



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
OIPOSDRU



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



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

EVALUAREA PERFORMANTELOR MECANICE, TERMICE ȘI TRIBOLOGICE ALE COMPOZITELOR CU MATRICE POLIESTERICĂ ȘI NANOTUBURI DE CARBON

Doctorand,

Ing. Luminița Ciupagea (Coteț)

Conducător științific,

Referenți științifici

Prof. univ. dr. ing. Gabriel Andrei

Prof. univ. dr. ing. Filip Ilie

Prof. univ. dr. ing. Dan Săvescu

Prof. univ. dr. ing. Iulian Gabriel Bîrsan

Prof. univ. dr. ing. Lorena Deleanu

Seria I 6 Nr. 5

GALAȚI

2013

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

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

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

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**



ROMÂNIA
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

26343/23.10.2013

Către _____

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de 28.11.2013 ora 11⁰⁰, în sala D12 a Facultății de Mecanică, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: „EVALUAREA PERFORMANȚELOR MECANICE, TERMICE ȘI TRIBOLOGICE ALE COMPOZITELOR CU MATRICE POLIESTERICĂ ȘI NANOTUBURI DE CARBON”, elaborată de doamna/domnul CIUPAGEA LUMINIȚA (COTEȚ), în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie mecanică**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.univ.dr.ing. Gabriel ANDREI
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Filip ILIE
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 4. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Dan SĂVESCU
Universitatea TRANSILVANIA din Brașov |
| 5. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN
Rector - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 6. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Lorena DELEANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.

Rector,

Prof. univ. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN



CUPRINS

	Rezumat	Teză
Cuvânt înainte	6	XIII
Introducere	7	XIV
Notații și abrevieri		XVIII
Capitolul I		
Stadiul actual al cercetărilor privind compozitele cu matrice polimerică		
1.1 Introducere	8	1
1.2 Generalități privind poliesterul nesaturat și compozitele cu matrice poliesterică	8	1
1.2.1 Nanomaterialele	9	3
1.2.2 Domenii de utilizare ale poliesterului nesaturat și compozitelor sale	9	4
1.3 Stadiul actual al cercetărilor privind proprietățile mecanice ale compozitelor polimerice	10	5
1.3.1 Influența diferitelor materiale de adaos asupra proprietăților mecanice ale poliesterului	10	5
1.3.2 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților mecanice ale diferitelor compozite polimerice	10	5
1.3.3 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților mecanice ale compozitelor poliesterice	10	6
1.4 Stadiul actual al cercetărilor privind proprietățile termice ale compozitelor polimerice	11	8
1.4.1 Influența diferitelor materiale de adaos asupra proprietăților termice ale poliesterului	11	8
1.4.2 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților termice ale diferitelor compozite polimerice	12	9
1.4.3 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților termice ale compozitelor poliesterice	12	9
1.5 Stadiul actual al cercetărilor privind proprietățile tribologice ale compozitelor polimerice	13	11
1.5.1 Influența diferitelor materiale de adaos asupra proprietăților tribologice ale poliesterului	13	11
1.5.2 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților tribologice ale diferitelor compozite polimerice	14	14
1.5.3 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților tribologice ale compozitelor poliesterice	16	17
1.5.4 Testul tribologic tip mișcare reciprocă	16	17
1.6 Obiectivele tezei	16	18
Capitolul II		
Formarea materialelor compozite cu matrice poliesterică		
2.1 Materialele utilizate pentru obținerea nanocompozitelor poliesterice	18	19
2.1.1 Rășina poliesterică	18	19
2.1.2 Nanotuburi de carbon	18	19
2.2 Formarea nanocompozitelor cu matrice poliesterică	19	21
2.3 Concluzii	22	25
Capitolul III		

Studiul proprietăților mecanice ale nanocompozitelor poliesterice		
3.1	Introducere	23 26
3.2	Analiza rezultatelor experimentale ale testului la compresiune	23 26
3.2.1	Analiza rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice obținute prin adăugarea nanomaterialelor tip MWCNT	23 28
3.2.2	Analiza rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice obținute prin adăugarea nanomaterialelor tip MWCNT-COOH ...	26 51
3.2.3	Analiza rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice obținute prin adăugarea nanomaterialelor tip SWCNT	30 62
3.2.4	Analiza comparativă a rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice funcție de tipul de aditiv	73
3.3	Analiza rezultatelor experimentale ale testului de încovoiere	33 84
3.3.1	Analiza rezultatelor testelor de încovoiere pentru compozitele poliesterice funcție de influența concentrației de aditiv	33 87
3.3.2	Analiza rezultatelor testelor de încovoiere pentru compozitele poliesterice funcție de influența tipului de aditiv	93
3.3.3	Concluzii privind analiza rezultatelor testelor de încovoiere pentru poliester și nanocompozitele poliesterice.....	37 97
Capitolul IV		
Studiul proprietăților termice ale nanocompozitelor poliesterice		
4.1	Analiza rezultatelor experimentale privind căldura specifică	38 99
4.1.1	Determinarea căldurii specifice pe curba de încălzire	38 100
4.1.2	Determinarea căldurii specifice pe curba de răcire	40 104
4.1.3	Concluzii referitoare la valorile căldurii specifice pentru poliester și nanocompozitele acestuia	43 107
4.2	Analiza rezultatelor experimentale privind coeficientul de dilatare termică	43 108
4.2.1	Determinarea coeficientului de dilatare termică pe curba de răcire ...	43 109
4.2.2	Concluzii referitoare la valorile coeficientului de dilatare termică pentru poliester și nanocompozitele acestuia	45 113
Capitolul V		
Comportarea la uzare a nanocompozitelor poliesterice		
5.1	Introducere	46 117
5.2	Metoda de determinare și condiții de testare la mișcarea reciprocă	47 118
5.3	Analiza rezultatelor testelor de uzură	47 119
5.3.1	Testarea la uzură a poliesterului neaditivat	47 119
5.3.2	Testarea la uzură a compozitelor poliesterice cu nanotuburi de carbon tip MWCNT	48 120
5.3.3	Testarea la uzură a compozitelor poliesterice cu nanotuburi de carbon tip MWCNT-COOH	50 125
5.3.4	Testarea la uzură a compozitelor poliesterice cu nanotuburi de carbon tip SWCNT	53 130
5.3.5	Caracterizarea comportamentului la uzură a nanocompozitelor funcție de tipul aditivului adăugat în matricea poliesterică	134
5.4	Concluzii privind comportarea la uzură a poliesterului și compozitelor poliesterice	56 138
Capitolul VI		
Concluzii finale și contribuții personale		
6.1	Concluzii finale	61 148
6.2	Contribuții personale	63 149
Bibliografie		
Anexa nr. 1		
Graficele tensiune-deformație pentru poliester și compozite testate la compresiune		161
Anexa nr. 2		
Analizele SEM ale nanocompozitelor testate la compresiune		168
Lista articolelor științifice publicate		171

CUVÂNT ÎNAINTE

Această lucrare nu ar fi fost posibilă fără sprijinul și îndrumarea unor profesori cu experiență din cadrul Universității "Dunărea de Jos" din Galați, pe care îi voi menționa în continuare.

În principal, mulțumesc domnului prof. univ. dr. ing. Gabriel Andrei, conducător științific, pentru șansa acordată de a finaliza acest proiect, pentru sprijinul și înțelegerea dovedite pe parcursul celor 3 ani și nu în ultimul rând pentru îndrumarea pe tot parcursul cercetărilor.

Domnului prof. univ. chim. Dima Dumitru îi mulțumesc pentru sprijinul acordat în realizarea materialelor compozite ce fac obiectul cercetării.

Testele mecanice pe materialele au fost realizate pe mașina de testări din cadrul laboratorului de cercetare a materialelor polimerice, cu ajutorul domnului decan al Facultății de Mecanică, domnul prof. univ. dr. ing. Cătălin Fetecău.

Realizarea testelor termice a fost posibilă datorită îndrumării acordate de domnul prof. univ. dr. ing. Cîrciumaru Adrian.

Testele de uzură au fost posibile datorită suportului acordat de domnul conferențiar dr. ing. Sorin Ciortan în cadrul laboratorului de tribologie.

Investigațiile pe microscopul optic au fost posibile cu ajutorul dr. ing. Alexandru Petrică.

Mulțumiri și pentru membrii comisiilor de susținere a proiectelor de cercetare științifică și anume domnului prof. univ. dr. ing. Iulian-Gabriel Bîrsan, doamnei prof. univ. dr. ing. Lorena Deleanu, domnului conf. dr. ing. Diaconu Nicolae și domnului conf. dr. ing. Spănu Constantin pentru încurajări, pentru informațiile transmise și pentru observațiile constructive transmise în perioada cercetărilor.

Lucrarea a fost realizată cu sprijinul proiectului POSDRU 76822 TOP ACADEMIC.

15 11 2013

Ing. Luminița Ciupagea (Coteș)

INTRODUCERE

Lucrarea prezintă un studiu efectuat asupra compozitelor polimerice din perspectiva proprietăților mecanice, termice și tribologice. Pentru această cercetare a fost ales ca material de bază poliesterul nesaturat, un polimer termorigid folosit pe scară industrială datorită proprietăților superioare pe care le demonstrează în aplicații, dar și datorită prețului redus al materialului comparativ cu alte materiale polimerice.

În ultima perioadă de timp, cercetările s-au concentrat pe adăugarea în matricea poliesterică a nanomaterialelor datorită beneficiilor aduse compozitelor nou create. Datorită noutății reprezentate de aceste materiale, în prezentul studiu s-au utilizat mai multe tipuri de nanotuburi de carbon în diverse concentrații. În matricea poliesterului nesaturat s-au introdus trei tipuri de nanomateriale, scopul fiind obținerea unor proprietăți îmbunătățite pentru compozitele finale. Cele trei tipuri de nanomateriale au fost nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT), nanotuburi de carbon funcționalizate cu pereți multipli (MWCNT-COOH) și nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWCNT). S-au obținut nouă tipuri diferite de compozite poliesterice prin utilizarea concentrațiilor de 0,10 %; 0,15 % și 0,20 % pentru fiecare tip de nanotuburi.

Prezentul studiu are ca scop determinarea influenței unor concentrații mici de nanotuburi de carbon adăugate în matricea poliesterică asupra proprietăților compozitelor finale. Pentru realizare a fost necesară studierea literaturii științifice pentru obținerea unei documentații actualizată în domeniul polimerilor și compozitelor polimerice privind metodele de realizare a compozitelor polimerice, precum și testele și condițiile de testare efectuate pe aceste materiale.

Programul de realizare a compozitelor polimerice s-a efectuat în laboratorul de chimie aparținând departamentului de Chimie, Fizică și Mediu al Facultății de Științe și Mediu a Universității „Dunărea de Jos” Galați. Materialele obținute au fost testate în laboratoare aparținând Facultății de Mecanică a Universității „Dunărea de Jos” Galați. Astfel, testele mecanice au fost realizate în cadrul Laboratorului de Cercetare Materiale Polimerice, testele termice s-au realizat în cadrul Laboratorului de Compozite Polimerice aparținând departamentului de Organe de mașini și Grafică iar testele de uzură s-au efectuat în cadrul Laboratorului de tribologie al departamentului de Organe de mașini și Grafică. Investigațiile cu microscopul optic s-au efectuat cu instrumentul aflat în dotarea Facultății de Științe și Mediu, iar analizele SEM și EDAX au fost efectuate de către firma Metav București.

În capitolul I al tezei este redat un stadiul actual al cercetărilor efectuate asupra compozitelor polimerice, în special asupra compozitelor poliesterice din perspectiva încercărilor mecanice, termice și tribologice. Influența nanomaterialelor asupra proprietăților materialelor compozite este un alt subiect de interes prezentat în acest capitol.

Capitolul II prezintă informații despre modul de obținere a compozitelor polimerice și anume sunt prezentate materialele folosite și metoda identificată pentru amestecarea și omogenizarea poliesterului cu nanomaterialele. Imaginile SEM pe suprafață și în ruptură evidentiază prezența nanotuburilor de carbon în masa poliesterului.

În capitolul III sunt analizate rezultatele testelor mecanice efectuate asupra compozitelor poliesterice. Materialele au fost supuse testului de compresiune la 5 viteze diferite și încovoierii în trei puncte realizată la o singură viteză. Rezultatele testelor au fost discutate comparativ între materiale, precum și prin comparație cu poliesterul neaditivat, în funcție de tipului și a concentrației de nanomaterial adăugat.

Capitolul IV cuprinde analiza rezultatelor testelor termice efectuate asupra compozitelor poliesterice. Din punct de vedere termic au fost determinați doi parametri și anume căldura specifică și coeficientul de dilatare termică. Acești parametri au fost analizați comparativ pentru compozitele testate și prin comparație cu valorile poliesterului.

În capitolul V este prezentat comportamentul la uzare pentru poliester și nanocompozitele acestuia. Coeficientul de frecare și rata de uzură au fost determinate folosind un tribosistem cu mișcare reciprocă. În acest caz valorile parametrilor măsurați pentru materialele compozite au fost supuse unei discuții comparative.

Teza se încheie cu un capitol de concluzii finale și contribuții personale.

Luminița Ciupagea (Coteț)

CAPITOLUL I

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND COMPOZITELE POLIMERICE

1.1 INTRODUCERE

În zilele noastre, procesele industriale se află într-o dinamică accelerată, ținta fiind competitivitatea companiilor pe o piață exigentă. În acest context, cercetătorii caută soluții fiabile, cu raport calitate - preț competitiv pentru probleme tehnologice complexe. Se cercetează materiale care prin proprietățile lor să întârzie, sau să elimine în totalitate distrugerile specifice unui tip de aplicație. Una dintre soluțiile adoptate în ultima perioadă de timp, practic începând cu secolul XIX, constă în folosirea polimerilor și a compozitelor polimerice.

1.2 GENERALITATI PRIVIND POLIESTERUL NESATURAT ȘI COMPOZITELE CU MATRICE POLIESTERICĂ

Prin poliester nesaturat se înțelege categoria de poliester caracterizată prin nesaturare etenică în structura polimerului, fapt care face posibilă rigidizarea ulterioară prin copolimerizare cu un monomer reactiv adăugat în polimer. În general, cel mai folosit monomer reactiv este stirenul. După finalizarea polimerizării, în cazul termorigidelor se obțin materiale cu stabilitate termică și dimensională ridicată, cu rezistență bună la fluaj și o rezistență bună în diverse medii chimice [5].

Pentru materialele termorigide proprietățile mecanice nu sunt influențate de temperatură [1]. Dar există și dezavantaje în folosirea materialelor termorigide și anume nu se mai pot prelucra după formare, ele devenind casante. Pe lângă avantajele prezentate mai sus, termorigidele beneficiază de avantajele materialelor plastice, și anume, sunt materiale ușoare, cu proprietăți electrice care le recomandă ca izolatori [5].

Un capitol încă de actualitate îl constituie obținerea compozitelor pe bază de poliester. Prin adăugarea altor materiale în matricea poliesterului se îmbunătățesc proprietăți mecanice, tribologice, termice și fac utilizabil compozitul obținut în aplicații în care raportul preț-performanțe este competitiv.

Printre avantajele utilizării poliesterului nesaturat în aplicații așa cum au fost identificate de către Biron în cartea sa despre termorigide, enumerăm: un raport bun între cost și proprietățile mecanice și termice, în special rezistența bună la oboseală, rezistența satisfăcătoare la coroziune, rezistență bună în mediu umed, poate realiza o izolație termică, electrică și fonică bună, datorită greutății reduse este posibilă realizarea de piese mari care sunt mai ușor de manipulat, transportat, instalat în special folosite în construcții civile [9].

Pentru polimerii termorigizi compozitele se formează din minimum două componente și anume:

- rășina propriu-zisă și
- materialele de adaos care pot fi particule organice sau anorganice sau fibre organice sau anorganice [5].

Pentru finalizarea obținerii compozitului este necesară introducerea în rășină și a unui catalizator inițiator al reacției de polimerizare.

În principal, proprietățile compozitului sunt dominate de proprietățile rășinei de bază pentru aditivare, în acest fel materialul format beneficiază de un preț competitiv, stabilitate dimensională, stabilitate termică, proprietăți de bun izolator și altele. Dar, sunt și situații în care

proprietățile mecanice cum ar fi duritatea, sau chiar proprietățile electrice sunt afectate în mare măsură de materialele de umplutură [5].

1.2.1 NANOMATERIALE

În ultimii ani, cercetările s-au îndreptat spre nanomateriale, acestea prezentând avantajul procentului mic de material adăugat în matricea polimerului concomitent cu creșterea performanțelor compozitelor obținute. Nanomaterialele sunt definite și clasificate de standardul ISO TS 27687 astfel [11]:

- nanoparticulele sunt materiale tridimensionale având dimensiunile mai mici de 100 nm;
- nanofibrele sunt materiale bidimensionale cu diametrele mai mici de 100 nm;
- nanoplăcile sunt materiale cu o singură dimensiune mai mică de 100 nm [11].

În multe dintre studiile efectuate, s-a observat că la procente mici de nanomateriale, proprietățile compozitului obținut se îmbunătățesc sau chiar schimbă o parte dintre proprietățile polimerului de bază. În literatura de specialitate sunt relevate câteva avantaje ale adăugării particulelor nanometrice în matricea polimerilor, printre care:

- îmbunătățirea proprietăților mecanice prin creșterea rezistenței compozitului datorată unei bune adeziuni a nanomaterialelor la matricea polimerului [12];
- efecte optice specifice sunt conferite nanocompozitelor de către nanomateriale [12];
- creșterea rezistenței la uzură sau îmbunătățirea altor caracteristici tribologice [12];
- în măsură mai redusă, funcție de materialul adăugat, sunt obținute și alte beneficii asupra nanocompozitelor, cum ar fi: îmbunătățirea proprietăților magnetice, scăderea permeabilității apei, gazelor sau hidrocarburilor, biodegradabilitatea, o activitate biologică ridicată – antibacteriană, antifungică etc [12].

