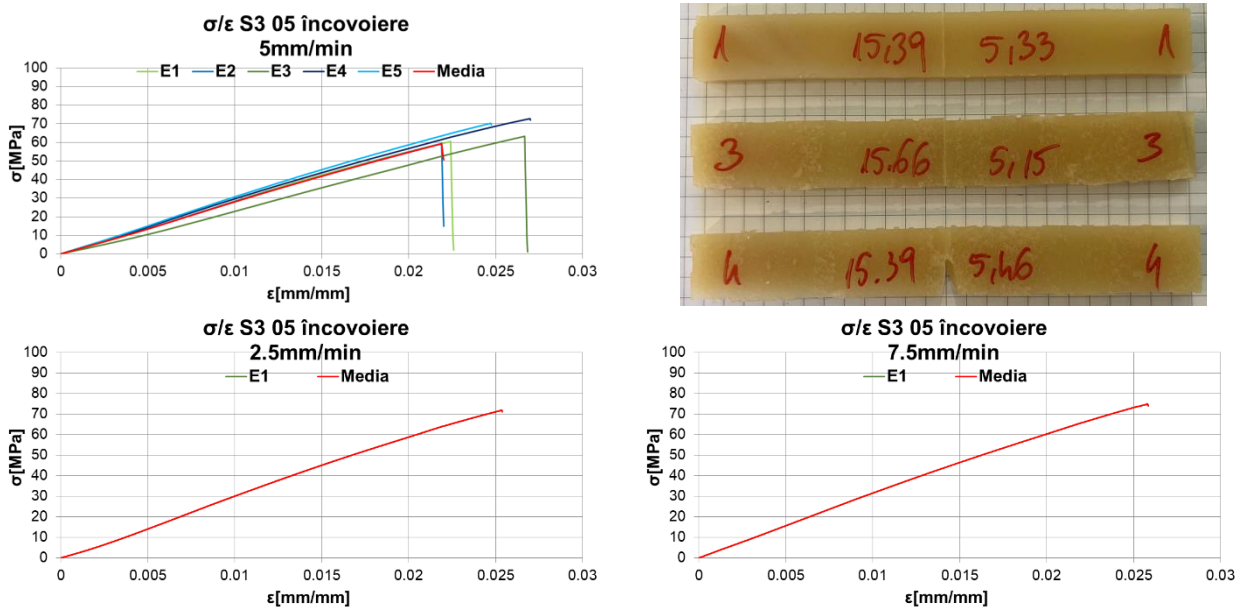


Fig. 63. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 05 – încovoiere în trei puncte

Pentru următorul material al clasei – S3 10 – datele rezultate în urma testelor sunt date în fig. 64.

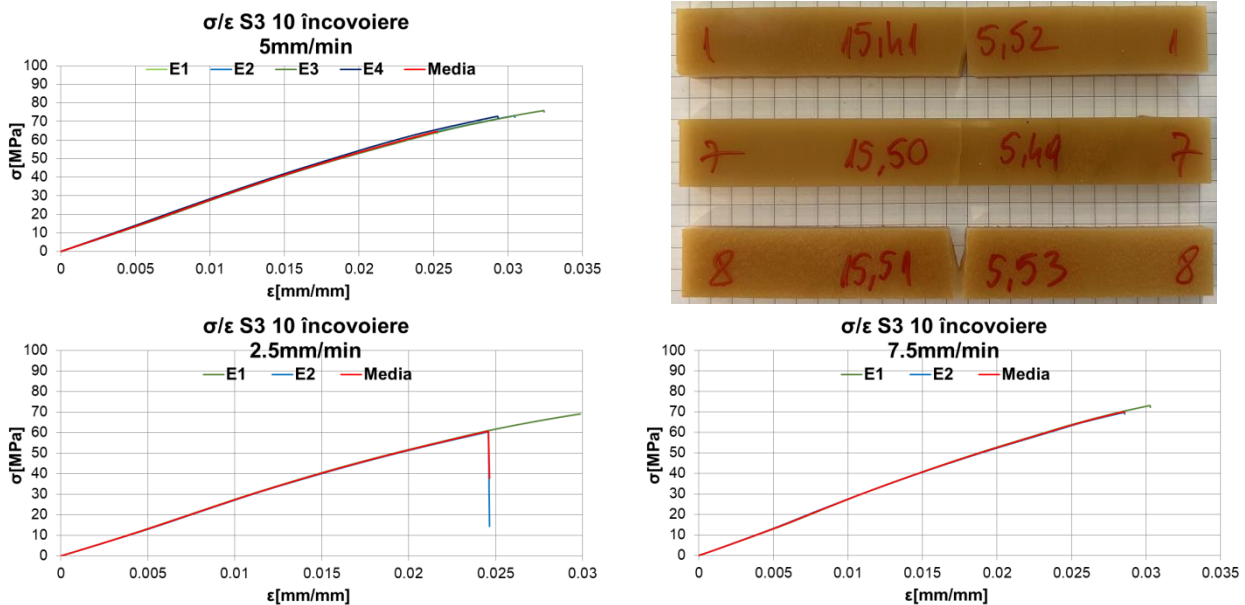


Fig. 64. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 10 – încovoiere în trei puncte

În fig. 65. sunt redate rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte pentru materialul S3 15.

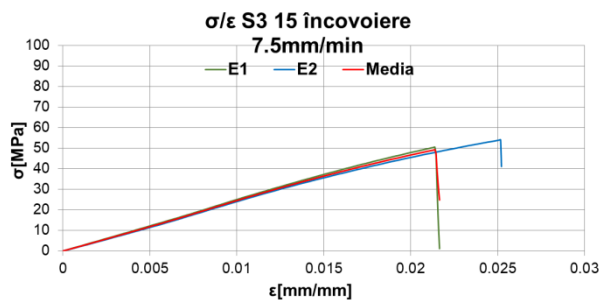
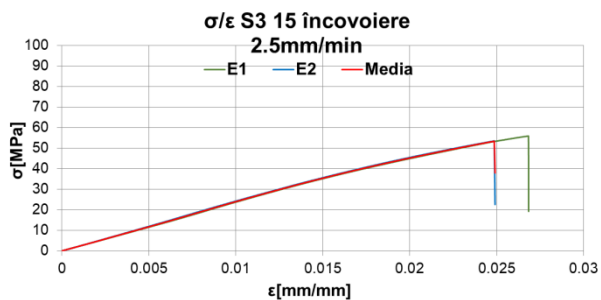
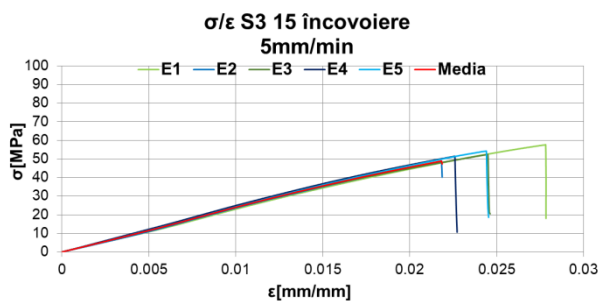