Dintre cele mai cunoscute și studiate nanomateriale folosite ca adaosuri în masa polimerilor sunt: nanotuburi de carbon cu pereți multipli sau cu singur perete, nanofibre de carbon, nano-oxizi, nanosilica, nano-argila sau diverse nanoparticule metalice [13], al căror rol în creșterea performanțelor caracteristicilor mecanice, termice sau tribologice va fi dezbătut pe larg în cele ce urmează.

Nanotuburile de carbon s-au bucurat de un interes major, fiind folosite în multe studii de cercetare în care au dovedit îmbunătățiri ale proprietăților mecanice [14], [15], [16], [17], [18], proprietăților termice [14], [17], [18], [19], [20], conductivității electrice [18], [21], [22], [23], magnetice [24], [25], [26] și tribologice [15].

Pentru a obține efectele dorite de îmbunătățire a caracteristicilor nanocompozitelor este necesară o interacțiune foarte bună a nanomaterialelor cu matricea polimerului în care sunt introduse. Pentru aceasta au fost identificate și testate mai multe metode de preparare a compozitelor cu realizarea unei dispersii bune a nanomaterialelor în matricea polimerilor. Principalele metode folosite pentru realizarea unei bune dispersii sunt: amestecarea fizică constând în amestecare la viteze mari de rotație, ultrasonarea, amestecarea în mori cu role [14], [15], [18], [20], [27], [28], [29], [30], [31], [32], sau polimerizarea in-situ [14], [17], [18], [29], [33], [34], [35], funcționalizarea chimică [18], [28] ori procedee mai puțin utilizate pe scară largă cum ar fi metoda sol-gel [14].

1.2.2 DOMENII DE UTILIZARE A POLIESTERULUI NESATURAT ȘI COMPOZITELOR SALE

Materialele de adaos optime pentru introducerea în matricea unui polimer se aleg în funcție de aplicațiile pentru care vor fi destinate compozitele poliesterului.

În cazul poliesterului, cel mai folosit material de adaos rămâne fibra de sticlă, obținându-se compozite optime pentru componente auto, corpuri pentru bărci, conducte și vase sub presiune, panouri, carcase, cutii, aplicații electrice și electronice, etc. Pentru cazul în care destinația finală o reprezintă domeniul construcțiilor, în matricea poliesterului este introdus gips sau trihidrat de alumină pentru a da proprietăți ignifuge compozitului. Se folosesc ca aditivi și polimeri termoplastici pentru a crea o suprafață netedă. Aplicațiile compozitelor poliesterice sunt vaste, dintre cele mai importante mai amintim: folosirea ca beton polimeric cu care se realizează

reparații pe drumuri, utilizat și datorită capacității foarte bune de întărire, înlocuitor al produselor naturale (de exemplu marmura) pentru obiecte sanitare [5].

1.3 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE COMPOZITELOR POLIMERICE

Prezentul subcapitol reprezintă o sinteză a stadiului actual al cercetărilor recente, efectuate asupra polimerilor și compozitelor acestora din prisma îmbunătățirii proprietăților mecanice.

1.3.1 Influența diferitelor materiale de adaos asupra proprietăților mecanice ale poliesterului

Diferite tipuri de materiale au fost folosite ca adaosuri în matricea poliestică, în scopul îmbunătățirii performanțelor mecanice ale poliesterului. Astfel, introducerea fibrelor neșesute de cânepă în matricea poliestică a dus la îmbunătățirea rezistenței la încovoiere și tracțiune conform rezultatelor experimentale obținute de Mehta și autorii [42]. Yuan și alții studiază comportarea poliesterului și a compozitelor poliesterice obținute prin adăugarea fibrelor de sticlă și a rectoritei organice în proporție de 2 %, 5 % și 8 %. Cele mai bune rezultate la testele mecanice, dar și cea mai bună dispersie în masa polimerului s-au obținut pentru compozitul poliestic cu 2 % rectorită organică [43].

1.3.2 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților mecanice ale diferitelor compozite polimerice

În literatura de specialitate sunt studii care descriu rezultatele experimentale ale testelor mecanice efectuate asupra compozitelor polimerice obținute prin adăugarea nanomaterialelor. În analiza efectuată în literatură de către Spitalsky și autorii se evidențiază un număr de peste 200 lucrări de specialitate în care sunt remarcate îmbunătățiri ale proprietăților mecanice datorate diferitelor tipuri de nanotuburi de carbon adăugate în matricele diversilor polimeri termoplastici sau termorigizi [50]. O lucrare realizată de Fu și autorii, prezintă o analiză asupra cercetărilor efectuate asupra polimerilor și compozitelor acestora aditivitate cu nanotuburi de carbon prin prisma proprietăților mecanice. Autorii urmăresc influențele mărimii particulelor, a adeziunii realizate între polimer și matrice sau distribuției particulelor în matricea poliestică, asupra modulului de elasticitate, rezistenței materialului la tracțiune sau încovoiere, precum și a rezistenței la rupere [51].

1.3.3 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților mecanice ale compozitelor poliesterice

Evora și alții au studiat efectul adăugării dioxidului de titan TiO_2 în matricea poliestică. S-au fabricat prin ultrasonare nanocompozite poliesterice cu TiO_2 în procent masic de 1, 2, 3 și 4 %. Testele mecanice au arătat o creștere a valorii rezilienței compozitelor față de poliester, cu 57 %, 42 % și 41 % pentru compozitele cu 1 %, 2 % respectiv 3 % TiO_2 , pentru 4 % de-a valoarea înregistrată este în scădere [56].

Un alt experiment cu rezultate bune la testele mecanice pe nanocompozite ale poliesterului obținute prin adăugarea diferitelor concentrații de TiO_2 a fost efectuat de Yinghong și autorii [57]. Al – Khanbashi și alții au obținut compozite ale poliesterului adăugând montmorillonite (MMT). S-au obținut și testat trei tipuri de materiale nanocompozite și anume un compozit poliester cu 5 % MMT, un alt compozit poliester cu 5 % MMT homoionic (HMMT) și un compozit poliestic cu 5 % Alkylammonium – Montmorillonite (AMMT). Prin adăugarea a 5 % AMMT contracția compozitului se reduce față de polimerul neaditivat de la 8,7 la 2,6 %. Compozitele și polimerul neaditivat au fost testate la încovoiere în trei puncte conform ASTM D790-00.

Din testele efectuate s-a concluzionat că rezistența la încovoiere a compozitelor studiate are valori apropiate de valoarea polimerului neaditivat, dar duritatea noilor compozite are valori

mai bune decât cea a polimerului [58]. Un studiu referitor la influența nanoargilei asupra proprietăților mecanice este prezentat de Nagalingam și autorii, care au realizat mai multe compozite ale poliesterului adăugând diferite procente de fibre și nanoargilă, procentul de fibre cu valori între 20 și 30 %, iar procentul de nanocompozite cu valori între 2 și 10 %. Din testele efectuate s-a constatat că pentru toate compozitele poliesterice rezistența la tracțiune, reziliența și rezistența la oboseală s-au îmbunătățit față de valorile poliesterului. Se poate remarca faptul că rezistența la rupere la tracțiune are cele mai bune valori pentru compozitul poliesteric cu 25 % fibre și 5 % nanoargilă, iar rezistența la impact are cele mai bune valori pentru poliesterul aditivat cu 20 % fibre și 10 % nanopulberi [59]. Kucukyildirim și alții testează la tracțiune două compozite poliesterice, unul cu 20 % wt de fibră de sticlă și unul cu 19 % wt fibră de sticlă și 1 % wt MWCNT, rezultatele obținute fiind comparate cu performanțele poliesterului neaditivat. Cel mai bun rezultat pentru rezistența de rupere la tracțiune s-a obținut pentru compozitul cu 1 % MWCNT, practic cu 42 % mai bun decât în cazul compozitului cu fibră de sticlă [60]. Hossain și alții, testează la compresiune și încovoiere, compozitele poliesterului cu fibre de sticlă și nano fibre de carbon (CNF). Sunt fabricate compozite cu 0,1 %, 0,2 %, 0,3 % și 0,4 % CNF omogenizate în matricea poliesterului. Concluziile rezultatelor experimentale arată că nanocompozitul cu 0,2 % CNF indică cea mai bună rezistență la încovoiere, dar toate compozite cu CNF au rezistență superioară poliesterului neaditivat. Și în cazul testului la compresiune cea mai bună rezistență este înregistrată de compozitul poliester- fibre sticlă cu 0,2 % CNF [61]. Thanh studiază proprietățile mecanice ale compozitelor poliesterice pe bază de argilă, dar folosind polietilena oxid (PEO) în loc de modificatorii clasici pentru argilă. Modificatorii sunt folosiți pentru a compatibiliza o substanță hidrofilă cum este argila, cu o substanță hidrofobă cum este poliesterul. S-au fabricat compozite cu 1 %, 3 % și 5 % PEO-MMT și s-au testat la tracțiune și încovoiere. Pentru compozitele cu 3 % și 5 % PEO-MMT nu s-au înregistrat rezultatele așteptate pentru rezistența la tracțiune și încovoiere, o posibilă explicație fiind aceea că la cantități mari adăugate în matricea poliesterului se formează aglomerări de particule care duc la scăderea rezistenței materialului [62]. În studiul efectuat de Veingnon și autorii s-au testat la tracțiune poliesterul și compozitele acestuia fabricate prin adăugare de țesătură de cânepă, notat RH, prin adăugare de țesătură de cânepă și nanotuburi de carbon, codificat RHC și compozitul obținut prin adăugare de titan peste RHC, notat RHCT. Compozitul poliesteric cu cel mai bun comportament mecanic este cel obținut prin adăugarea țesăturii de cânepă, nanotuburi de carbon și titan [63].

1.4 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE COMPOZITELOR POLIMERICE

Din punct de vedere al îmbunătățirii proprietăților termice sunt adăugate materiale în polimeri cu scopul obținerii compozitelor cu valori îmbunătățite pentru căldura specifică, conductivitatea termică, difuzivitatea termică.

1.4.1 Influența diferitelor materiale de adaos asupra proprietăților termice ale poliesterului

Kosar și alții au studiat cu ajutorul unui echipament tip DSC generarea de căldură pentru poliester testat în intervalul -170...+ 530°C folosind modul izotermal și dinamic de lucru, analizând fluxul de căldură pe diagrama temperatură-timp [64]. Alsina și alții au studiat proprietățile termice ale unor compozite ale poliesterului. Fibre lignocelulozice pe bază de bumbac au fost introduse în compoziția poliesterului, compozitele formate fiind testate termic. Proprietăți cum sunt difuzibilitatea termică, conductivitatea termică și căldura specifică au fost determinate folosind un echipament Termolink, fluxul termic aplicându-se atât perpendicular, cât și paralel cu direcția fibrelor. Din acest experiment s-a constatat că difuzibilitatea termică a variat cu direcția fluxului termic aplicat, cele mai mari valori s-au obținut pentru cazul fluxului paralel cu planul fibrelor [65]. Manfredi și autorii determină proprietățile termice ale compozitelor poliesterice cu diferite fibre naturale, identificând cea mai bună comportare termică pentru compozitele cu fibre de in [66]. Un alt studiu bazat pe influența fibrelor naturale asupra compozitelor poliesterice a fost efectuat de Ilicula și autorii. Aceștia au testat termic

compozitele poliesterului cu fibre de banan și sisal, cu fibre din frunze de ananas cu și fără fibre de sticlă. Experimental s-a observat o creștere a conductivității termice pentru compozitul cu fibre de ananas și fibre de sticlă [67]. Un accent deosebit a fost acordat compozitelor poliesterice cu diverse fibre. Astfel, Cecen și autorii, determină experimental căldura specifică și conductivitatea termică a compozitelor poliesterice cu fibre de sticlă, carbon și aramide [68]. Influența fibrelor de sorg asupra proprietăților termice ale compozitelor poliesterice a fost studiată de Ramanaiah și autorii. În acest caz, căldura specifică și conductivitatea termică pentru compozite au scăzut cu creșterea conținutului de fibre [69].

1.4.2 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților termice ale diferitelor compozite polimerice

În literatura de specialitate sunt publicate studii referitoare la efectele de îmbunătățire ale proprietăților termice ale compozitelor prin adăugarea nanomaterialelor în diverse medii sau materiale [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82].

1.4.3 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților termice ale compozitelor poliesterice

Wang S și autorii au studiat conductivitatea termică a compozitelor poliesterice și vinil-esterice formate prin adăugarea nanotuburilor de carbon tip MWCNT și a fibrelor de sticlă. Nanotuburile folosite au avut diametrul cuprins între 3 - 10 nm și lungimi cuprinse între 0,1 - 10 μm. S-au format compozite cu 1 % și 3% nanotuburi de carbon. Pentru un procent de 3 % MWCNT s-a constatat scăderea vâscozității materialului și implicit dificultatea omogenizării amestecului.

Autorii au determinat conductivitatea termică pe un instrument Mathis, dar au folosit și modelul Lewis-Nielsen de predicție a valorilor conductivității. Atât calculul teoretic, cât și rezultatele experimentale indică îmbunătățirea conductivității termice pentru compozite [87].

Moreira și autorii au determinat conductivitatea termică a nanocompozitelor poliesterice obținute prin adăugarea oxidului de aluminiu și a oxidului de cupru. Dimensiunile nanoparticulelor adăugate în matricea poliesterică au fost 30 - 40 nm pentru oxidul de aluminiu și 30-50 nm pentru oxidul de cupru. Instrumentul Fox-50 (LaserComp) folosit pentru efectuarea testelor lucrează în domeniul de temperaturi -10°C... +110°C. Valorile conductivității au crescut pe măsura creșterii procentului de nanoparticule. Valorile experimentale au fost comparate cu valori calculate conform mai multor modele cunoscute așa cum se poate observa în figura 7. În toate cazurile prezentate valorile experimentale au fost mai ridicate decât cele calculate prin modelele matematice. Autorii justifică diferențele înregistrate prin existența efectelor termice la nivel nanometric, aceste efecte ducând la transport termic sporit sau rezistența interfacială diminuată datorită aglomerărilor nanoparticulelor [88]. În scopul obținerii unor compozite cu greutate redusă, proprietăți mecanice și termice bune, Chakradhar și autorii realizează amestecul poliesterului nesaturat cu rășina epoxidică și adaugă Montmorillonite (MMT) în diferite concentrații de până la 5 %. La concentrația maximă de 5% MMT temperatura de tranziție sticloasă a scăzut cu 4°C comparativ cu nanocompozitul cu 2 % și cel cu 3 % MMT [89]. Seghar și autorii adaugă în matricea poliesterică nesaturată diferite concentrații de argilă. În acest caz s-a obținut o creștere a temperaturii de tranziție sticloasă, dar o scădere a coeficientului de dilatare termică [90].

Un studiu efectuat de Ruban și autorii testează compozite din rășină epoxidică și poliester nesaturat și diferite concentrații de dioxid de siliciu la nivel nanometric [91]. O stabilitate termică bună s-a obținut în cadrul studiului efectuat de către Thanh și alții. În matricea poliesterică nesaturată a fost introdusă argila nanometrică și oxid de polietilenă, aceasta din urmă în scopul de a crește compatibilitatea argilei cu polimerul [62]. Prin adăugarea poliesterului nesaturat în matricea rășinii epoxidice proprietățile mecanice se îmbunătățesc, dar are loc scăderea temperaturii de tranziție sticloasă (Tg). Valorile Tg cresc cu creșterea concentrațiilor de dioxid de siliciu adăugat în compozit [91].

1.5 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PROPRIETĂȚILE TRIBOLOGICE ALE COMPOZITELOR POLIMERICE

Studiul parametrilor tribologici ai unui sistem este o necesitate pentru industrie, scopul principal fiind găsirea soluțiilor tehnice pentru limitarea pierderilor datorate uzurii. Frecarea și uzura sunt parametri care nu depind doar de materialele supuse mișcării, ci de întreg tribo-sistemul creat, în care intervin variabile cum ar fi: tipul mișcării, viteza de mișcare, presiunea aplicată, temperatura ambiantă, existența ungerii, topologia suprafețelor în contact etc. Utilizarea polimerilor și în special a compozitelor polimerice în aplicații tribologice a cunoscut o tendință crescătoare în ultima perioadă de timp, motivele fiind atât tehnice cât și economice. În scopul reducerii uzurii, care poate atinge valori foarte mari pentru o anumită forță aplicată unui sistem când sunt implicate compozite polimerice, comparativ cu cazul materialelor metalice, cercetătorii caută soluții pentru noi materiale de adaos, sau combinații de aditivi în matricea polimerică, așa cum ne arată studii recente în domeniu [92], [93], [94], [95], [96], [97], [98].

1.5.1 *Influența diferitelor materiale de adaos asupra proprietăților tribologice ale poliesterului*

El - Sayed și autorii au testat compozitele poliesterică cu fibre din iută și in, pe un tribometru tip știft pe disc. Au constatat faptul că o creștere a procentului de fibre până la 33 % duce la o scădere a ratei de uzură de până la 95 % în condițiile testului, pentru fibre orientate normal față de suprafața epruvetei [104]. Unal și autorii au format un tribosistem testat pe tribometru știft pe disc format din două tipuri de polimeri, pe de o parte un compozit al unui termorigid și anume poliester cu 15 % fibre de sticlă folosit ca disc, iar știfturile au fost realizate din compozite ale diverselor materiale termoplastice aditivate cu fibră de sticlă, bronz sau PTFE. Autorii au identificat o uzură combinată, formată dintr-o componentă adezivă și una abrazivă. Compozitul politetrafluoretilenei (PTFE) aditivat cu 17 % fibră de sticlă are cea mai mică rată de uzură, iar compozitul cu polifenilen sulfură (PPS) aditivat cu 30 % fibră de sticlă are cea mai mare rată de uzură în condițiile testului. În figura 8 sunt prezentate valorile ratelor specifice de uzură pentru polimerii testați la viteza de 0,5 m/s și la forțele de 20, 40 și 60 N [105].

În studiul efectuat de El – Taheb și autorii s-au investigat parametrii tribologici ai unui sistem tip știft pe disc. Sistemul e format dintr-un disc confecționat din otel inox și știfturi din compozite poliesterică obținute prin adăugarea fibrelor de sticlă tăiate, cu trei orientări față de cele ale fibrelor și anume: normal, paralel și antiparalel. În această situație, uzura este influențată de atât de condițiile de testare (forțe, viteze), cât și de direcția de orientare a fibrelor. Cea mai scăzută rată de uzură este înregistrată pentru direcțiile paralelă și antiparalelă ale fibrelor de sticlă [106]. Un alt studiu, efectuat de Hashmi și autorii, investighează influența grafitului asupra proprietăților tribologice ale compozitelor poliesterică cu fibre de bumbac. Folosind un tribometru tip știft pe disc din, cu discul din otel inox, s-a constatat o scădere a ratei de uzură, pe măsura creșterii procentului de grafit [107].

Un alt studiu bazat pe tribologia compozitelor poliesterică cu fibre de sticlă, este efectuat de Marusic și autorii. Efectuând un test de abraziune cu discuri, fără lubrifiere, au concluzionat că rezistența la uzură se poate îmbunătăți în directă legătură cu numărul de straturi de fibre de sticlă și cu grosimea acestora [108]. Mahapatra și autorii au studiat pe un tribometru tip știft pe disc influența fibrelor de trestie de zahăr adăugate în matricea poliesterică. Fibrele introduse în matricea poliesterică au avut lungimi cuprinse între 1 și 10 mm, cu diametrul de 0,268 mm. Cea mai bună rezistență la uzură a fost înregistrată de compozitul poliesteric cu fibrele de lungime 5 mm [109]. Studiul compozitelor poliesterică aditivate cu oxid de titan (TiO_2) a fost efectuat de Satapathy și autorii. Au fost creați știfturi din compozite poliesterică cu 10 % și 20 % TiO_2 , oxidul având dimensiuni de 75 μm care au fost testate pe un aparat știft pe disc contra unui disc din otel EN-32. În condițiile de testare cele mai bune rezultate la uzură le-a prezentat compozitul poliesteric cu 20 % TiO_2 [110]. Yousif și autorii au introdus în matricea poliesterică fibre de nuci betel și au supus compozitul rezultat unui test tip bloc pe disc. Testele au fost realizate în condiții de mediu umed și uscat. Compozitele au avut un comportament mai bun la uzură în mediu umed [111].

Un alt studiu bazat pe introducerea fibrelor de nuci betel tratate cu NaOH în matricea poliesterică efectuat de Nirmal și autorii, folosind alte condiții de testare decât în studiul precedent, pe tribometru tip bloc pe disc, concluzionează reducerea ratei de uzură a compozitului în condiții de mediu umed [112]. Yousif și autorii au introdus în poliester fibre de sticlă taiate și au testat proprietățile tribologice pe un dispozitiv care implică epruveta din polimer sau compozit, o contrapiesă din oțel inox și un dispozitiv care introduce nisip între cele două suprafețe în timpul mișcării de rotație a discului din oțel. Testul s-a desfășurat pentru trei orientări ale fibrelor din interiorul compozitului și anume: orientare normală, orientare paralelă și orientare anti-paralelă. Autorii au identificat în urma experimentelor uzură tip pitting, fisurări, ruperi ale fibrelor sau fracturi în zona rășinii. Cel mai bun comportament la uzură a fost observat pentru compozitul poziționat cu fibrele paralel cu planul de testare [113]. Un alt compozit poliesteric fabricat prin adăugarea de fibre de palmier, a fost testat tribologic de către Yousif și autorii, după ce a fost imersat timp de trei ani în diferite medii cum ar fi apa, apa sărată, motorină, petrol sau ulei pentru motoare. După efectuarea testelor pe un tribometru știft pe disc în mediu umed, s-a constatat că procesul de îmbătrânire a materialelor are o influență mare în comportamentul materialelor, compozitele care au fost imersate în ulei de motor și în motorină au avut cea mai scăzută rată de uzură [114]. Sukumaran și autorii au testat un compozit al poliesterului obținut prin adăugarea PTFE, în scopul lubrifierii interne, folosit comercial ca material pentru rulmenți. Uzura a fost studiată utilizând un sistem format din două discuri identice, aflate în mișcare de rotație, din care un disc din metal și celălalt disc din compozit. Cercetătorii au concluzionat în urma experimentului că forța de frecare crește mult pentru turații mici, sub 100 rot/min și peste această valoare crește liniar până la 700 rot/min [115]. Mishra și autorii introduc în matricea polimerilor termorigizi poliester și epoxi, 20 % praf de nucă de cocos și testează polimerii și compozitele la testul de uzură, folosind particule de nisip de diferite dimensiuni, variind viteza de testare, unghiul de impact și distanța. Studiul confirmă rezistența mai bună la uzură a compozitelor poliesterice decât pentru compozitele epoxi și subliniază importanța unghiului de impact asupra uzurii, practic la unghi de 90° este observată cea mai mare rată de uzură [116]. Umar și autorii confecționează materiale compozite din poliester în care se adaugă fibre de nuci betel și alt compozit în care se adaugă fibre de sticlă tăiate și le testează la uzura abrazivă. În cazul compozitului cu fibre de nuci betel, principala caracteristică a uzurii a fost deformarea plastică combinată cu desprinderea fibrelor. În cazul compozitului cu fibre sticlă se constată fracturarea polimerului [105].

1.5.2 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților tribologice ale diferitelor compozite polimerice

În ultimii ani, tendința cercetarilor a fost preluată de materiale nanometrice, datorită proprietăților deosebite pe care le posedă combinate cu avantajul folosirii unor cantități mici ca adaosuri în masa polimerilor. Sunt multe studii efectuate în ultima perioadă de timp prin care se demonstrează experimental îmbunătățirea ratei de uzură prin adăugarea nanomaterialelor în diverși polimeri. Literatura de specialitate raportează îmbunătățiri ale ratei de uzură de 10 până la 100 ori în cazul adăugării nanomaterialelor. Sunt cercetători care atribuie îmbunătățirea ratei de uzură în cazul adăugării nanomaterialelor și unei creșteri a conductivității termice a compozitului format și în acest mod temperatura ridicată ce apare în timpul frecării este disipată către alte zone, neinfluențând interfața [117]. Principalele așteptări din partea nanocompozitelor sunt: o cantitate mai mică de compozit polimeric îndepărtat în procesul de frecare datorită mărimii nanomaterialului comparativă cu a segmentelor din lanțul polimeric și o compatibilitate superioară a nanomaterialului cu matricea polimerului datorată suprafeței specifice mari a nanoparticulelor [118].

Referitor la capacitatea nano-oxidilor de a îmbunătăți proprietățile tribologice ale compozitelor în care sunt adăugate, sunt prezentate în continuare câteva exemple.

Prin introducerea particulelor nanometrice de alumina (Al_2O_3) în matricea politetrafluoretilena (PTFE) se obține o rată de uzură mai mică comparativ cu polimerul neatăvit și un film de transfer mult mai mic, așa cum au demonstrat Burris și autorii [119]. Concluzii similare referitoare la uzura materialelor au fost obținute și de McElwain prin studierea compozitelor formate prin adăugarea a 5% particule de nanoalumina în matricea PTFE [120]. În

studiul efectuat pe polimeri termorigizi, Sun și autorii au investigat uzura compozitelor având matrice epoxidică, ranforsată cu fibre de poliester în care au fost adăugate PTFE și nano alumina. Nanocompozitele demonstrează experimental o rată de uzură mai bună decât în cazul compozitelor cu PTFE la testul bloc pe inel [121].

În cazul adăugării a 4 % dioxid de titan (TiO_2) de dimensiuni nanometrice în matricea epoxidică, cum este cazul studiului efectuat de Wetzel și autorii, s-a constatat îmbunătățirea ratei de uzură a compozitului, investigată pe un sistem tip bloc pe inel [122]. În masa polimerului polifitalazină-eter-sulfonă-cetonă (PPESK), Shao și autorii au introdus diverse procente cuprinse între 0,5 și 7,5 % TiO_2 de nivel micro și nanometric. Experimentul efectuat pe tribometru tip bloc pe inel a demonstrat reducerea coeficientului de frecare pentru procente de peste 2,5 % nanomaterial adăugat matricii polimerului [123]. Xian și autorii constată că 4 % TiO_2 adăugat în matricea epoxidică aditivată cu pudră de grafit, fibre scurte de carbon și particule de aramidă determină o rată mică de uzură de adeziune [124]. Chang și autorii studiază efectul adăugării TiO_2 de dimensiuni nanometrice în matricea unui polimer termoplast, poliamidă 66 (PA66) și în matricea unui polimer rigid, rășina epoxidică, în care au mai fost introduse fibre scurte de carbon, grafit și PTFE. Testele au fost efectuate pe tribometru tip știft pe disc. Adăugarea nanoparticulelor în matricea compozitelor studiate are ca efect îmbunătățirea performanțelor tribologice [125]. Efectul benefic asupra proprietăților tribologice al nano - TiO_2 adăugat în matricea polimerului fluorură de poliviniliden (PVDF) a fost studiat de către Jian și autorii. Practic, îmbunătățirea a fost constatată experimental pentru conținut de 1 și 2 % TiO_2 [126].

Folosirea oxidului de zinc (ZnO) în masa policarbonatului în proporție de 0,5 % și 1 % a fost investigată de Carrion și autorii. Testele de uzură efectuate pe tribometru știft pe disc demonstrează experimental faptul că rata de uzură scade pentru un procent de 0,5 % nanomaterial [127]. În cazul compozitelor formate din matricea polimerului PTFE prin adăugarea fibrelor de aramidă și a nanoparticulelor de ZnO , testate pe tribometru tip pin pe disc, cu discul din compozit și știfturi din oțel, în mediu uscat și în mediu cu azot lichid, coeficientul de frecare este mai mic în cazul nanocompozitelor testate în mediu uscat, așa cum concluzionează Wang și autorii [128].

În studiul său Lin introduce nanoparticule de dioxid de siliciu în matricea polimerilor poli metilmetacrilat (PMMA) și polistiren (PS). Testele efectuate pe un sistem cu mișcare reciprocă evidențiază îmbunătățirea performanțelor tribologice pentru PMMA, pe când în cazul PS nu sunt constatate efecte majore de îmbunătățire datorate slabei compatibilități dintre nano material și matricea PS [131]. Un alt material nanometric care a demonstrat experimental îmbunătățiri ale proprietăților tribologice este nanoceramica adăugată de Okhlopko și autorii în matricea PTFE [132].

Nanomaterialele pe bază de carbon au demonstrat în studii experimentale proprietăți mecanice și electrice deosebite. Cercetări recente utilizează aceste materiale și în studiile efectuate și în scop tribologic demonstrând influența acestor materiale asupra rezistenței la uzură. Altstaedt și alții au investigat comportarea compozitelor cu matrice poli-eter-eter-cetona (PEEK) și adaos 5 %, 10 % și 15 % nanofibre de carbon (CNF) folosind un sistem tip bilă pe prismă. Cea mai mică rată de uzură s-a constatat experimental pentru compozitul cu 10% CNF, autorii concluzionând că nanofibrele s-au comportat ca un lubrifiant intern [133]. Comportamentul tribologic al unui film din polietilenă de foarte înaltă densitate (UHMWPE) aditivat cu nanotuburi de carbon tip multi perete (MWCNT) testat la uzură cu ajutorul unui nanopenetrator a fost investigat de Wei și autorii. Compozitul cu nanotuburi prezintă o rezistență mai bună la uzură decât polimerul neaditivat [134]. Chen și autorii au studiat efectul benefic pentru proprietățile tribologice al aditivării rășinii epoxidice cu nanotuburi de carbon, dar și influența diverselor metode de dispersie cum ar fi: ultrasonarea, centrifugarea sau amestecarea manuală asupra rezultatelor [135]. Cho a studiat influența nanotuburilor de carbon tip MWCNT, adăugat în proporții între 0,2 și 10 % asupra compozitului pe bază de polifenil sulfid (PPS). Comportamentul tribologic a fost studiat pe un dispozitiv tip știft pe disc. Experimental s-a observat o rată mai scăzută la uzură pentru compozitele PPS cu conținut de nanotuburi până în 2 % [136].

Vail și autorii studiază influența nanotuburilor de carbon tip single-wall (SWCNT) adăugate în matricea PTFE, asupra proprietăților tribologice. Testele au fost efectuate pe un tribometru cu mișcare reciprocă, rezultatele experimentale arată o îmbunătățire a rezistenței la uzură pentru

compozite cu procente de SWCNT de 2 %, 5 %, 10 % și 15 % [137]. Giraldo și autorii studiază influența nanotuburilor de carbon tip multi perete și a nanotuburilor de carbon funcționalizate cu carbonat de calciu asupra proprietăților tribologice ale compozitelor pe bază de poliamidă. Testarea tribologică la zgâriere, demonstrează reducerea adâncimii reziduale ce rezultă în urma testului, pentru compozitele cu MWCNT [138]. În studiul efectuat de Li și autorii asupra compozitelor polieterimidei (PEI) obținute prin adăugarea de nanofibre de carbon (CNF), s-a constatat o reducere a ratei de uzură pentru compozitele cu 0,5 % și 3 % CNF [139]. Pollanen și autorii au testat influența MWCNT asupra tribologiei compozitelor pe bază de polietilenă de înaltă densitate (HDPE). Se înregistrează îmbunătățirea ratei de uzură pentru compozite pentru studiul efectuat pe tribometru tip știft pe disc [140]. Un alt studiu efectuat asupra HDPE de către Thakur și autorii, investighează tribologia compozitelor obținute prin adăugarea unor procente foarte mici de 0,01; 0,03 și 0,05 % MWCNT tratate chimic. Testele efectuate pe tribometru știft pe disc demonstrează îmbunătățirea ratei de uzură [141]. Liu și autorii constată îmbunătățirea ratei de uzură în studiul pe care îl efectuează pe compozitele poliimidei obținute prin adăugarea MWCNT [142].

1.5.3 Influența nanomaterialelor asupra proprietăților tribologice ale compozitelor poliesterice

Jawahar și autorii au studiat comparativ influența argilei organice modificate (OC) și a argilei anorganice (IOC) adăugate în matricea poliesterică asupra proprietăților tribologice testate pe un sistem știft -on- disc, având discul din oțel și știfturile din compozit. S-au creat compozite cu 1 %, 3 % și 5 % argilă organică și anorganică care au fost testate la o viteză de 0.35 m/s și presiune de 0,4 MPa pe o distanță de 3600 m. S-a constatat că în cazul nanocompozitelor, comportamentul tribologic este îmbunătățit comparativ cu argila anorganică, practic cea mai mică rată de uzură este înregistrată pentru compozitul cu 3 % OC.

1.5.4 Testul tribologic cu mișcare reciprocă

În literatura de specialitate, testul tribologic cu mișcare reciprocă nu are o pondere atât de mare precum alte încercări, spre exemplu testul știft pe disc, dar această încercare a fost studiată inclusiv pentru polimeri [144], [145], [146], [147], [148], [149], [150], [151].

Sunt întâlnite în literatura de specialitate teste tribologice cu mișcare reciprocă în care s-a folosit poliester sau compozite pe bază de polyester. Astfel, utilizând un sistem de testare cu mișcare reciprocă în condiții de testare fără lubrifiere, Mathew și autorii au investigat uzura compozitelor poliesterului cu fibre de poliamidă și țesătură textilă în trei straturi. Compozitele cu țesătură textilă au avut o rezistență bună la uzură în condițiile de testare [158]. Mathew și autorii studiază comportarea tribologică a unor compozite termorigide obținute din poliester, rășină epoxidică și vinil ester, aditivat cu fibre textile direcționate în diferite moduri față de planul de testare, în condiții de testare fără lubrifiere și în mediu apos. Orientarea fibrelor față de planul de testare, precum și conținutul de fibre al fiecărui material compozit, sunt factori cu o influență mare asupra ratei de uzură, precum și asupra tipurilor de uzură identificate pe materiale: adeziunea, abraziunea sau ruperea fibrelor [159].

1.6 OBIECTIVELE TEZEI

Prezenta lucrare are drept scop studierea influenței concentrațiilor mici din diverse tipuri de nanotuburi de carbon adăugate în matricea unei rășini poliesterice asupra proprietăților mecanice, termice și tribologice ale familiei de nanocompozite formate.

Pentru realizarea studiului este necesară parcurgerea următoarelor etape:

1. Formarea nanocompozitelor polimerice prin identificarea metodologiei optime de preparare și prin aplicarea acestei metodologii pentru concentrațiile stabilite.
2. Identificarea regimului de testare mecanică și stabilirea unui program de teste la compresiune și încovoiere în trei puncte pentru diverse viteze, urmate de analiza influenței nanoaditivilor asupra proprietăților testate pentru compozitele poliesterului.

3. Identificarea unui regim de lucru pentru testele termice, urmat de stabilirea programului de testare în scopul identificării influenței nanomaterialelor asupra căldurii specifice și dilatării specifice ale compozitelor poliesterice.

4. Determinarea influenței nanomaterialelor asupra uzurii nanocompozitelor poliesterice prin efectuarea testului tribologic pe dispozitiv cu mișcare reciprocă, la valori diferite ale forței de testare, urmat de identificarea și analizarea tipurilor de uzură specifice testelor efectuate.

5. Identificarea proceselor specifice rezultate în urma testelor de uzură, testelor mecanice și testelor termice prin utilizarea metodelor nedestructive de investigare prin microscopie optică și SEM.

CAPITOLUL II

FORMAREA MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE POLIESTERICĂ

În acest capitol este descris modul de obținere a compozitelor polimerice care au constituit obiectul tezei de doctorat. Pentru studiu s-a folosit matricea poliesterică neasaturată, acest polimer termorigid fiind un material utilizat pe scară largă în aplicații industriale. Materialele adăugate în matrice au fost trei tipuri de nanotuburi de carbon și anume: nanotuburi de carbon cu pereți multipli MWCNT, nanotuburi de carbon funcționalizate MWCNT-COOH și nanotuburi de carbon cu un singur perete SWCNT.

2.1 MATERIALE UTILIZATE PENTRU OBȚINEREA NANOCOMPOZITELOR POLIESTERICE

2.1.1 RĂȘINA POLIESTERICĂ

Polimerul folosit pentru obținerea compozitelor este poliester nesaturat, achiziționat de la firma SC Rompolimer Composites SRL, denumirea comercială a materialului fiind Norsodyne H 13271 TA, caracteristicile principale sunt prezentate mai jos. Forma de prezentare a rășinii: rășină lichidă, opacă.