Fig. 65. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 15 – încovoiere în trei puncte

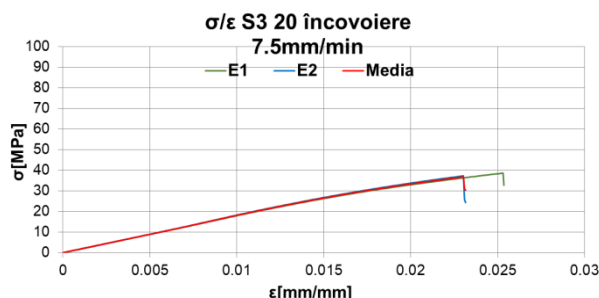
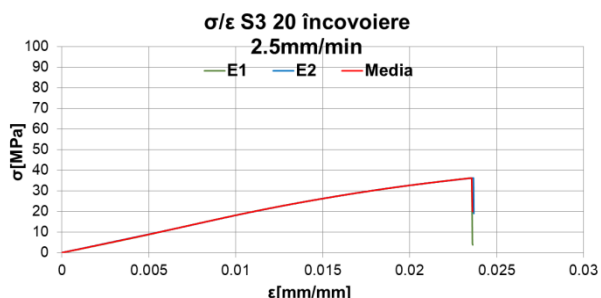
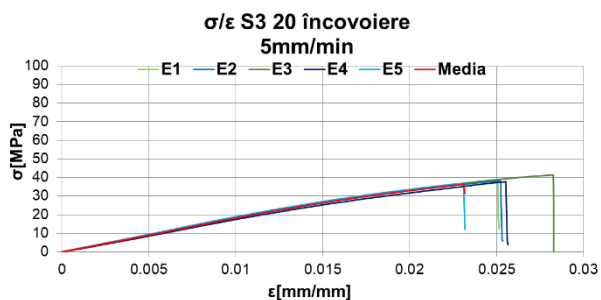
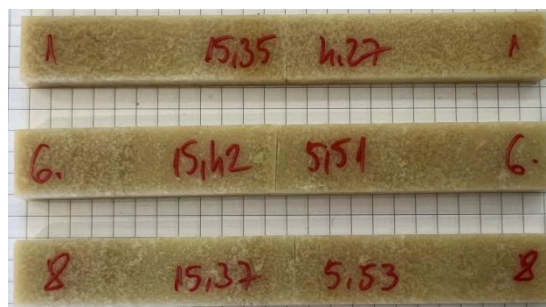
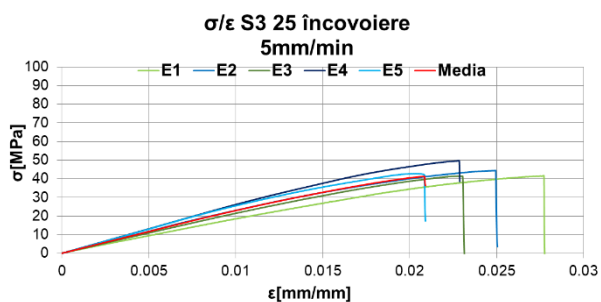


Fig. 66. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 20 – încovoiere în trei puncte

În fig. 67. sunt prezentate rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte pentru epruvetele materialului S3 25 (ultimul realizat prin cea de-a doua metodă de formare).



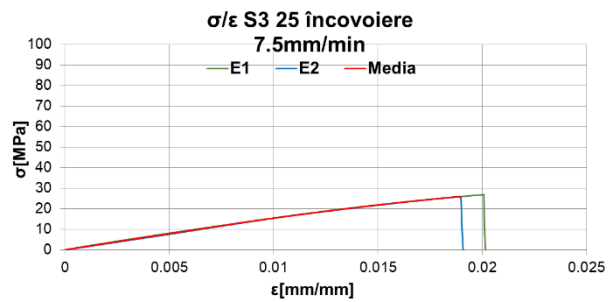
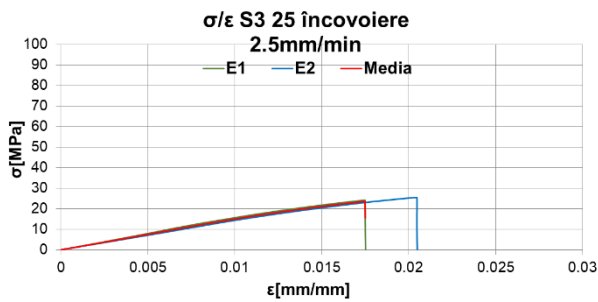


Fig. 67. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 25 – încovoiere în trei puncte

În fine ultima analiză de material se referă la rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte realizate pe epruvetele materialului S3 30, format prin prima metodă (*proaspăt*) – fig. 68.

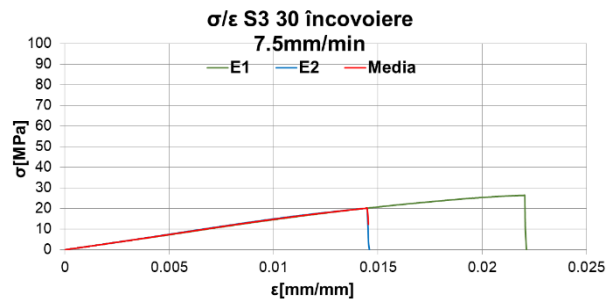
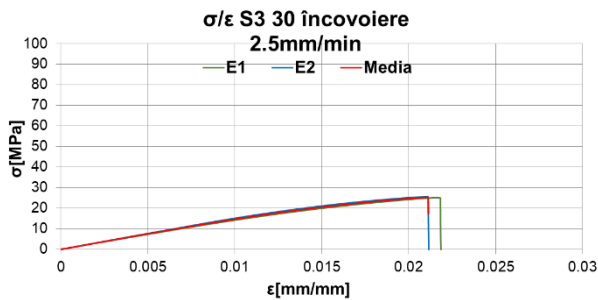
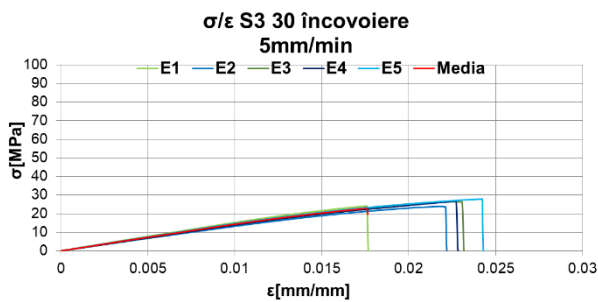


Fig. 68. Curbele σ/ϵ ale materialului S3 30 – încovoiere în trei puncte

5.3.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale – S3

- nu există fapte semnificative de semnalat în legătură cu materialele din clasa S3 cu excepția, poate a aspectului omogen și la concentrații mari ale amestecului RVEEN/S3 în RE;
- comparative cu celelalte clase dispersiile datelor experimentale nu mai sunt așa de mari, cu excepția materialului S3 25 (dispersie neașteptată la această concentrație a amestecului RVEEN/S3 în RE);
- evoluțiile parametrilor semnificativi – modulul de elasticitate, rezistența la rupere și deformația minimă la rupere sunt prezentate în fig. 69.;
- ca și în cazul celorlalte două clase modulul de elasticitate la încovoiere scade odată cu creșterea concentrației amestecului RVEEN/S3 în RE;
- în fine, rezultatele analizei de scor pentru materialele din clasa S3 sunt redată în tabelul 12.

Tabelul 12. Analiza de scor pentru materialele S3 – încovoiere în trei puncte

S3	E			ϵ			σ			Total
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S3 05	1	1	1	1	4	2	1	2	1	14
S3 10	2	2	2	3	1	1	2	1	2	16
S3 15	3	3	3	2	3	4	3	3	3	27
S3 20	4	5	5	4	2	3	4	5	4	36
S3 25	5	4	4	6	5	5	6	4	5	44
S3 30	6	6	6	5	6	6	5	6	6	52

5.3.5. Teste mecanice – concluzii parțiale – S3

• analizând împreună scorurile obținute de materiale pentru testele de tracțiune și pentru testele de încovoiere în trei puncte obținem analiza de scor prezentată în tabelul 13.

Tabelul 13. Analiza de scor pentru materialele S3 (parametri mecanici)

S3	Modul de elasticitate						Deformație la rupere						Rezistența la rupere						Total
	tracțiune			încovoiere			tracțiune			încovoiere			tracțiune			încovoiere			
	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	v1	v2	v3	
S3 05	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	4	2	1	1	1	1	2	1	25
S3 10	2	2	2	2	2	2	1	3	6	3	1	1	2	2	2	2	1	2	38
S3 15	3	4	4	3	3	3	3	1	3	2	3	4	3	3	3	3	3	3	54
S3 20	4	3	3	4	5	5	5	4	4	4	2	3	4	5	5	4	5	4	73
S3 25	5	5	5	5	4	4	6	5	2	6	5	5	5	4	4	6	4	5	85
S3 30	6	6	6	6	6	6	4	6	5	5	6	6	6	6	6	5	6	6	103

5.4. Analiza interclase a materialelor modificate cu amestec RVEEN/Sx în RE

În fig. 70. sunt redată curbele σ/ϵ și modulele de elasticitate ale materialelor modificate cu amestec RVEEN/Sx în RE în concentrație de 5%.

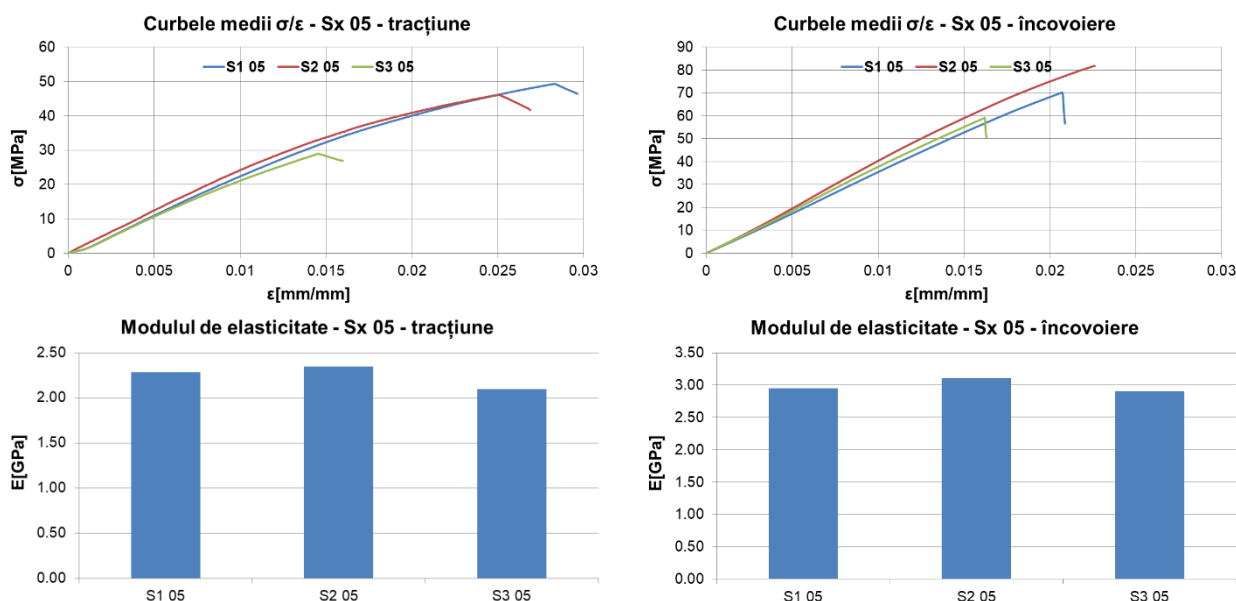
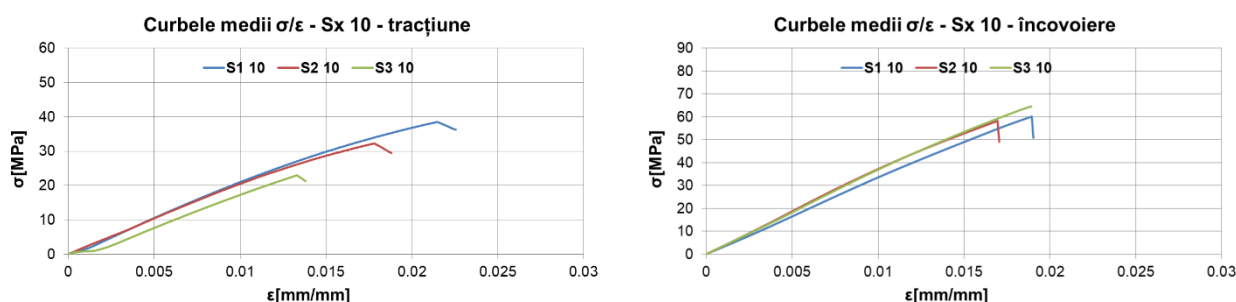


Fig. 70. Analiză intermaterial 5% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE

În fig. 71. este realizată aceeași analiză pentru materialele formate cu concentrație de 10% a amestecului RVEEN/Sx în RE.