Tipul rășinii: rășină poliesterică nesaturată, ortoftalică, preaccelerată.

Caracteristici fizico – chimice:

- densitate la 20°C: 1,10 g/cm³;
- vâscozitate la 23 °C: 4,5 dPa s;
- conținut solid: 56 – 60 %;
- temperatura de lucru: 23 °C;
- timp de gel: 12 min;
- timp de reacție: 38 – 48 min;

Pentru inițierea reacției de polimerizare s-a folosit catalizatorul peroxid metil etil cetona sub formă lichidă.

2.1.2 NANOTUBURI DE CARBON

Materialele adăugate în matricea poliesterului au fost nanotuburi de carbon tip MWCNT, SWCNT și MWCNT-COOH, achiziționate de la firma Cheap Tubes Inc – USA, având caracteristicile principale descrise în continuare.

1. *Nanotuburi de carbon cu mai mulți pereți (Multi-walled carbon nanotubes – MWCNT)*

Caracteristicile principale ale acestor tipuri de nanomateriale sunt:

- puritate mai mare de 95 %;
- diametrul exterior: 8 – 15 nm;
- diametrul interior: 3 – 5 nm;
- lungime: 10 – 50 μm;
- aria specifică: 233 m²/g;
- densitate: 2,1 g/cm³.

2. Nanotuburi de carbon cu un singur perete (Single-walled carbon nanotubes - SWCNT)

Caracteristicile principale ale acestor tipuri de nanomateriale sunt:

- puritate mai mare de 90 %;
- diametrul exterior: 1 – 2 nm;
- diametrul interior: 0,8 – 1,6 nm;
- lungime: 5 – 30 μm;
- aria specifică: 407 m²/g;
- densitate: 2,1 g/cm³.

3. Nanotuburi de carbon tip multi perete funcționalizate (Multi-walled carbon nanotubes COOH functionalized - MWCNT - COOH)

Caracteristicile principale ale acestor tipuri de nanomateriale sunt:

- puritate mai mare de 95 %;
- diametrul exterior: 8 – 15 nm;
- diametrul interior: 3 – 5 nm;
- lungime: 10 – 50 μm;
- aria specifică: 233 m²/g;
- densitate: 2,1 g/cm³;
- conține 2,5 % grupare COOH.

2.2 FORMAREA NANOCOMPOZITELOR CU MATRICE POLIESTERICĂ

Procedura de lucru a constat în amestecarea mecanică prin agitare pentru toate tipurile de compozite și a respectat etapele de lucru prezentate în figura 1.

Metoda mecanică de amestecare și omogenizare a implicat următoarele echipamente și realizarea etapelor de lucru descrise în continuare:

1 - Cântărirea cantității de polimer folosind o balanță tehnică, electronică Kern, model EG4200 – 2 NM, cu precizie 0,01g;

2 - Cântărirea masei de nanotuburi adăugate în masa polimerului, folosind aceeași balanță tehnică;

3 - Dispersarea inițială a masei de nanotuburi în masa poliesterului. Operațiunea s-a realizat folosind un mojar cu pistil, prin adăugarea progresivă a cantității de poliester peste cantitatea de nanomaterial până la epuizarea cantității totale de poliester. Deși procentul maxim de nanomaterial adăugat în poliester a fost 0,20 %, totuși vâscozitatea amestecului a crescut destul de mult pentru toate concentrațiile de nanotuburi;

4 - Omogenizarea finală a amestecului s-a realizat prin folosirea unui agitator cu magnet IKA tip REO basic C la turația de 600 rot/min timp de 1 oră;

5 - Degazarea amestecului în scopul eliminării aerului introdus în timpul dispersiei și omogenizării, folosind o pompa de vid, timp de 1 minut;

6 - Adăugarea peroxidului de metil etil cetonă (1,5 %), catalizator inițiator având ca scop inițierea reacției de polimerizare. După adăugarea acestui catalizator timpul până la începerea gelifierii este de 20 min.

7 - În scopul omogenizării catalizatorului în masa compozitului s-a realizat o nouă amestecare timp de 5 minute prin folosirea agitatorului magnetic la turația de 600 rot/min.

8 - A doua degazare s-a realizat în scopul eliminării aerului din amestecul nou format care include și catalizator.

9 - Turnarea materialului în forme, folosind o pompă de vid pentru evitarea neuniformităților și a golurilor de aer în material.

10 - După o perioadă de o oră s-a scos materialul din formele în care a fost turnat.

11 - Etapa finală constă în păstrarea compozitelor în etuvă la 70°C timp de 8 ore pentru finalizarea polimerizării.

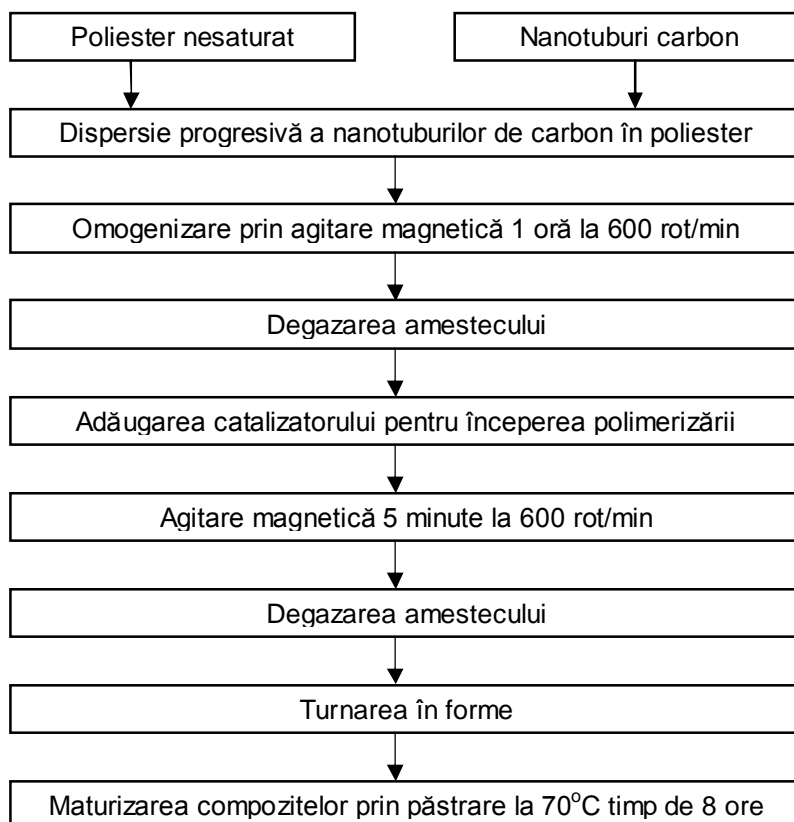


Fig. 1 O descriere scurtă a procedurii de obținere a nanocompozitelor poliesterului

Materiale obținute și codificări

Prin procedura descrisă anterior s-au obținut tipurile de materiale cuprinse în tabelul 1. S-au introdus în matricea poliesterului nesaturat conținuturi de 0,10; 0,15 și 0,20 % din nanotuburile de carbon tip MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT. S-au obținut un număr de nouă tipuri de nanocompozite poliesterice care au fost supuse investigațiilor mecanice, termice și tribologice. Rezultatele investigațiilor au fost discutate comparativ cu poliesterul neaditivat și comparativ pe tipuri de nanocompozite.

Tabelul 1. Compozitele poliesterice obținute

Nr crt	Polimer	Nanomaterial adăugat	% wt
1	Poliester nesaturat		
2	Poliester nesaturat	MWCNT	0,10
3	Poliester nesaturat	MWCNT	0,15
4	Poliester nesaturat	MWCNT	0,20
5	Poliester nesaturat	MWCNT - COOH	0,10
6	Poliester nesaturat	MWCNT - COOH	0,15
7	Poliester nesaturat	MWCNT - COOH	0,20
8	Poliester nesaturat	SWCNT	0,10
9	Poliester nesaturat	SWCNT	0,15
10	Poliester nesaturat	SWCNT	0,20

Analiza SEM a nanocompozitelor poliesterice

În scopul analizării omogenității materialelor formate s-a efectuat investigarea probelor de nanocompozite prin microscopie electronică de baleiaj de înaltă rezoluție. Studiarea probelor s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj QUANTA INSPECT F prevăzut cu tun de electroni cu emisie în câmp - FEG (field emission gun) cu rezoluție de 1,2 nm. Pentru a putea fi vizualizate la microscopul electronic cu baleiaj probele au fost rupte în azot lichid și apoi metalizate cu aur. Datorită acoperirii cu aur există posibilitatea ca diametrul real al nanotuburilor să fie mai mic decât cel măsurat cu 2 – 3 nm.

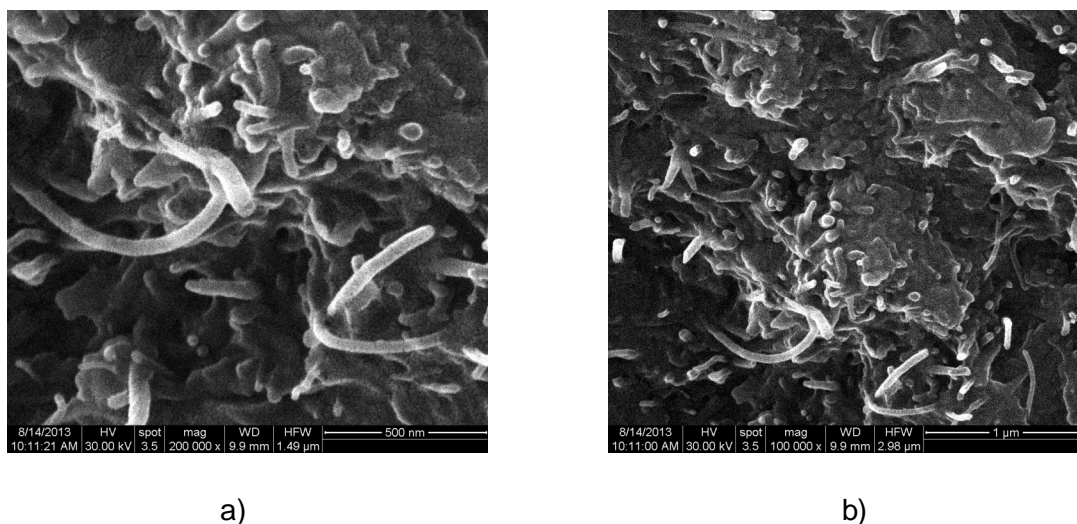


Fig. 2 Imaginea SEM a compozitului poliesteric obținut prin aditivare cu 0,15 % MWCNT, a) magnitudine 100000x și b) magnitudine 200000x

În figura 2 sunt prezentate analize SEM pe probe de nanocompozite obținute prin adăugarea a 0,15 % MWCNT în masa poliesterului. Din figura 2a realizată cu o magnitudine de 100000x și figura 2b realizată cu o magnitudine de 200000x, se poate remarca prezența nanotuburilor de carbon în toată masa materialului analizat.

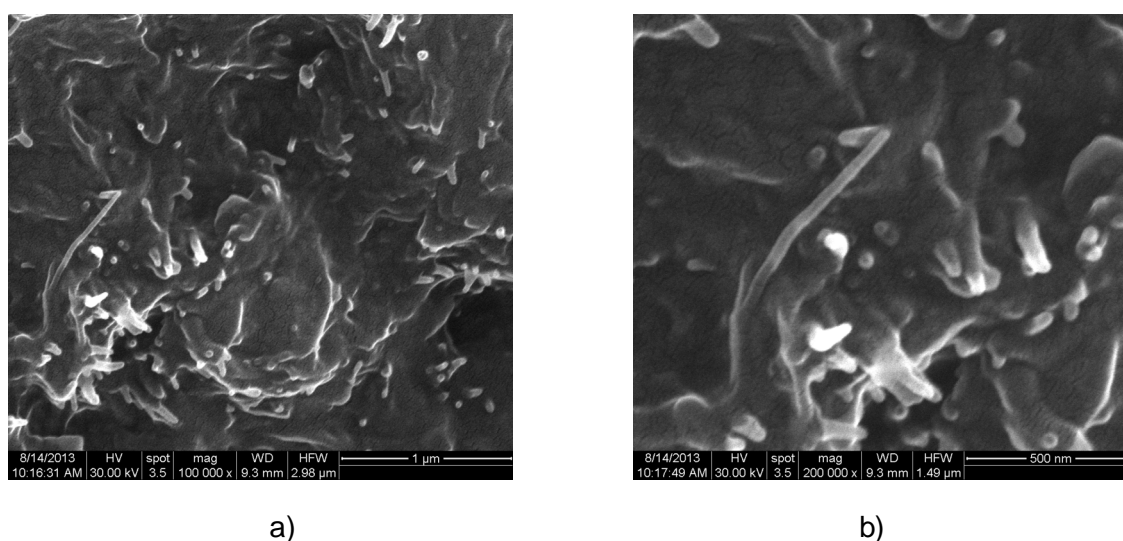


Fig. 3 Imaginea SEM a compozitului poliesteric obținut prin aditivare cu 0,15 % MWCNT-COOH, a) magnitudine 100000x și b) magnitudine 200000x

Figura 3 prezintă structura unei secțiuni din nanocompozitul poliesterului obținut prin aditivare cu 0,15 % MWCNT-COOH. Și în acest caz acestui tip de nanomaterial, pentru ambele concentrații de nanotuburi funcționalizate se poate remarca prezența nanotuburilor în toată masa materialului.

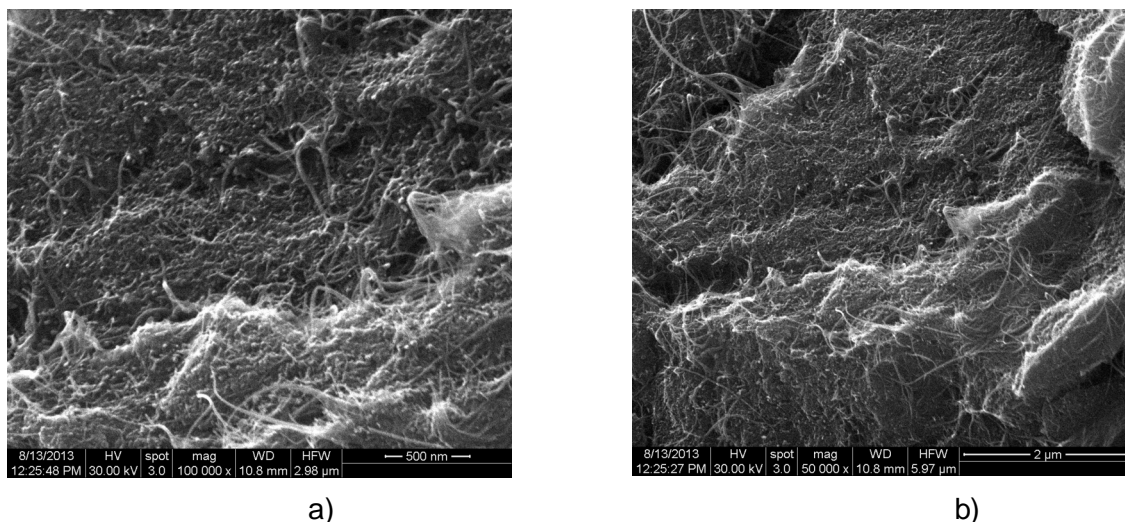


Fig. 4 Imaginea SEM a compozitului poliesteric obținut prin aditivare cu 0,15 % SWCNT a) magnitudine 100000x și b) magnitudine 50000x

În figura 4 sunt prezentate secțiuni din nanocompozitele poliesterice obținute prin adăugarea nanotuburilor cu un singur perete în concentrații de 0,15 % , diverse rezoluții. Se pot observa nanotuburile de carbon distribuite în matrice.

2.3 CONCLUZII

Au fost realizate un număr de nouă nanocompozite prin introducerea a trei tipuri de nanotuburi de carbon și anume MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT în diverse concentrații, în matricea poliesterului. Formarea nanocompozitelor poliesterice s-a realizat printr-o metodă mecanică de amestecare și omogenizare, cu etape care implică folosirea unui agitator magnetic, a unei pompe pentru degazarea amestecului în scopul obținerii unei bune dispersii a nanotuburilor de carbon în matricea poliesterului. Imaginile SEM ale nanocompozitelor, realizate în ruptură, demonstrează prezența materialelor de adaos în toată masa compozitului analizat.

CAPITOLUL III

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE NANOCOMPOZITELOR POLIESTERICE

3.1 INTRODUCERE

În literatură, autorii consideră că proprietățile mecanice ale polimerilor sunt influențate de temperatura la care se desfășoară încercările, de viteza testului și în unele cazuri și de timpul de testare [162], [163], [164]. Polimerii termorigizi nu sunt influențați de temperatură, așa cum se întâmplă în cazul polimerilor termoplastici [1]. Pentru poliesterul nesaturat ce face parte dintre polimerii termorigizi, multe dintre proprietățile mecanice depind de densitatea interconexiunilor din polimer și de rigiditatea moleculelor dintre conexiuni. Spre exemplu, rigiditatea materialului depinde în mare măsură de structura acidului saturat din structura polimerului [4].



Fig. 5 Mașina de încercări Testometric M350 – 5 AT

Nanocompozitele poliesterice obținute prin adăugare de 0,10 %, 0,15 % și 0,20 % nanotuburi de carbon tipurile MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT, precum și poliesterul neaditivat au fost supuse testelor mecanice. S-au efectuat testări mecanice la compresiune și la încovoierea în trei puncte. Atât testele la compresiune cât și cele de încovoiere au fost realizate la temperatura camerei pe o mașină de încercat universală tip TESTOMETRIC M350 – 5 AT de 5 kN producător Testometric Company, prezentată în figura 5.

3.2 ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE ALE TESTULUI DE COMPRESIUNE

Încercările la compresiune au fost realizate în conformitate cu ISO 604 [165]. Epruvetele testate au avut formă cilindrică cu diametrul de 6 mm și înălțimea de 9 mm. S-a realizat un număr de 5 repetări pentru fiecare material testat. Toate materialele au fost testate la vitezele de 1 mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min, $v_4 = 25$ mm/min, $v_5 = 50$ mm/min.