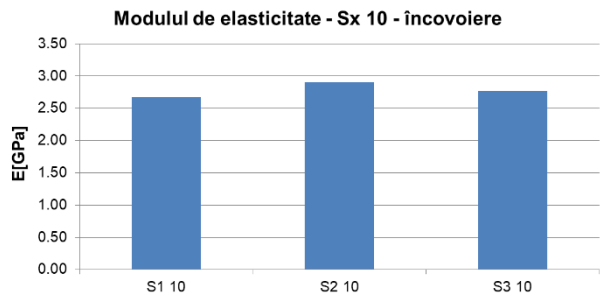
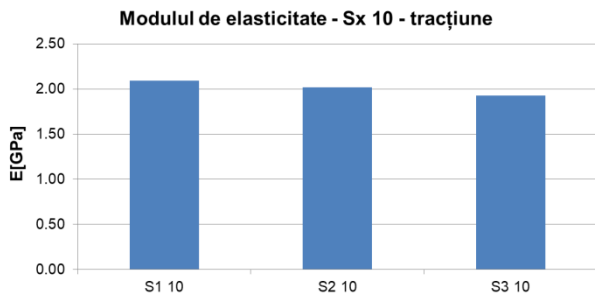


Fig. 71. Analiză intermaterial 10% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE

Pentru aceste materiale modulul la tracțiune maxim corespunde materialului S1 10, în timp ce, pentru încovoiere valoarea maximă corespunde materialului S2 10. În ceea ce privește deformația la rupere prin tracțiune, din nou, materialul S1 10 are un răspuns superior.

Pentru concentrația de 15% a amestecului RVEEN/Sx în RE, rezultatele sunt prezentate în fig. 72.

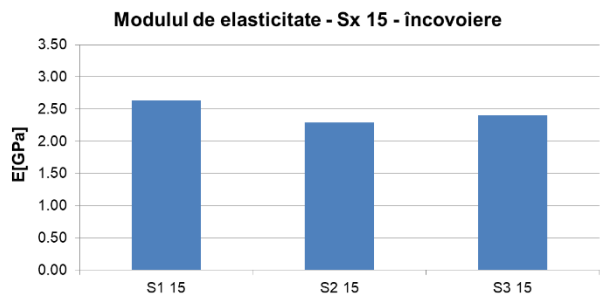
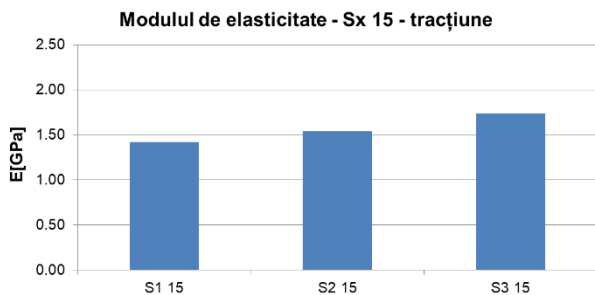
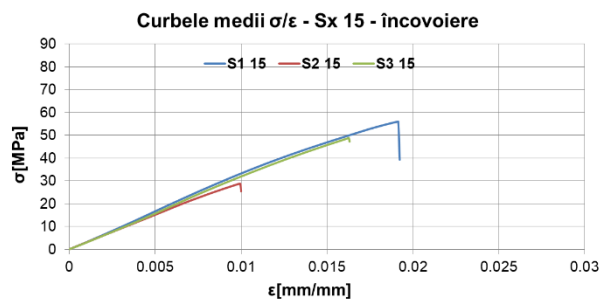
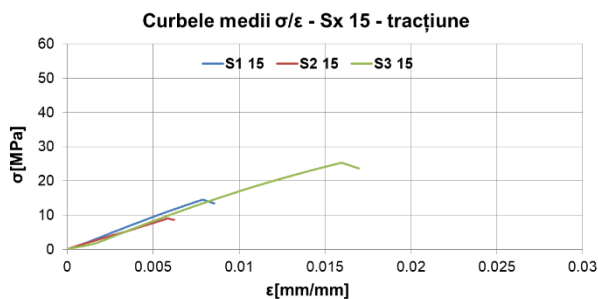


Fig. 72. Analiză intermaterial 15% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE

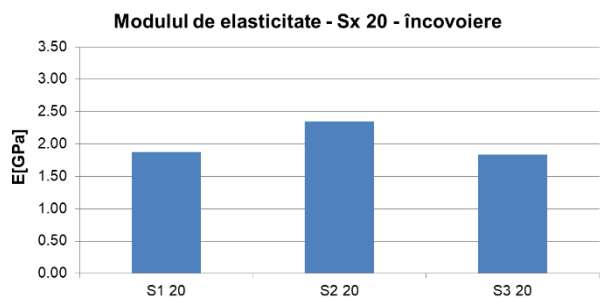
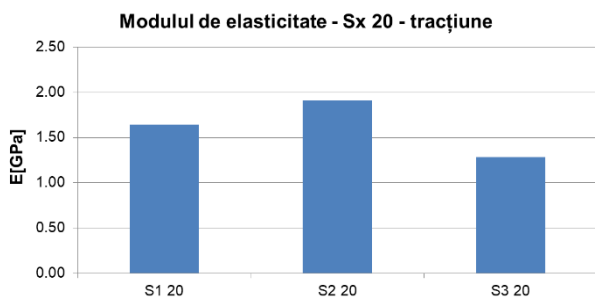
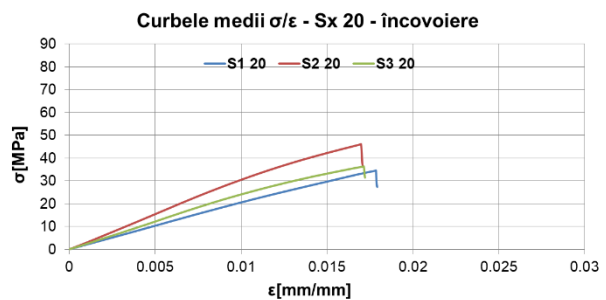
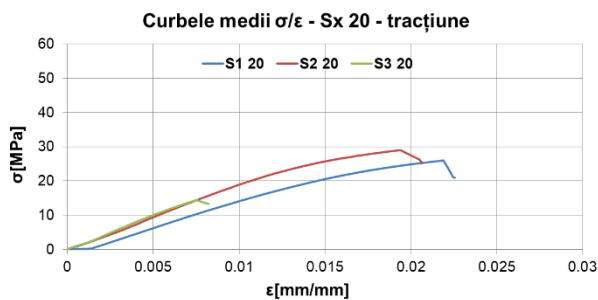


Fig. 73. Analiză intermaterial 20% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE

Pentru concentrația de 20% a amestecului RVEEN/Sx în RE rezultatele sunt prezentate în fig. 73.

În acest caz modulele de elasticitate cu cele mai mari valori și rezistențele la rupere corespund materialului S2 20. Pentru deformația la rupere cele mai mari valori (în ambele cazuri – tracțiune și încovoiere în trei puncte) corespund răspunsurilor materialului S1 20.

Pentru materialele cu concentrație 25% a amestecului RVEEN/Sx în RE situația este prezentată în fig. 74.

Cele mai mari valori al modulului de elasticitate se înregistrează pentru S2 25 (tracțiune) și S1 25 (încovoiere în trei puncte). Rezistența la rupere prin tracțiune este mai bună pentru S2 25 iar la rupere prin încovoiere este mai bună pentru S3 25. Aceeași situație este valabilă și pentru deformația la rupere a epruvetei cu cel mai slab răspuns.

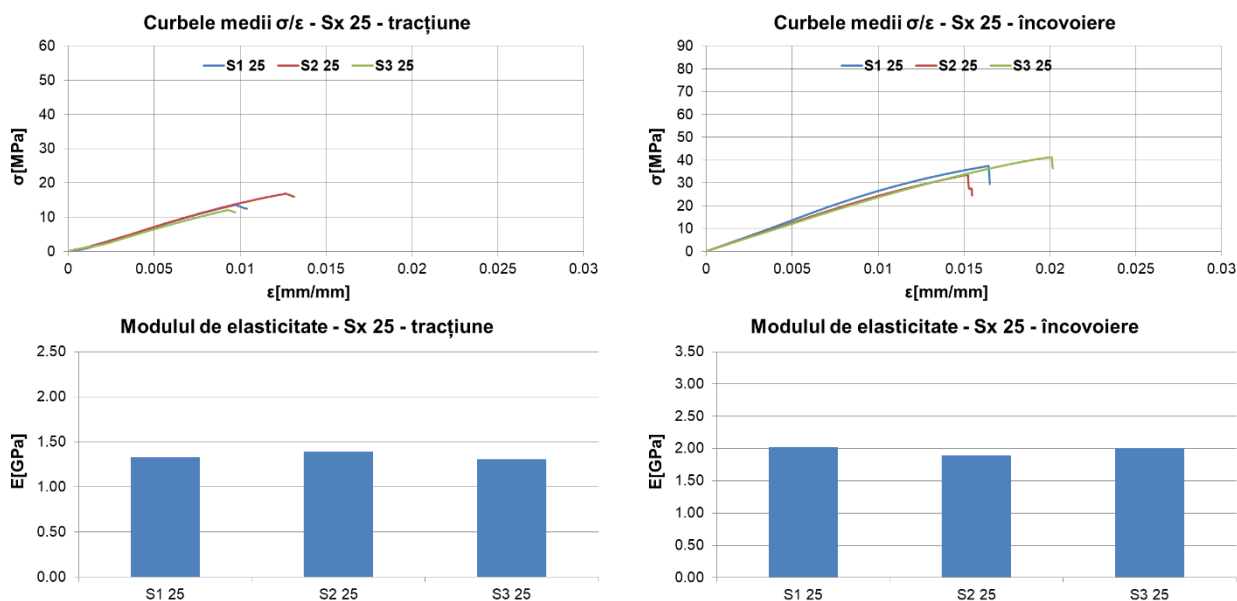


Fig. 74. Analiză intermaterial 25% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE

Pentru cea mai mare valoare a concentrației RVEEN/Sx în RE (30%) analiza este prezentată în fig. 75.