Rezultatele testelor la compresiune au fost evaluate prin calcularea modului de elasticitate E , deformației la limita de curgere ϵ_c , tensiunii la limita de curgere σ_c . Aceste mărimi au fost comparate între ele pentru nanocompozite și în același timp comparate cu polimerul neaditivat.

3.2.1 Analiza rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice obținute prin adăugarea MWCNT

Modulul de elasticitate

În acest paragraf vor fi studiate valorile modului de elasticitate la compresiune, E , pentru poliester neaditivat și compozitele acestuia, obținute prin adăugare de MWCNT în procente de 0,10; 0,15 și 0,20 %, comparate prin prisma mai multor factori de influență.

Influența vitezei de testare asupra modului de elasticitate la compresiune

În figura 6 sunt prezentate valorile modului de elasticitate calculate pentru poliester și cele trei tipuri de nanomateriale la vitezele de testare de 1 mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min, 25 mm/min și 50 mm/min. Așa cum prezintă graficul, poliesterul neativat are valori mai ridicate pentru modulul de elasticitate față de nanocompozitele sale obținute prin adăugare de MWCNT începând cu viteza de testare de 5 mm/min.

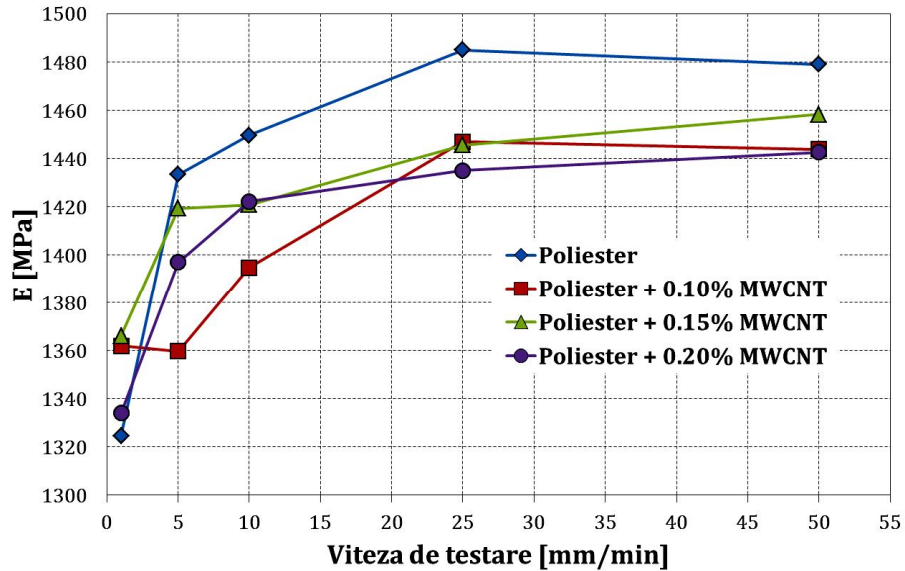


Fig. 6 Valorile modului de elasticitate la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia aditivate cu diferite procente de MWCNT la diferite viteze de testare

Din valorile înregistrate pe grafic se poate observa influența considerabilă pe care viteza de testare o exercită asupra modului de elasticitate la compresiune pentru același material testat.

Deformația relativă la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra deformației la limita de curgere

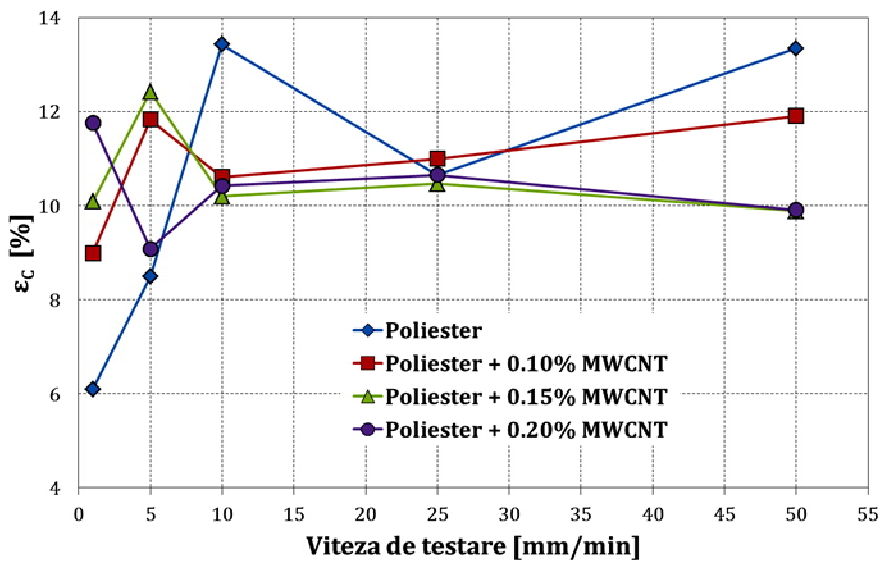


Fig. 7 Valorile deformației la limita de curgere la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia aditivate cu diferite procente de MWCNT la diferite viteze de testare

Din graficul prezentat în figura 7 se pot observa valorile diferite obținute pentru deformația la limita de curgere funcție de viteza de testare.

Tensiunea la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra tensiunii la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra tensiunii la limita de curgere este prezentată în figura 8. Și în acest caz comportamentul materialelor este neuniform.

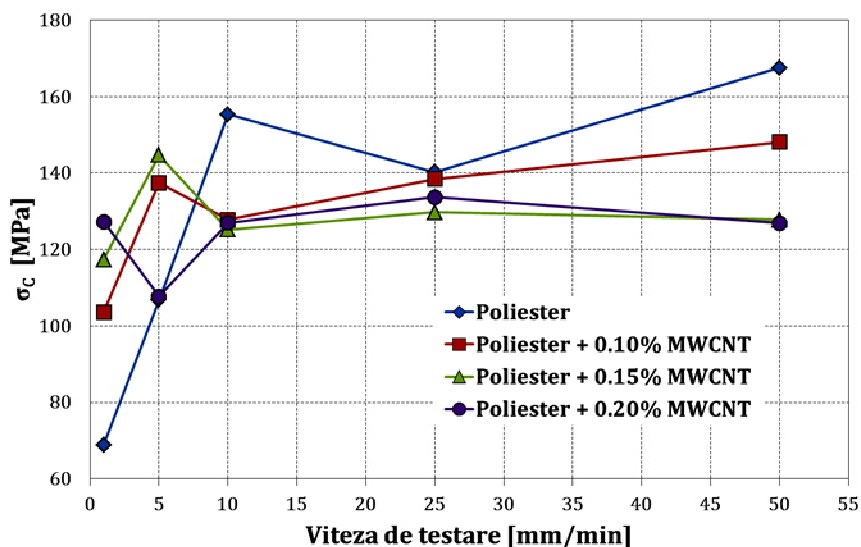


Fig. 8 Valorile tensiunii la limita de curgere la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia aditivat cu diferite procente de MWCNT la diferite viteze de testare

Concluzii referitoare la comportamentul nanocompozitelor aditivat cu MWCNT la compresiune

Din analiza rezultatelor prezentate rezultă câteva concluzii referitoare la comportamentul la compresiune al nanomaterialelor obținute prin aditivarea poliesterului cu nanotuburi tip MWCNT în concentrațiile 0,10 %, 0,15 % și 0,20 %.

La încercarea la compresiune s-au obținut rezultate superioare poliesterului neaditivat la viteza de încercare de 1 mm/min pentru modulul de elasticitate al nanocompozitelor. Putem aprecia faptul că la viteza de 1 mm/min nanocompozitele aditivat cu MWCNT demonstrează o rigiditate mai ridicată decât a poliesterului neaditivat. De remarcat faptul că în toate cazurile în care s-au înregistrat scăderi ale valorilor modulului de elasticitate, acestea nu au depășit 4 % comparativ cu valoarea modulului poliesterului.

Tot în cadrul testului de compresiune efectuat la vitezele de 1 mm/min și 5 mm/min se obțin rezultate superioare poliesterului pentru compozitele acestuia aditivat cu MWCNT pentru tensiunea și deformația la limita de curgere, indicatori ai îmbunătățirii proprietăților mecanice la compresiune.

La viteze mari de testare poliesterul neaditivat are valori superioare pentru parametrii calculați comparativ cu nanocompozitele sale.

În cazul tuturor materialelor testate au fost identificate fenomene de forfecări stratificate specifice testelor la compresiune. Prezența fenomenului are loc după depășirea limitelor la curgere.

Materialele testate la vitezele de 1 mm/min, 5 mm/min și 10 mm/min se deformează în timpul testului așa cum se observă în figura 9a, în timp ce materialele testate la vitezele de 25

mm/min și 50 mm/min deformarea din timpul testului este foarte mare ducând la microfisurare și în final la spargerea epruvetei așa cum se poate observa în figura 9b.

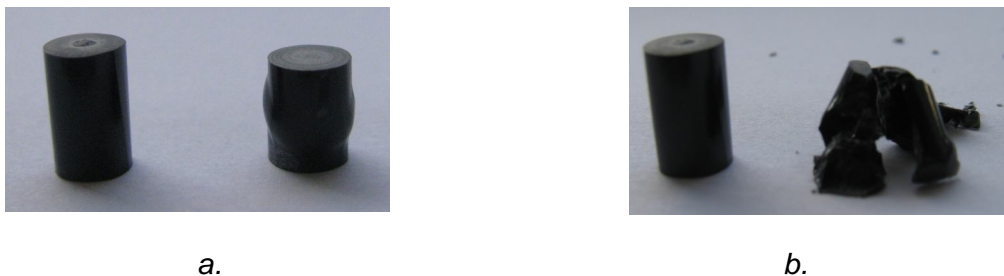
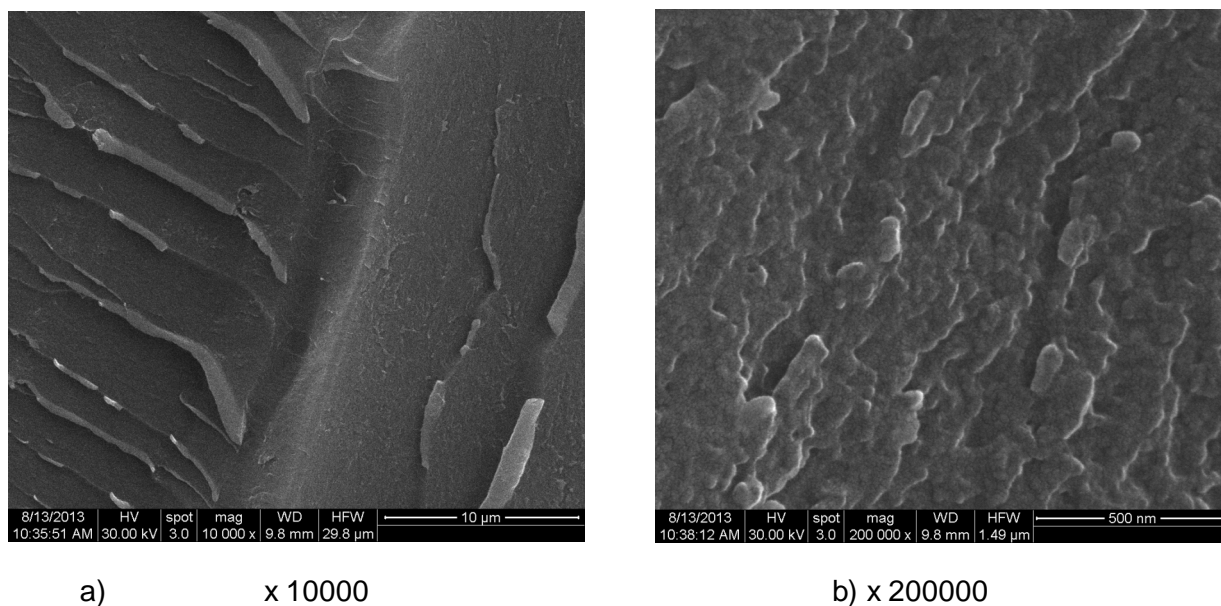


Fig. 9 Comparație între epruveta înainte de testarea la compresiune și a) nanocompozitul poliestic cu 0,15 % MWCNT după testarea la 10 mm/min și b) nanocompozitul poliestic cu 0,20 % MWCNT după testarea la 50 mm/min

Examinarea în ruptură a probelor de poliester neaditivat și a poliesterului aditivat cu 0,15 % MWCNT după testarea la compresiune la viteza de 50 mm/min a fost posibilă utilizând analiza SEM.

Figura 10 prezintă imaginea SEM a poliesterului neaditivat, în ruptură, (imagini de electroni secundari –SEI). În figura 10a este prezentat poliesterul la o rezoluție de 10 μm, iar în figura 10b rezoluția este de 500 nm. Faze intermediare, de diverse rezoluții sunt prezentate în anexa 2. Din punct de vedere microstructural se remarcă o structură uniformă a poliesterului cu zone având aspect granular.



a) x 10000

b) x 200000

Fig. 10 Imaginea SEM a poliesterului neaditivat după testarea la compresiune la viteza de 50 mm/min, la diferite magnitudini

3.2.2 Analiza rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice aditivat cu MWCNT-COOH

Modulul de elasticitate

În acest paragraf vor fi studiate valorile modulului de elasticitate la compresiune, E , pentru poliester neaditivat și compozitele acestuia obținute prin adăugare de MWCNT-COOH în procente de 0,10; 0,15 și 0,20 %, comparate prin prisma mai multor factori de influență.

Influența vitezei de testare asupra modului de elasticitate la compresiune

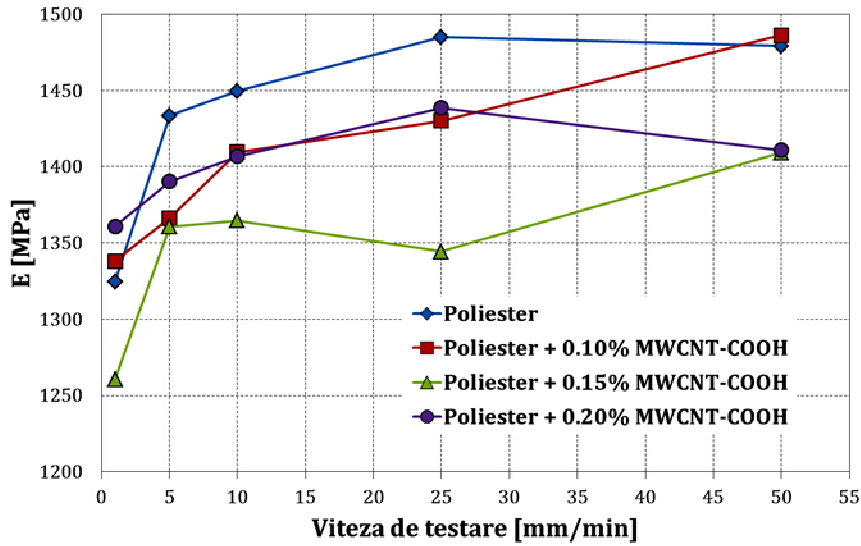


Fig. 11 Valorile modului de elasticitate la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia aditivate cu diferite procente de MWCNT-COOH la diferite viteze de testare

În figura 11 sunt prezentate valorile modului de elasticitate calculate pentru poliester și nanocompozitele acestuia obținute prin adăugare de nanotuburi de carbon funcționalizate MWCNT-COOH, cu diverse concentrații, la diverse viteze de testare.

Deformația relativă la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra deformației la limita de curgere

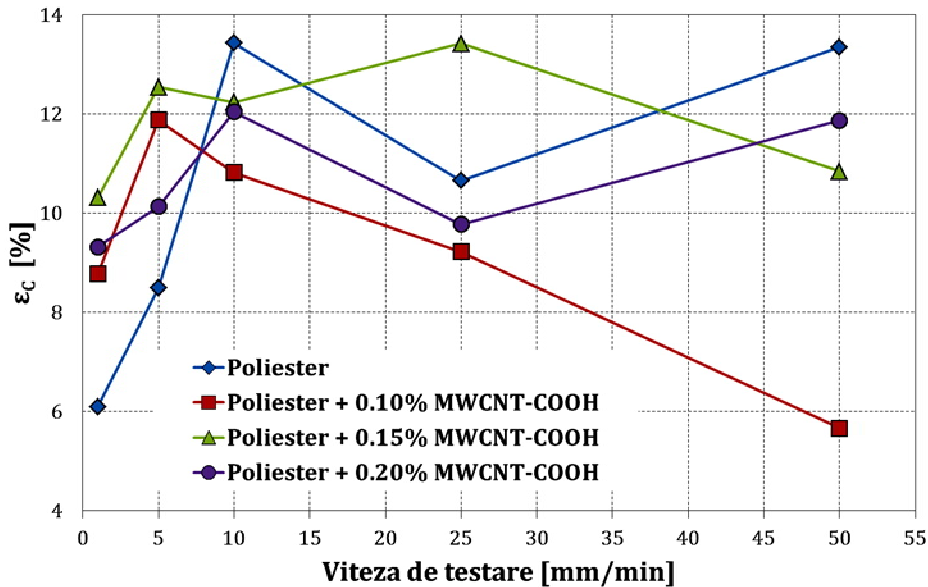


Fig. 12 Valorile deformației la limita de curgere la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia aditivate cu diferite procente de MWCNT-COOH la diferite viteze de testare

Influența vitezei de testare asupra deformației la limita de curgere pentru nanocompozitele poliesterice obținute prin aditivare cu diferite procente de MWCNT-COOH este prezentată în figura 12.

Tensiunea la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra tensiunii la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra tensiunii la limita de curgere este prezentată în figura 13. În acest caz comportamentul materialelor este influențat neuniform de viteza de testare.