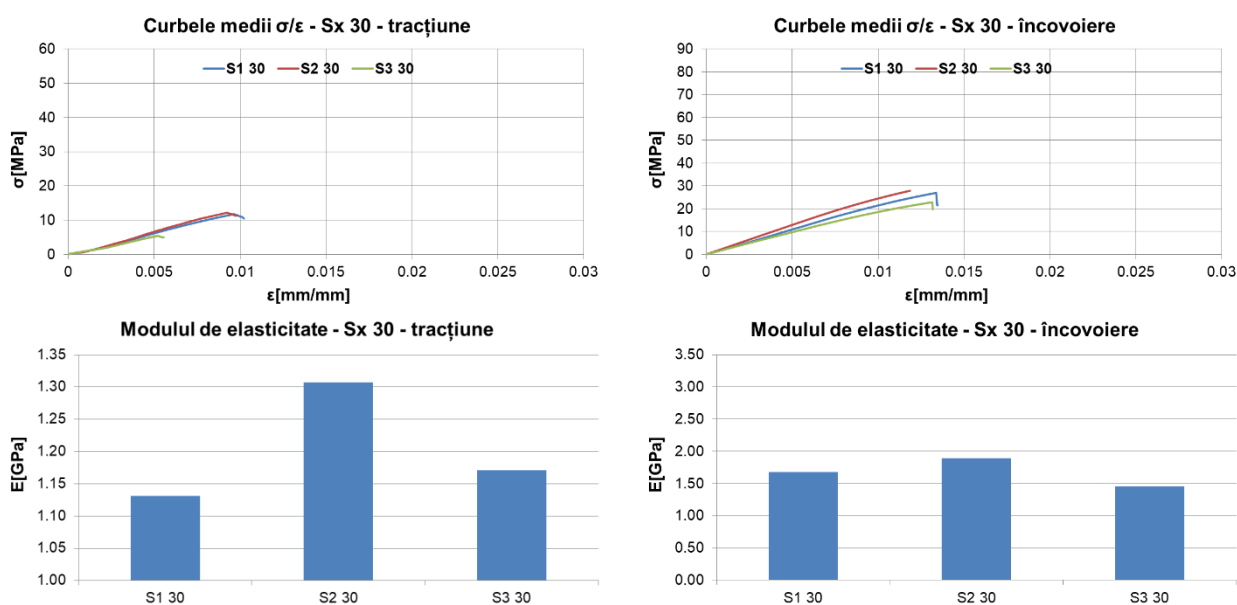


Fig. 75. Analiză intermaterial 30% concentrație amestec RVEEN/Sx în RE

5.5. Analiza mecanică a materialelor - Concluzii

- s-ar putea spune că, în principiu, rășina siliconică S2 este cea mai recomandată pentru modificarea rășinii epoxidice în amestec cu rășină vinilesterică modificată epoxi novolac și diluată cu stiren, pentru orice fel de solicitare mecanică;
- în final, am realizat o analiză de scor (în baza celor șase parametri aleși, câte trei pentru tracțiune și, respectiv, încovoiere) și rezultatele acestei analize sunt date în tabelul 14.;
- cu siguranță alegerea parametrilor nu este unică și, după cum am precizat deja, este afectată de faptul că se folosesc aceiași trei parametri pentru fiecare dintre cele două tipuri de răspunsuri analizate. Este greu de crezut că un material cvasiomogen care răspunde bine la tracțiune nu ar răspunde bine și la încovoiere. Probabil că o soluție mai bună ar fi fost, de exemplu, alegerea deformației medii în locul deformației corespunzătoare ruperii epruvetei cu cel mai slab comportament. În aceste condiții tabelul 14. ar fi arătat cu totul altfel.

Tabelul 14. Analiza de scor intermaterial – teste mecanice

	E* tracțiune		E* încovoiere		ε* tracțiune		ε* încovoiere		σ* tracțiune		σ* încovoiere			
S1 05	2.28	2	2.95	2	0.0279	1	0.0207	11	52.40	1	94.03	2	19	337
S1 10	2.09	4	2.68	6	0.0210	3	0.0227	6	46.20	3	76.31	3	25	
S1 15	1.42	11	2.63	7	0.0085	16	0.0258	2	21.65	15	67.67	7	58	
S1 20	1.64	9	1.88	15	0.0148	7	0.0162	16	28.62	10	41.02	14	71	
S1 25	1.33	13	2.02	11	0.0098	12	0.0222	7	22.45	13	45.59	12	68	
S1 30	1.13	18	1.68	17	0.0096	13	0.0171	15	15.49	17	32.10	16	96	
S2 05	2.35	1	3.11	1	0.0264	2	0.0270	1	51.75	2	94.67	1	8	324
S2 10	2.02	5	2.91	4	0.0178	5	0.0220	8	43.12	5	70.36	6	33	
S2 15	1.54	10	2.29	10	0.0058	17	0.0130	18	31.73	9	62.27	8	72	
S2 20	1.91	7	2.35	9	0.0194	4	0.0228	5	32.24	8	50.27	10	43	
S2 25	1.39	12	1.90	13	0.0127	10	0.0197	13	23.53	12	40.96	15	75	
S2 30	1.31	14	1.89	14	0.0092	15	0.0156	17	18.02	16	29.15	17	93	
S3 05	2.10	3	2.91	3	0.0146	8	0.0212	10	45.08	4	72.68	5	33	365
S3 10	1.93	6	2.77	5	0.0133	9	0.0252	3	41.23	6	75.85	4	33	
S3 15	1.74	8	2.40	8	0.0160	6	0.0218	9	34.93	7	54.15	9	47	
S3 20	1.28	16	1.84	16	0.0112	11	0.0231	4	21.98	14	41.27	13	74	
S3 25	1.31	15	2.00	12	0.0093	14	0.0203	12	23.73	11	49.63	11	75	
S3 30	1.17	17	1.46	18	0.0052	18	0.0176	14	14.45	18	27.83	18	103	

* E[GPa]; ε[mm/mm]; σ[MPa].

Capitolul 6

Concluzii și viitoare direcții de cercetare

- la un moment dat, într-un cadru departe de a fi oficial, am discutat despre problemele întâmpinate de membrii CCDCOMT în modificarea proprietăților rășinilor epoxidice astfel încât acestea să se potrivească mai bine unor aplicații specifice;
- discuția mi-a stârnit curiozitatea și am ajuns să pun întrebări despre care aproape că nu știam de unde vin – cum se amestecă polimerii?; de ce ar fi important ca o rășină epoxidică să devină mai elastică? și multe altele la care am primit răspunsuri într-un dialog informal;
- a urmat formalul – solicitarea oficială de a mă înscrie într-un program de studii universitare de doctorat, mai ales că aveam un coleg care deja studia în cadrul unui asemenea program, la CCDCOMT;
- evident tema de cercetare urma să fie ceva legat de amestecurile polimerice;
- în mod evident mi s-a recomandat să fac o trecere în revistă a studiilor publicate care aveau aceeași temă sau o temă asemănătoare, astfel am realizat studiul bibliografic prezentat la începutul lucrării;
- * un studiu viitor ar trebui să aibă ca obiect calitatea interfeței matrice/fibre în condițiile în care matricea este un amestec al celor trei polimeri utilizați în această cercetare;
- am realizat nenumărate teste inițiale de amestecuri până am ajuns la concluzia că soluția optimă (la acel moment) este un amestec de cantități (mase) egale de rășină vinilesterică modificată epoxi novolac și rășină siliconică;
- am realizat plăci și cilindri din materialele obținute prin mixarea unor cantități bine stabilite din amestecul menționat anterior și rășina epoxidică astfel încât să obțin materiale cu concentrații de 10%, 20%, 30%, 40% și 50% amestec în rășina epoxidică;
- modalitatea de formare a fost cea directă – realizarea amestecului RVEEN/Sx, preluarea cantității necesare, mixarea cu rășina epoxidică (masă anterior determinată), adăugarea întăritorului rășinii epoxidice (cantitate predeterminată) și turnarea în matrițe;
- în acest moment am hotărât să găsesc o soluție pentru reducerea cantității de stiren în vederea formării unor materiale cu concentrații mai mici ale amestecului RVEEN/Sx în RE, pentru a compensa pierderea materialelor cu concentrații mari;
- am schimbat metoda, în sensul că amestecul RVEEN/Sx (cantitatea necesară turnării tuturor probelor) a fost mixat continuu timp de o săptămână, în recipient deschis, în condițiile laboratorului, favorizând vaporizarea stirenului;
- din amestecul astfel obținut am preluat cantitățile necesare pentru formarea probelor cu concentrațiile de 5%, 15% și 25% amestec RVEEN/Sx în RE (materiale maturate);
- după realizarea tuturor materialelor am procedat la pregătirea epruvetelor pentru testele de tracțiune și încovoiere în trei puncte (din plăcile formate) și a celor pentru testele tribologice din cilindrii turnați;
- * într-un studiu viitor aș alege numai cea de-a doua metodă de formare și aș căuta mai atent proporțiile amestecului RVEEN/Sx;
- am realizat testele tribologice – împreună cu colega mea, doamna Rodica Pețu, căreia îi mulțumesc, din nou – și împreună cu conducătorul nostru de doctorat am decis să folosim o analiză mai complexă utilizând discuri realizate din trei materiale diferite;
- regimurile tribologice de testare erau deja puse la punct, la CCDCOMT, de doamna ș. I. dr. Lulia Păduraru-Graur, astfel că am început o muncă ce părea a nu se sfârși vreodată – trei epruvete, trei regimuri, trei discuri – câte 27 de teste pentru caracterizarea unui singur material;
- mi s-a spus de nenumărate ori că activitatea de cercetare înseamnă, în primul rând, răbdare – am înțeles acest lucru în timpul realizării testelor tribologice și am descoperit că trebuie să fiu foarte riguros în ceea ce privește gestionarea probelor (testate, netestate, cântărite, necântărite);