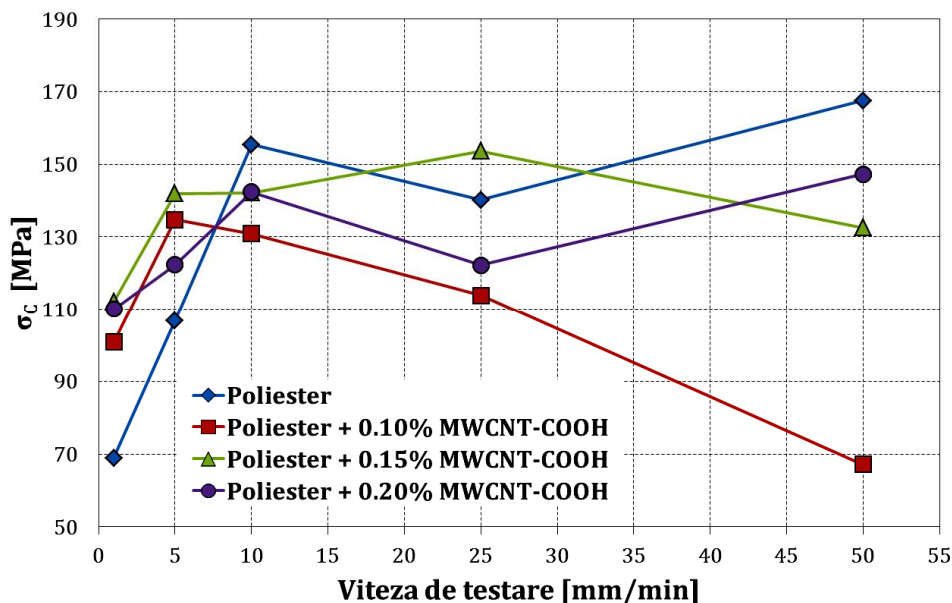


Fig. 13 Valorile deformației la limita de curgere la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia aditivate cu diferite procente de MWCNT-COOH la diferite viteze de testare

Concluzii referitoare la comportamentul nanocompozitelor aditivate cu MWCNT-COOH la compresiune

Din analiza rezultatelor prezentate rezultă concluzii referitoare la comportamentul la compresiune al nanomaterialelor obținute prin aditivarea poliesterului cu nanotuburi tip MWCNT-COOH în concentrațiile 0,10 %, 0,15 % și 0,20 %.

La încercarea la compresiune s-au obținut rezultate superioare poliesterului neaditivat la viteza de testare de 1 mm/min pentru modulul de elasticitate a nanocompozitelor. La viteza de 1 mm/min nanocompozitele aditivate cu MWCNT-COOH au o rigiditate mai ridicată decât a poliesterului neaditivat. De remarcat faptul că în toate cazurile în care s-au înregistrat scăderi ale valorilor modulului de elasticitate, acestea nu au depășit 5 %, cu o singură excepție de 9 %, la viteza de 25 mm/min comparativ cu valoarea modulului poliesterului.

În cazul nanocompozitelor poliesterice aditivate cu MWCNT-COOH, în cadrul testului de compresiune, efectuat la vitezele de 1 mm/min și 5 mm/min, se obțin rezultate superioare poliesterului pentru compozitele acestuia pentru tensiunea și deformația la limita de curgere, indicatori ai îmbunătățirii proprietăților mecanice la compresiune.

La viteze mari de testare poliesterul neaditivat are valori superioare pentru parametrii obținuți comparativ cu nanocompozitele sale.

În cazul tuturor materialelor testate au fost identificate fenomene de forfecări stratificate specifice testelor la compresiune. Prezența fenomenului are loc după depășirea limitelor la curgere. Materialele testate la vitezele de 1 mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min și în unele cazuri la

viteza de 25 mm/min se deformează în timpul testului așa cum se observă în figura 14a, în timp ce materialele testate la vitezele de 50 mm/min și în unele situații la viteza de 25 mm/min deformarea din timpul testului este foarte mare ducând la microfisurare și în final la spargerea epruvetei așa cum se poate observa în figura 14b.



Fig. 14 Comparație între epruveta înainte de testarea la compresiune și a) compozitul poliestic cu 0,10 % MWCNT-COOH după testarea la 10 mm/min și b) compozitul poliestic cu 0,15 % MWCNT-COOH după testarea la 50 mm/min

Examinarea în ruptură a probelor de poliester neaditivat și aditivat cu 0,20 % MWCNT-COOH după testarea la compresiune la viteza de 50 mm/min a fost realizată și utilizând analiza SEM. Figura 15 nanocompozitul poliestic cu 0,20 % MWCNT-COOH.

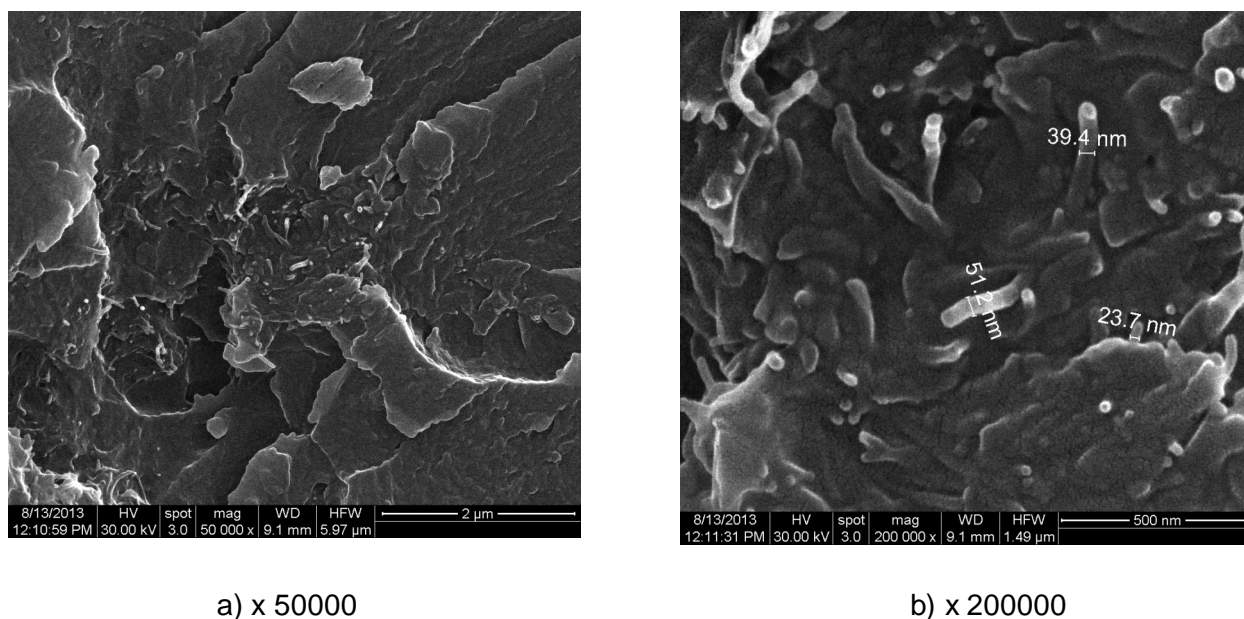


Fig. 15 Imaginea SEM a compozitului poliestic cu 0,20 % MWCNT-COOH după testarea la compresiune la viteza de 50 mm/min

Figura 15 prezintă structura nanocompozitului poliestic aditivat cu 0,20 % MWCNT-COOH în ruptură. În figura 15a este prezentat nanocompozitul poliestic la o magnitudine de 50000x, iar în figura 15b magnitudinea este de 200000x. Din punct de vedere microstructural se remarcă prezența nanotuburilor de carbon în toată masa poliesterului, nanotuburi având diametrul cuprins între 15-51 nm.

3.2.3 Analiza rezultatelor testelor de compresiune pentru compozitele poliesterice cu SWCNT

Modulul de elasticitate

În acest paragraf vor fi studiate valorile modului de elasticitate la compresiune, E , pentru poliester neaditivat și compozitele acestuia obținute prin adăugare de SWCNT în procente de 0,10; 0,15 și 0,20 % analizate comparativ, funcție de factorii de influență.

Influența vitezei de testare asupra modului de elasticitate la compresiune

În figura 16 sunt prezentate valorile modului de elasticitate la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia, aditivat cu SWCNT funcție de vitezele de testare.

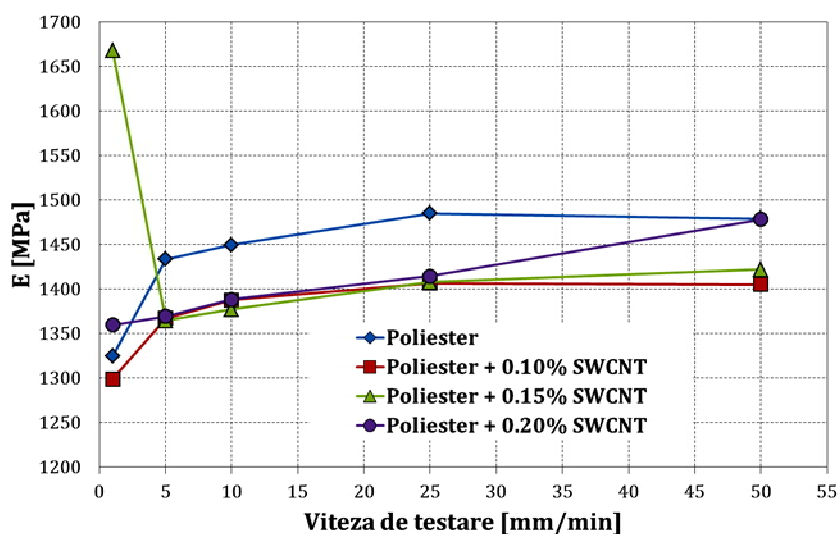


Fig. 16 Valorile modului de elasticitate, la compresiune, pentru poliester și compozitele acestuia aditivat cu diferite procente de SWCNT la diferite viteze de testare

Deformația relativă la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra deformației la limita de curgere

În figura 17 sunt prezentate valorile deformației la limita de curgere în funcție de viteza de testare, pentru poliester și compozitele acestuia obținute prin adăugarea diferitelor concentrații de SWCNT.

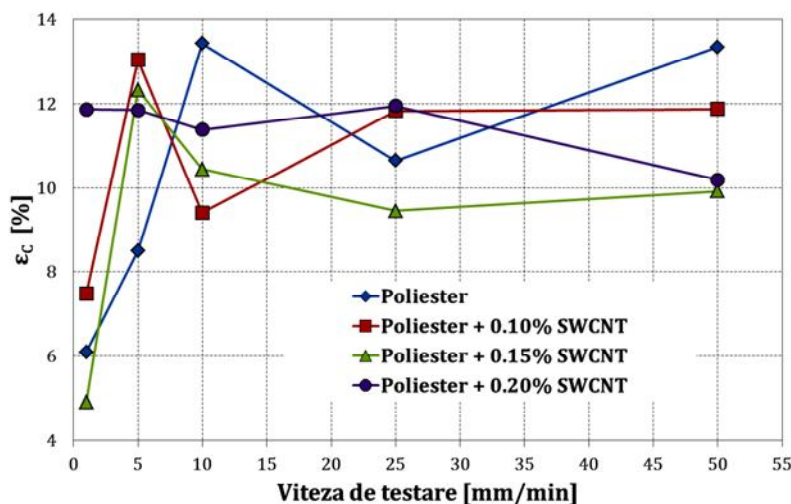


Fig. 17 Valorile deformației relative la limita de curgere la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia, aditivat cu diferite procente de SWCNT, la diferite viteze de testare

Tensiunea la limita de curgere

Influența vitezei de testare asupra tensiunii la limita de curgere

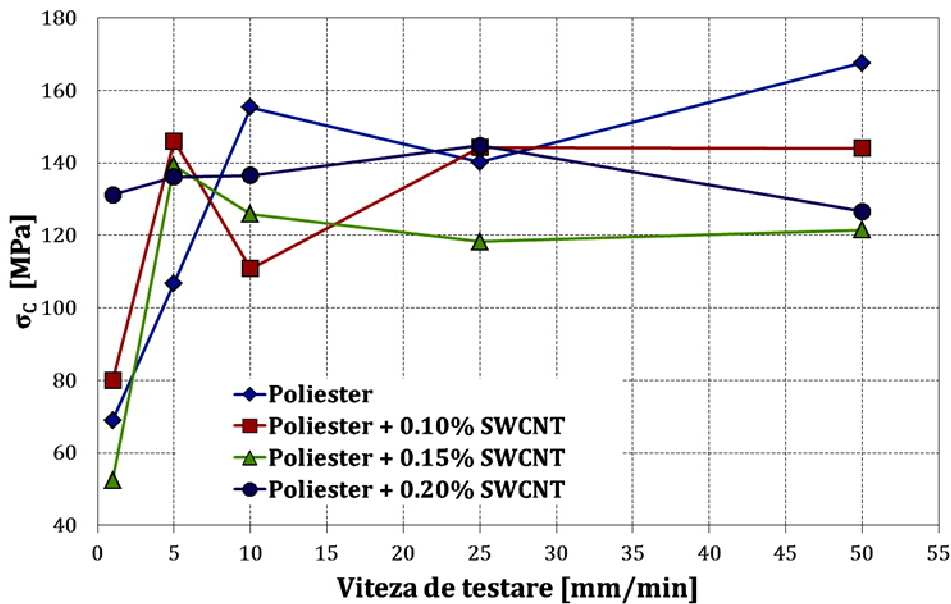


Fig. 18 Valorile tensiunii la limita de curgere la compresiune pentru poliester și compozitele acestuia, aditivat cu diferite procente de SWCNT, la diferite viteze de testare

Influența vitezei de testare asupra tensiunii la limita de curgere pentru poliester și nanocompozitele acestuia obținute prin adăugare de nanotuburi de carbon tip SWCNT este prezentată în figura 18.

Concluzii referitoare la comportamentul la compresiune a nanocompozitelor aditivat cu SWCNT

Din analiza rezultatelor prezentate rezultă concluzii referitoare la comportamentul la compresiune al nanomaterialelor obținute prin aditivarea poliesterului cu SWCNT în concentrațiile 0,10 %, 0,15 % și 0,20 %.

La încercarea la compresiune s-au obținut rezultate superioare poliesterului neaditivat la viteza de încercare de 1 mm/min pentru modulul de elasticitate al nanocompozitelor aditivat cu 0,15 % și 0,20 % SWCNT. De remarcat faptul că în toate cazurile în care s-au înregistrat scăderi ale valorilor modulului de elasticitate, acestea nu au depășit 5 % comparativ cu valoarea modulului poliesterului.

Pentru nanocompozitele poliesterice adivate cu SWCNT, în cadrul testului de compresiune efectuat la viteza 5 mm/min se obțin rezultate superioare poliesterului pentru compozitele acestuia pentru parametrii studiați și anume tensiunea și deformația la limita de curgere. La vitezele de 1 mm/min și 25 mm/min se obțin în cazul a două nanocompozite rezultate superioare poliesterului neaditivat pentru tensiunea și deformația la limita de curgere. Aceste rezultate superioare sunt considerate indicatori ai îmbunătățirii proprietăților mecanice la compresiune.

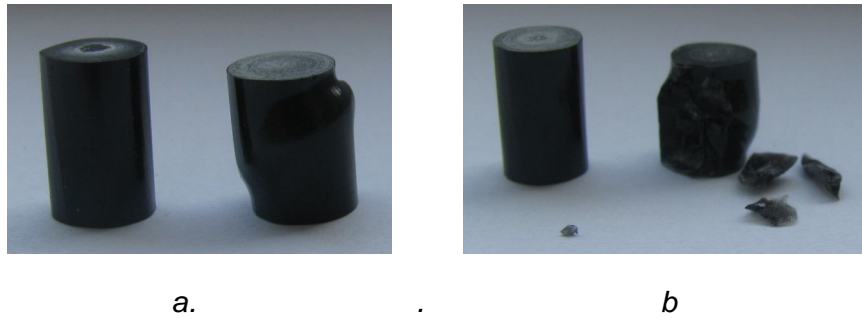
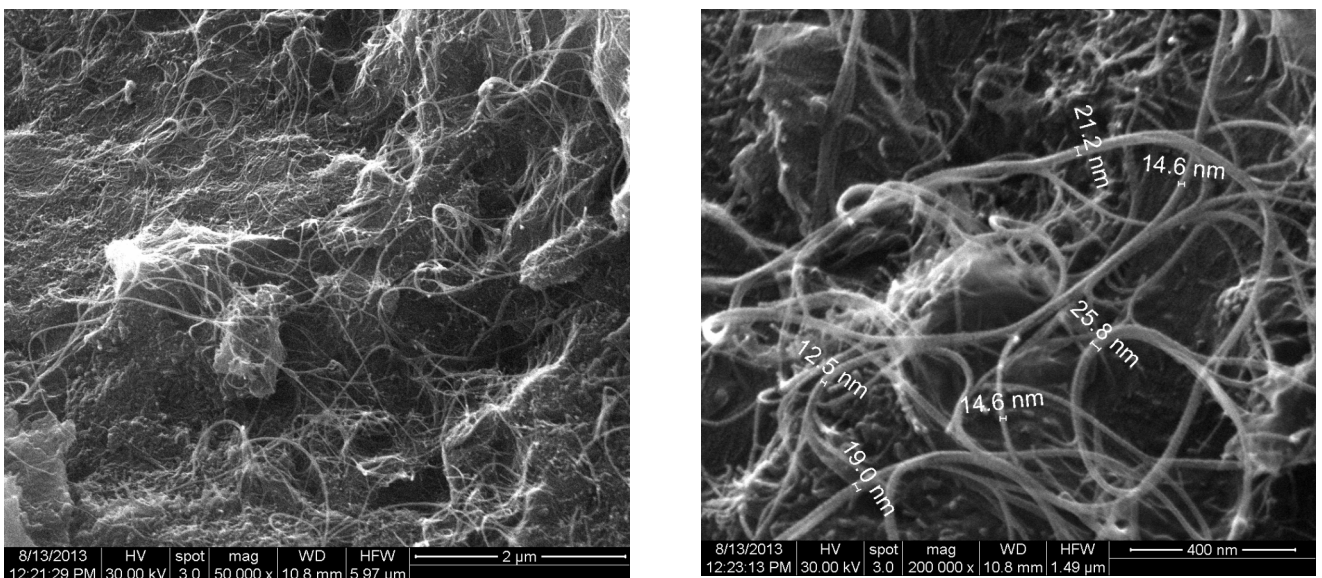


Fig. 19 Comparație între epruveta înainte de testarea la compresiune și a) compozitul poliestic cu 0,10 % SWCNT după testarea la 25 mm/min și b) compozitul poliestic cu 0,20 % SWCNT după testarea la 50 mm/min

În cazul tuturor materialelor testate au fost identificate fenomene de forfecări stratificate specifice testelor la compresiune. Prezența fenomenului are loc după depășirea limitelor la curgere. Materialele testate la vitezele de 1 mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min și în unele cazuri la viteza de 25 mm/min se deformează în timpul testului așa cum se observă în figura 19a, în timp ce materialele testate la vitezele de 50 mm/min și uneori la viteza de 25 mm/min deformarea din timpul testului este foarte mare ducând la microfisurare și în final la spargerea epruvetei așa cum se poate observa în figura 19b.

Examinarea în ruptură a probelor de poliester neaditivat și poliester aditivat cu 0,15 % SWCNT după testarea la compresiune la viteza de 50 mm/min a fost realizată și utilizând analiza SEM.

Figura 20 prezintă aspectul morfologic al nanocompozitului poliesterului aditivat cu 0,15 % SWCNT în ruptură. În figura 20a este prezentat nanocompozitul poliestic la o magnitudine de 50000x, iar în figura 20b magnitudinea este de 200000x. Din punct de vedere microstructural se remarcă prezența nanotuburilor de carbon în toată masa poliesterului, nanotuburi având diametrul cuprins între 15-25 nm și lungimi mai mari de 1 μ m.



a) x 50000

b) x 200000

Fig. 20 Imaginea SEM a compozitului poliestic cu 0,15 % SWCNT după testarea la compresiune la viteza de 50 mm/min

Concluzii bazate pe influența tipului de aditiv asupra proprietăților mecanice la compresiune

În analiza comparativă privind influența tipului de aditiv s-au analizat modulul de elasticitate, deformația la limita de curgere și tensiunea la limita de curgere în condițiile adăugării aceluiași procent de nanomaterial și pentru diferite viteze de testare. În urma analizei se pot desprinde câteva concluzii redate mai jos.

Pentru nanocompozitele aditivate cu 0,10 % nanomateriale se poate observa o neuniformitate a valorilor obținute pentru toți parametrii analizați. Dar, se poate remarca faptul că modulul de elasticitate al nanocompozitelor are variații de până în 6 % față de valoarea maximă.

Dintre nanocompozitele aditivate cu 0,15 % nanomateriale se remarcă următoarele:

- compozitul poliesteric cu 0,15 % MWCNT demonstrează experimental cele mai mari valori pentru modulul de elasticitate pentru toate vitezele de testare începând cu 5 mm/min până la 50 mm/min;

- pentru compozitul poliesteric cu 0,15 % MWCNT-COOH se obțin cele mai mari valori pentru deformația la limita de curgere pentru toate vitezele de testare.

Pentru nanocompozitele aditivate cu 0,20 % nanomaterial, adăugat în matricea poliesterică s-au obținut valori neomogene pentru parametrii analizați, modulul de elasticitate în acest caz are variații de maxim 5 % comparativ cu maximumul.

3.3 ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE ALE TESTULUI DE ÎNCOVOIERE

Testele au fost realizate în conformitate cu EN ISO 178 [166]. Epruvetele testate au avut dimensiunile: lungime 40 mm, lățime 8 mm și grosime 4 mm. S-a realizat un număr de 5 repetări pentru fiecare material testat. Toate materialele au fost testate la viteza $v = 1$ mm/min, distanța între suportii mașinii fiind 22 mm.

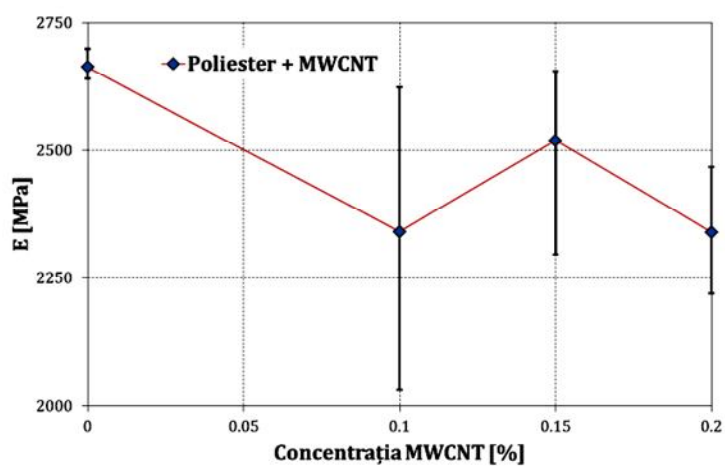
Rezultatele testelor la încovoiere în trei puncte au fost evaluate prin calcularea modulului de elasticitate E , a deformației la limita de curgere ϵ_c și tensiunii la limita de curgere σ_c . Aceste mărimi au fost comparate între ele pentru nanocompozite și în același timp comparate cu polimerul neaditivat, prin prisma influenței concentrației de nanomaterial și a tipului de nanomaterial adăugat în poliester.

3.3.1 Analiza rezultatelor testelor de încovoiere pentru compozitele poliesterice funcție de influența concentrației de aditiv

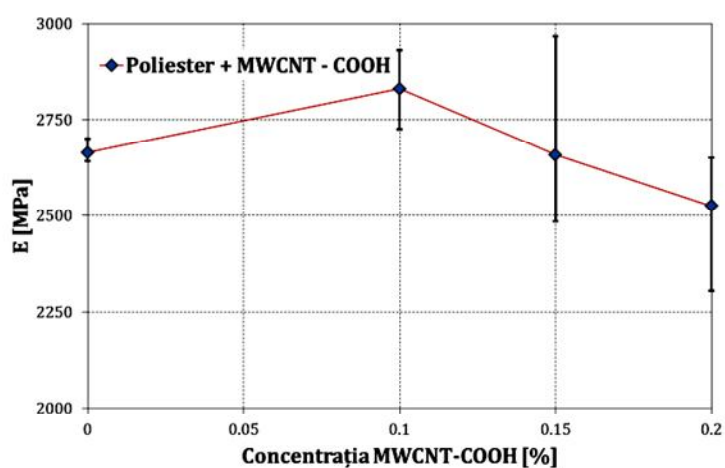
În funcție de concentrația de aditiv au fost analizate compozitele poliesterice obținute prin adăugarea diferitelor procente de nanomateriale în matricea poliesterică. Au fost comparate valorile obținute pentru modulul de elasticitate, tensiunea maximă și deformația maximă.

a. Modulul de elasticitate la încovoiere

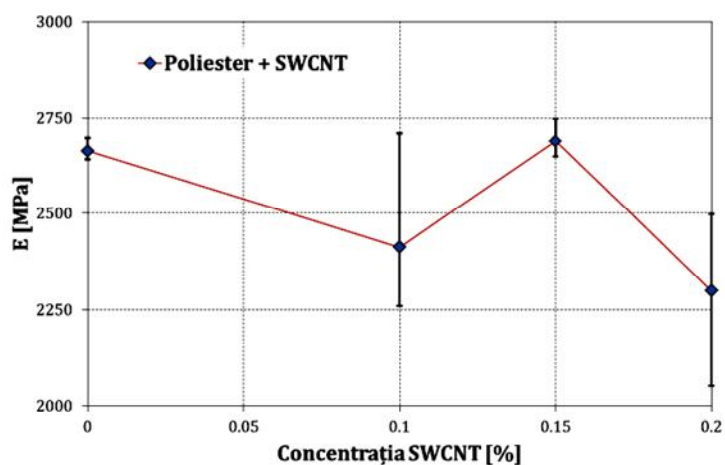
În figura 21 sunt prezentate valorile modulului de elasticitate la încovoiere pentru poliester și compozitele acestuia obținute prin adăugarea diferitelor concentrații de MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT.



a.



b.

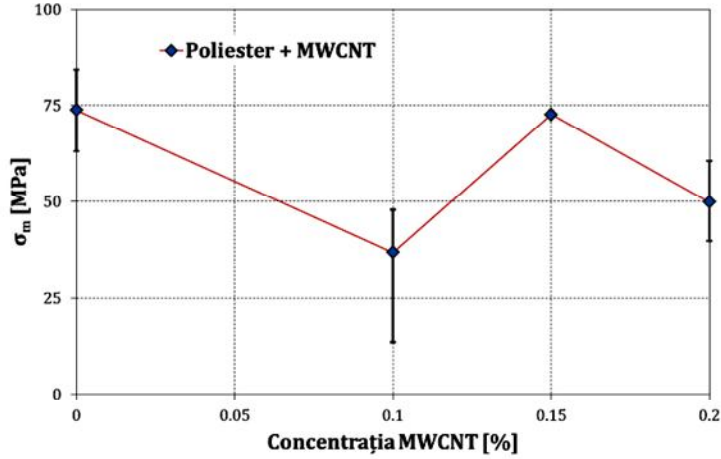


c.

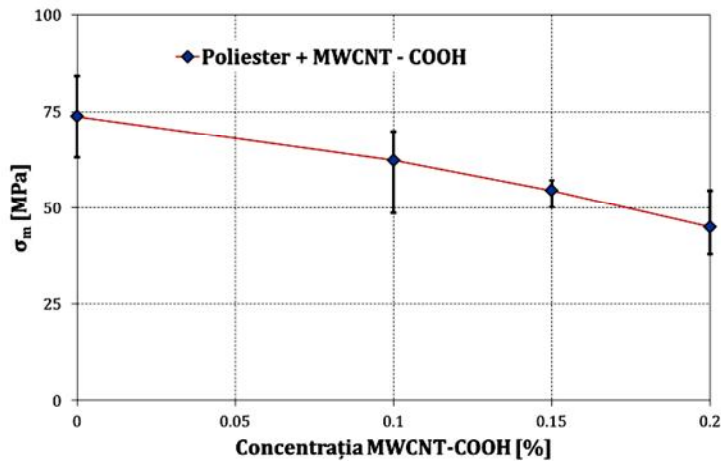
Fig. 21 Variația modului de elasticitate pentru poliester și compozitele sale funcție de concentrația de nanomateriale pentru a) MWCNT și b) MWCNT-COOH și c) SWCNT

b. Tensiunea maximă la încovoiere

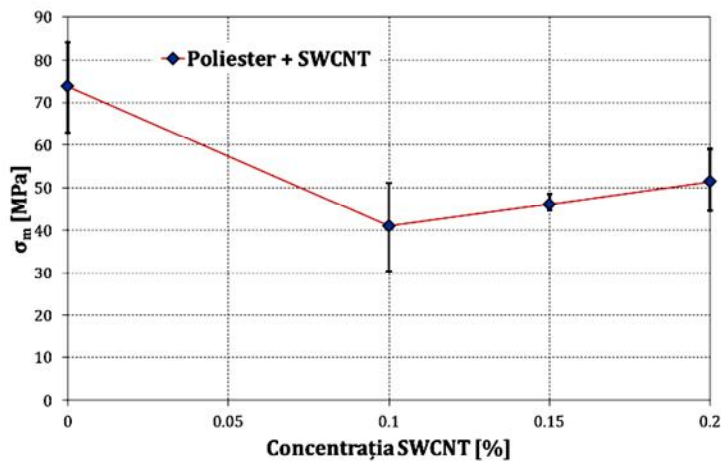
În figura 22 sunt prezentate valorile tensiunii maxime la încovoiere pentru poliester și compozitele acestuia obținute prin adăugarea diferitelor concentrații de MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT. Valoarea tensiunii maxime la încercarea de încovoiere pentru poliesterul neatăvit are valoarea de 73,72 MPa.



a.



b.

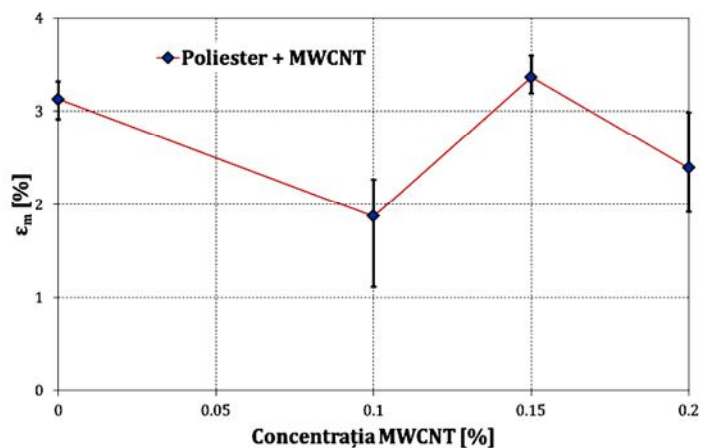


c.

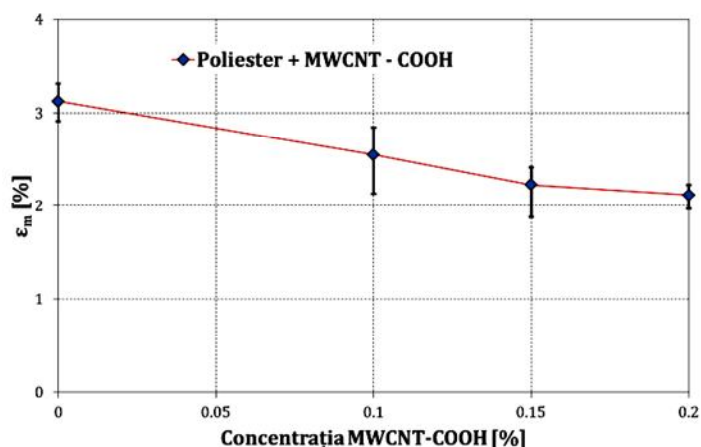
Fig. 22 Variația tensiunii maxime pentru poliester și compozitele sale funcție de concentrația de nanomateriale a) MWCNT și b) MWCNT-COOH și c) SWCNT

c. Deformația relativă maximă la încovoiere

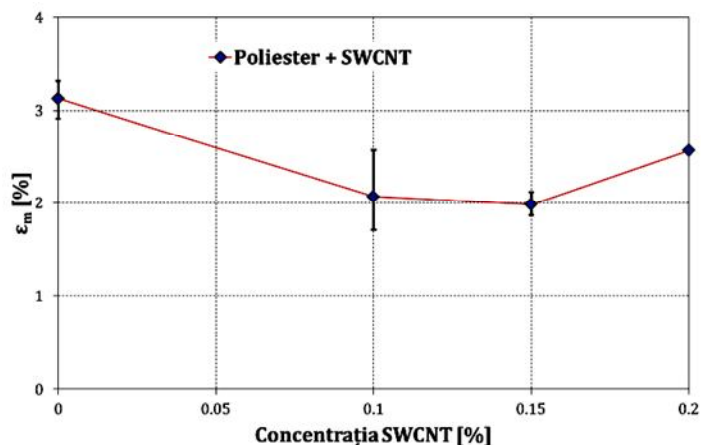
În figura 23 sunt prezentate valorile deformației maxime la încovoiere pentru poliester și compozitele acestuia obținute prin adăugarea diferitelor concentrații de MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT. Valoarea deformației maxime la încercarea de încovoiere pentru poliesterul neatăvit are valoarea de 3,13 %.



a.



b.

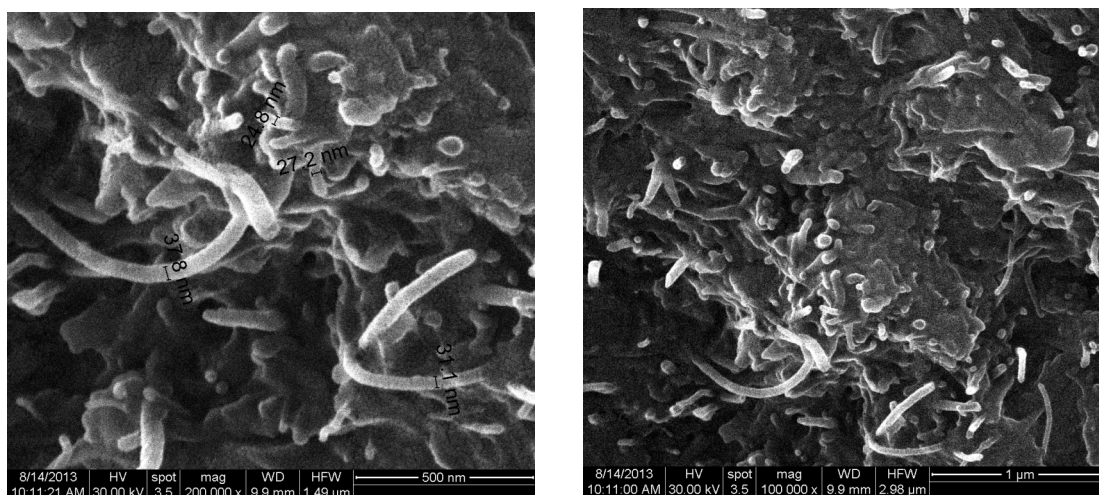


c.

Fig. 23 Variația deformației maxime pentru poliester și compozitele sale funcție de concentrația de nanomateriale a) MWCNT și b) MWCNT-COOH și c) SWCNT

3.3.3 Concluzii privind analiza rezultatelor testelor de încovoiere pentru poliester și nanocompozitele poliesterice

Parametrii urmăriți în analiza comportamentului mecanic la încovoiere au fost modulul de elasticitate, tensiunea maximă și deformația maximă a materialelor compozite comparativ cu poliesterul neaditivat. Se pot observa valori mai scăzute ale parametrilor înregistrați de compozite comparativ cu valorile poliesterului neaditivat. Acest aspect poate fi explicat prin prezența unor posibile aglomerări de nanotuburi care duc la slăbirea legăturilor matrice-aditiv.



a) 100000x

b) 200000x

Fig. 24 Imaginea SEM a compozitului poliesteric cu 0,15 % MWCNT după testarea la încovoiere

Dintre materialele compozite care au înregistrat parametrii superiori poliesterului neaditivat, se pot evidenția:

- modul de elasticitate mai ridicat pentru compozitul poliesteric aditivat cu 0,10 % MWCNT și pentru compozitul poliesteric cu 0,15 % SWCNT.
- deformație maximă mai ridicată decât a poliesterului pentru compozitul acestuia cu 0,15 % MWCNT.