- rezultatele testelor tribologice au arătat că niciunul dintre materiale nu se comportă bine pe discul de aluminiu din punctul de vedere al ratei masice de uzură;
 - aceasta este singura concluzie care se poate vedea în mod direct, altfel datele obținute sunt greu de interpretat;
 - în timpul testelor tribologice nu am înregistrat fracturi ale știfturilor sau desprinderi ale unor fragmente semnificative (dimensional) din vecinătatea suprafeței de alunecare, pierderile de substanță constând dintr-o pulbere;
 - în ceea ce privește testele mecanice, ca și cele tribologice, au fost realizate la CCDCOMT și ideea alegerii a trei viteze de încărcare a vizat eventuala punere în evidență a unui răspuns elastic întârziat (de tipul răspunsului reologic dependent de timp) datorat prezenței lanțurilor de silani (din formularea rășinilor epoxidice);
 - un astfel de răspuns pare să apară în cazul utilizării amestecului RVEEN/S3 în rășina epoxidică și numai în acest caz;
 - o constatare interesantă a fost legată de materialul S2 15, mai precis de valoarea de 15% a concentrației de amestec RVEEN/S2 în RE, care pare a fi o valoare corespunzătoare unei tranziții de fază – până la această valoare a concentrației materialul se comportă într-un fel, peste această concentrație materialul se comportă diferit;
 - este posibil ca și pentru celelalte două amestecuri RVEEN/S1 și RVEEN/S3 să existe asemenea valori critice ale concentrației și acestea ar trebui identificate într-un alt studiu;
 - pentru toate cele trei clase de materiale am constatat reducerea valorii modulului de elasticitate la tracțiune și reducerea valorii modulului de elasticitate la încovoiere odată cu creșterea concentrației amestecului RVEEN/Sx în RE;
 - pentru toate cele trei clase de material am constatat reducerea rezistenței la tracțiune și a celei la încovoiere odată cu creșterea concentrației RVEEN/Sx în RE;
 - ca și în cazul testelor tribologice, am realizat analize de scor în interiorul claselor de materiale și între clasele de materiale fără ca, de această dată, rezultatele să fie la fel de puternice ca cele obținute la analiza de scor pentru comportamentul tribologic;
 - în cazul testelor mecanice am utilizat (pentru fiecare dintre cele două tipuri de teste) trei parametri: valoarea modulului de elasticitate la solicitarea respectivă, valoarea deformației la ruperea epruvetei cu cel mai slab răspuns la solicitarea respectivă și valoarea medie a rezistenței la rupere la solicitarea respectivă (la momentul ruperii primei epruvete);
 - pentru toate cele trei clase de material analiza de scor a condus la concluzia că cel mai bun material al clasei este Sx 05 (concentrație 5% a amestecului RVEEN/Sx în RE), rezultat care nici nu era greu de intuit;
 - situația este ușor diferită în cazul S2 în care există o inversiune între S2 15 și S2 20 (al doilea se comportă mai bine);
 - una dintre cele mai utilizate metode de nanostructurare a polimerilor este constituită de dispersia uniformă a unor nanostructuri în matricea polimerică;
 - din observațiile pe care le-am făcut în timpul efectuării turnărilor vâscozitatea amestecurilor este mai mare decât vâscozitatea amestecului pre-polimeric al rășinii epoxidice astfel că aceste materiale s-ar putea dovedi utile în obținerea amestecurilor polimerice nanostructurate;
 - cu un reglaj mai fin în ceea ce privește concentrațiile și cu un studiu care să determine adeziunea amestecului la fibre, aceste materiale ar putea fi folosite pentru a obține materiale sau structuri compozite cu proprietăți speciale;
- * realizarea unui material sau a unei structuri compozite armate și cu matrice nanostructurată de amestec polimeric ar extinde extraordinar de mult posibilitățile de proiectare și control ale proprietăților;

Contribuții personale

- MIHU, G., **DRĂGHICI, M.-S.**, BRIA, V., CÎRCIUMARU, A., BÎRSAN, I.-G., *Mechanical Properties of Some Epoxy-PMMA Blends*, *Mater. Plast.*, **58 (2)**, 2021, 220-228.
- CHIHAI (PEȚU), R., **DRĂGHICI, M.-S.**, DONICI, N., BRIA, V., CÎRCIUMARU, A., *A tribological investigation of clay/epoxy composites*, *Mater. Plast.*, **60(3)**, 2023, *to be published*.
- CHIHAI (PEȚU), R., GOROVEI, M.-C., BOSOANĂ, R., **DRĂGHICI, M.-S.**, CÎRCIUMARU, A., *Effect of inorganic agents on the tribologic behavior of epoxy resins*. In *BALTTRIB'2019: proceedings of X international scientific conference*, Vytautas Magnus University, Agriculture Academy, Kaunas, Lithuania, 14-16 November 2019, poster.
- **DRĂGHICI, M.-S.**, BRIA, V., CÎRCIUMARU, A., *Bending properties of thermoset polymers blends*, Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, Perspectives and challenges in doctoral research 9th Edition, „Dunarea de Jos” University of Galati, 10-11 of June 2021, poster.
- DANAILA (ȚÎCĂU), I., APARECI (GÎRNEȚ), T., **DRĂGHICI, M.-S.**, PĂDURARU, I., SĂRACU, G., CÎRCIUMARU, A., GOROVEI, M.-C., *A review on modified polymers and their composites*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, volumul 45, numărul 4, anul 2022.
- **DRĂGHICI, M.-S.**, DANAILA (ȚÎCĂU), I., APARECI (GÎRNEȚ), T., SĂRACU, G., PĂDURARU, I., BRIA, V., CÎRCIUMARU, A., GOROVEI, M.-C., *Modified thermosets – a review*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, volumul 45, numărul 4, anul 2022.
- DANAILA (ȚÎCĂU), I., PĂDURARU, I., SĂRACU, G., APARECI (GÎRNEȚ), T., **DRĂGHICI, M.-S.** and CÎRCIUMARU A, *Thermoset Polymer Blends – A Mechanical Analysis*, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022, November 24-25, 2022, Bucharest, Romania.
- SĂRACU, G., PĂDURARU, I., **DRĂGHICI, M.-S.**, CÎRCIUMARU, A., *Electric properties of inorganic agents modified epoxy resin*, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022, November 24-25, 2022, Bucharest, Romania.
- **DRĂGHICI, M.-S.**, PEȚU, R., BRIA, V., CÎRCIUMARU, A., *A tribological analysis of epoxy-silicone mixtures*, Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, Perspectives and challenges in doctoral research 11th Edition, „Dunarea de Jos” University of Galati, 8-9 of June 2023, poster. *Honorable mention*.

Bibliografie

- [1] Y. Wang *et al.*, „Network structure and properties of crosslinked bio-based epoxy resin composite: An in-silico multiscale strategy with dynamic curing reaction process”, *Giant*, vol. 7, p. 100063, aug. 2021, doi: 10.1016/j.giant.2021.100063.
- [2] R. Tu și H. A. Sodano, „Additive manufacturing of high-performance vinyl ester resin via direct ink writing with UV-thermal dual curing”, *Additive Manufacturing*, vol. 46, p. 102180, oct. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102180.
- [3] Z. Shen, Z. Xia, și Y. Zhang, „Characterization and properties of epoxy resin (E-20) modified with silicone intermediate RSN-6018”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 114, pp. 115–122, ian. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.10.014.
- [4] A. Saludung, T. Azeyanagi, Y. Ogawa, și K. Kawai, „Alkali leaching and mechanical performance of epoxy resin-reinforced geopolymer composite”, *Materials Letters*, vol. 304, p. 130663, dec. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130663.
- [5] M. Tabatabaeian, A. Khaloo, și H. Khaloo, „An innovative high performance pervious concrete with polyester and epoxy resins”, *Construction and Building Materials*, vol. 228, p. 116820, dec. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116820.
- [6] R. Valentino, E. Romeo, și D. Stevanoni, „An experimental study on the mechanical behaviour of two polyurethane resins used for geotechnical applications”, *Mechanics of Materials*, vol. 71, pp. 101–113, apr. 2014, doi: 10.1016/j.mechmat.2014.01.007.
- [7] E. Adibzadeh, S. M. Mirabedini, M. Behzadnasab, și R. R. Farnood, „A novel two-component self-healing coating comprising vinyl ester resin-filled microcapsules with prolonged anticorrosion performance”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 154, p. 106220, mai 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106220.
- [10] J. S. Monfared Zanjani, I. Baran, și R. Akkerman, „Characterization of interdiffusion mechanisms during co-bonding of unsaturated polyester resin to thermoplastics with different thermodynamic affinities”, *Polymer*, vol. 209, p. 122991, nov. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122991.
- [11] C. Alia, J. A. Jofre-Reche, J. C. Suárez, J. M. Arenas, și J. M. Martín-Martínez, „Characterization of the chemical structure of vinyl ester resin in a climate chamber under different conditions of degradation”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 153, pp. 88–99, iul. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.014.
- [13] C.-L. Qin, W.-M. Cai, J. Cai, D.-Y. Tang, J.-S. Zhang, și M. Qin, „Damping properties and morphology of polyurethane/vinyl ester resin interpenetrating polymer network”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, nr. 2–3, pp. 402–409, iun. 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.01.019.
- [25] H. Abrial *et al.*, „Improving impact, tensile and thermal properties of thermoset unsaturated polyester via mixing with thermoset vinyl ester and methyl methacrylate”, *Polymer Testing*, vol. 81, p. 106193, ian. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106193.
- [54] G. Malucelli, A. Priola, F. Ferrero, A. Quaglia, M. Frigione, și C. Carfagna, „Polyurethane resin-based adhesives: curing reaction and properties of cured systems”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, nr. 1, pp. 87–91, feb. 2005, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2004.04.003.
- [55] C. A. Ittner Mazali și M. I. Felisberti, „Vinyl ester resin modified with silicone-based additives: III. Curing kinetics”, *European Polymer Journal*, vol. 45, nr. 8, pp. 2222–2233, aug. 2009, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.05.022.
- [56] S. S. Pathak, A. Sharma, și A. S. Khanna, „Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, nr. 2, pp. 206–216, iun. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.005.

- [57]S. K. Rath *et al.*, „Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior”, *Applied Surface Science*, vol. 256, nr. 8, pp. 2440–2446, feb. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.084.
- [58]V. Gautam, A. Kumar, A. Sharma, A. Kumar, și D. Kumar, „Tribological behaviour of hybrid reinforced vinyl ester based functionally graded materials”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, pp. 4682–4688, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.023.
- [65]P. N. Dave și N. N. Patel, „Synthesis, properties and applications of interacting blends of acrylated novalac epoxy resin based poly(ester-amide)s and vinyl ester”, *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 20, pp. S231–S235, sep. 2016, doi: 10.1016/j.jscs.2012.10.006.
- [67]S. Dev, P. N. Shah, Y. Zhang, D. Ryan, C. J. Hansen, și Y. Lee, „Synthesis and mechanical properties of flame retardant vinyl ester resin for structural composites”, *Polymer*, vol. 133, pp. 20–29, dec. 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.11.017.
- [68]A. Li *et al.*, „Study on preparation and properties of superhydrophobic surface of RTV silicone rubber”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 11, pp. 135–143, mar. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.12.074.
- [69]Q. Hu *et al.*, „Study on Modification of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber by Microencapsulated Phase Change Material”, *Journal of Energy Storage*, vol. 41, p. 102842, sep. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102842.
- [70]G. Gohel, S. K. Bhudolia, S. B. S. Elisetty, K. F. Leong, și P. Gerard, „Development and impact characterization of acrylic thermoplastic composite bicycle helmet shell with improved safety and performance”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 221, p. 109008, sep. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109008.
- [71]Q. Zhu, Z. Wang, H. Zeng, T. Yang, și X. Wang, „Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 142, p. 106240, mar. 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106240.