O analiză în profunzime a materialelor efectuată prin investigații SEM este prezentată în figura 24 pentru nanocompozitele poliesterice aditate cu 0,15 % MWCNT după testarea la încovoiere.

Din figura 24 se poate observa, din punct de vedere microstructural, prezența nanotuburilor de carbon în toată masa compozitului obținut prin adăugarea a 0,15 % MWCNT, nanotuburile având diametrul de până în 38 nm.

CAPITOLUL IV

PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE NANOCOMPOZITELOR POLIESTERICE

4.1 ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE PRIVIND CĂLDURA SPECIFICĂ

Determinarea căldurii specifice prin calorimetrie, pentru materiale plastice, este o metodă descrisă în EN ISO 11357-4 [167] Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC) fiind utilizată pentru obținerea unui volum de date experimentale pentru un interval de temperatura predefinit, date folosite atât pentru cercetări experimentale, cât și în practica industrială.

Parametrii testului valabil pentru toate materialele testate au fost setați astfel:

- menținere timp de 5 minute la temperatura de 30°C;
- încălzire probă de la 30 la 130°C cu o rată de încălzire de 10,00°C/min;
- menținere la temperatura de 130°C timp de 5 minute;
- răcire probă de la 130 la 30°C cu o rată de răcire de 10,00°C/min.

Materialele testate au fost polimerul neaditivat cu nanotuburi de carbon și un număr de nouă materiale compozite obținute din poliester și nanomaterialele MWCNT, MWCNT – COOH și SWCNT adăugate în proporție de 0,1 %, 0,15 % și 0,2 %, obținute conform metodei descrise în capitolul 2. Pentru fiecare material astfel obținut au fost testate un număr de 3 probe. Valorile căldurii specifice sunt analizate atât pe curba de încălzire, cât și pe curba de răcire. Intervalul pentru care s-au determinat valorile căldurii specifice atât pe curba de încălzire, cât și pe curba de răcire a fost 70-110°C, pentru acest interval variația fluxului termic funcție de temperatură fiind relativ constantă.

4.1.1 Determinarea căldurii specifice pe curba de încălzire

Valorile luate de căldura specifică sunt analizate funcție de influența concentrației de aditiv și funcție de tipul aditivului pentru toate materialele testate. În intervalul ales, căldura specifică a poliesterului neaditivat pe curba de încălzire este de 2,29 J/g * °C.

a. Influența conținutului de aditiv asupra căldurii specifice

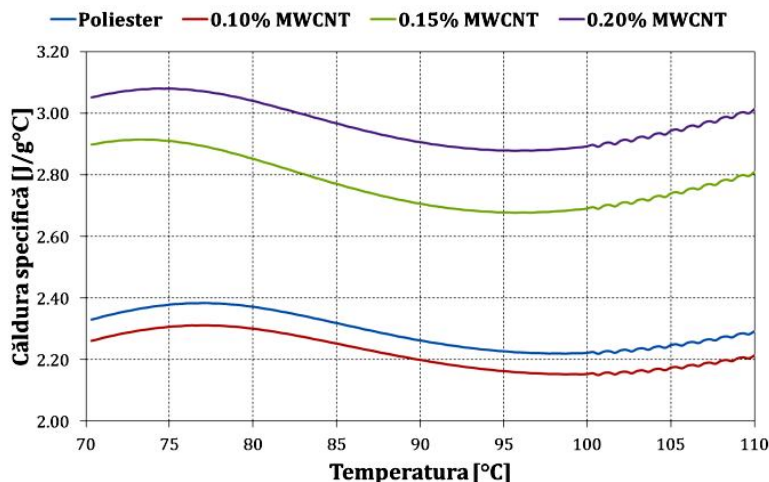


Fig. 25 Variația căldurii specifice funcție de temperatură pentru poliester și compozitele acestuia cu MWCNT

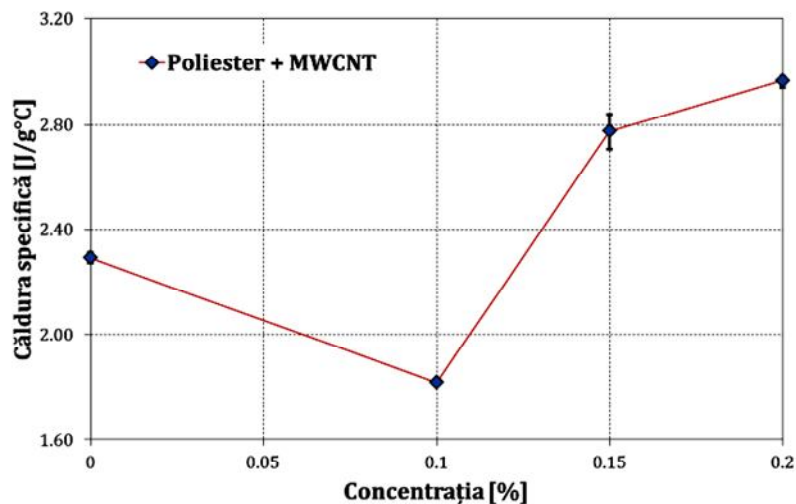


Fig.26 Variația căldurii specifice funcție de conținutul de MWCNT

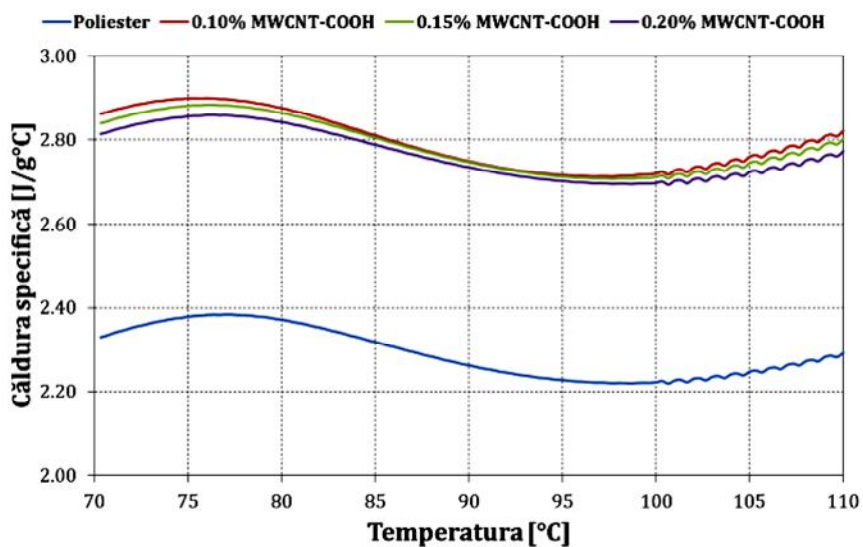


Fig. 27 Variația căldurii specifice funcție temperatură pentru poliester și compozitele acestuia cu MWCNT-COOH

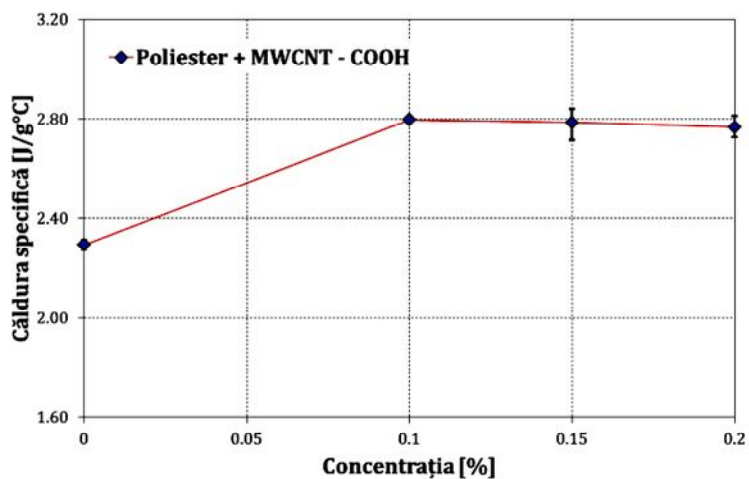


Fig.28 Variația căldurii specifice funcție de conținutul de MWCNT-COOH

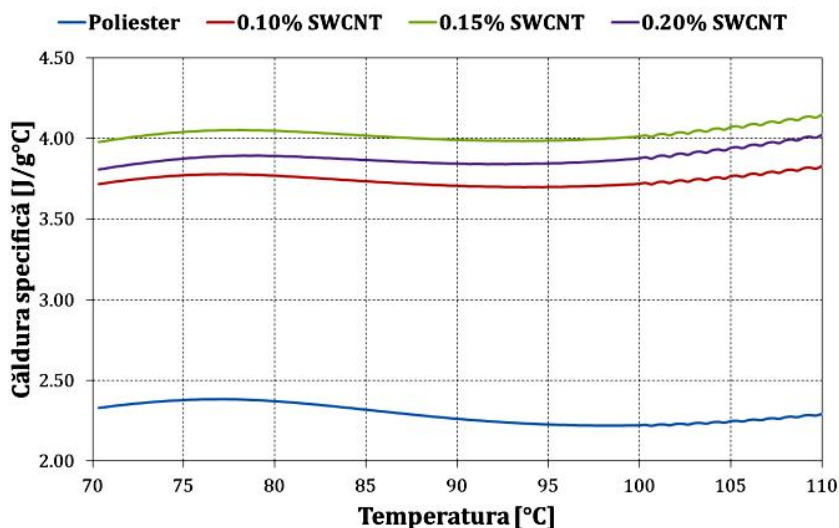


Fig. 29 Variația căldurii specifice funcție de temperatură pentru poliester și compozitele acestuia cu SWCNT

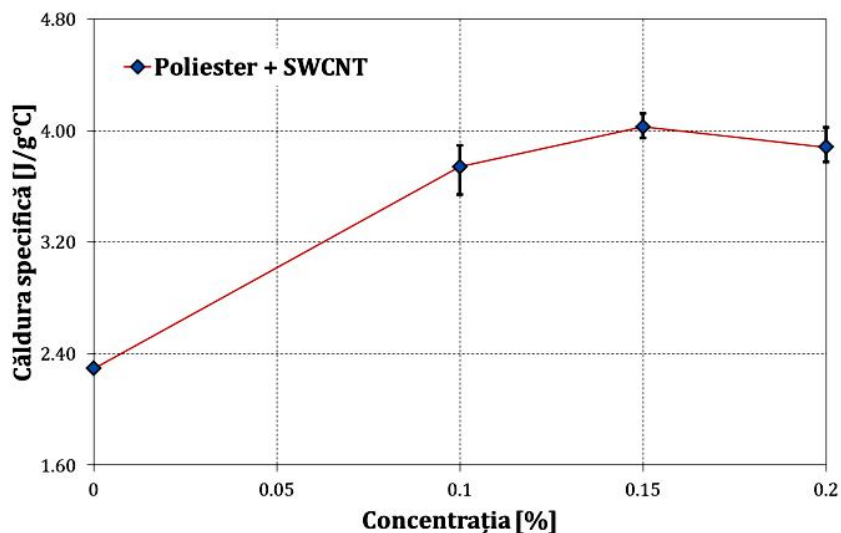


Fig. 30 Variația căldurii specifice funcție de conținutul de SWCNT

4.1.2 Determinarea căldurii specifice pe curba de răcire

Ca și în cazul analizei pe curba de încălzire, valorile obținute de căldura specifică sunt analizate funcție de concentrația de aditiv și funcție de tipul aditivului pentru toate materialele testate. În intervalul ales, căldura specifică a poliesterului neaditivat pe curba de răcire este de 1,82 J/g * °C.

b. Influența tipului de aditiv asupra căldurii specifice

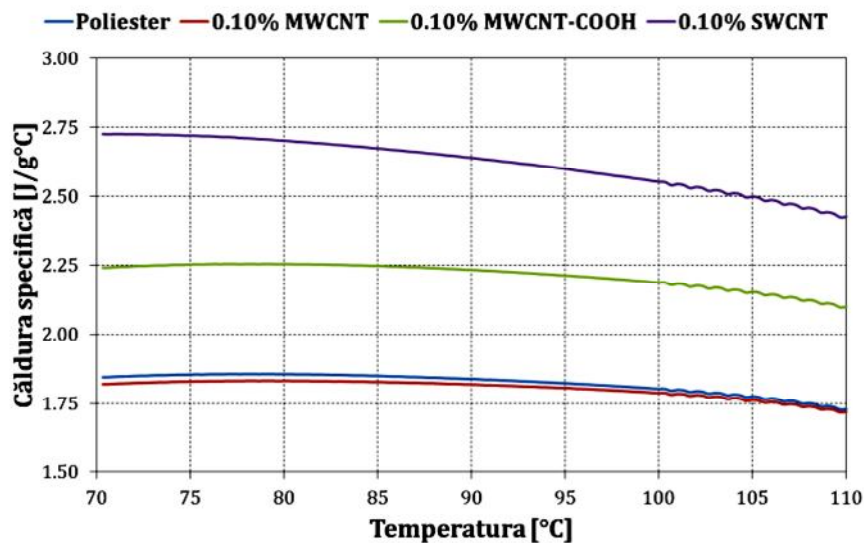


Fig. 31 Variația căldurii specifice funcție de temperatură pentru nanocompozitele poliesterice cu 0,10 % CNT

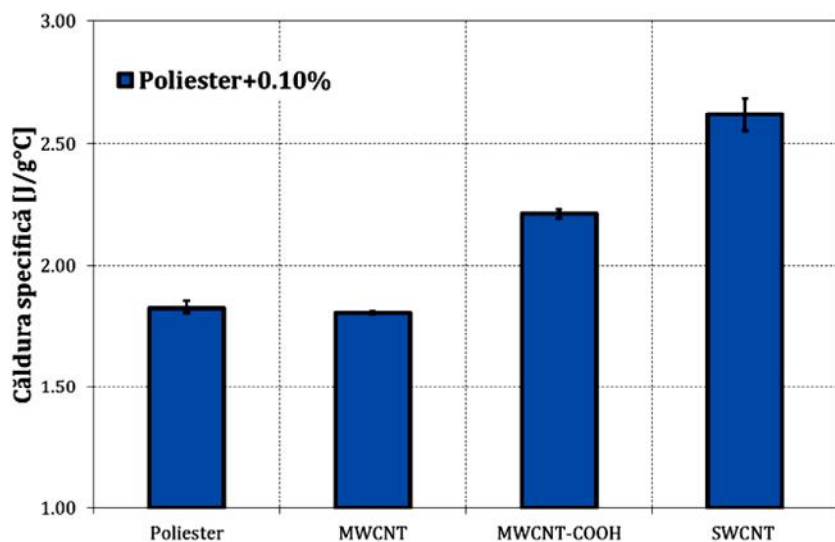


Fig.32 Variația căldurii specifice pentru conținutul de 0,10 % CNT

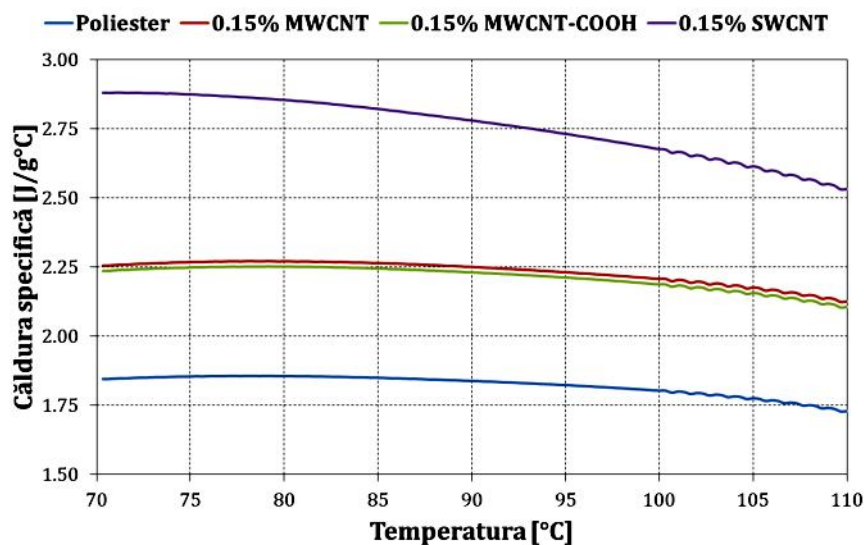


Fig. 33 Variația căldurii specifice funcție de temperatură pentru nanocompozitele poliesterice cu 0,15 % CNT

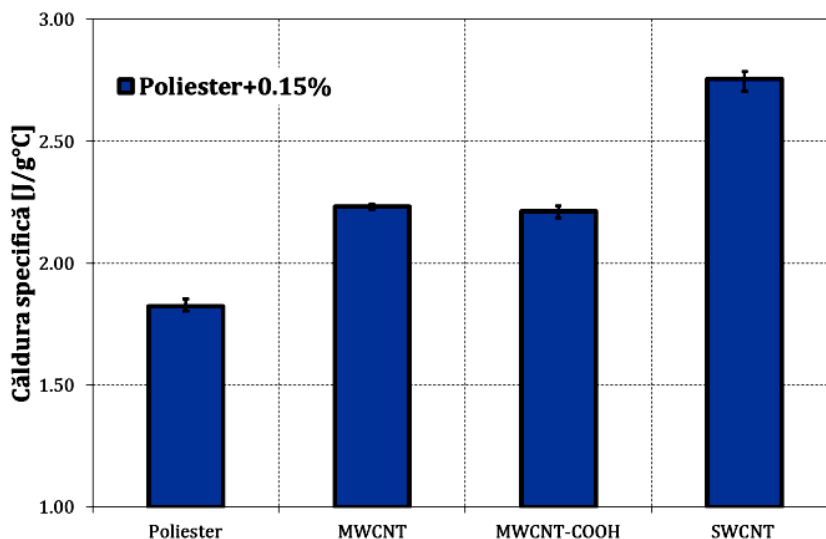


Fig.34 Variația căldurii specifice pentru conținutul de 0,15 % CNT

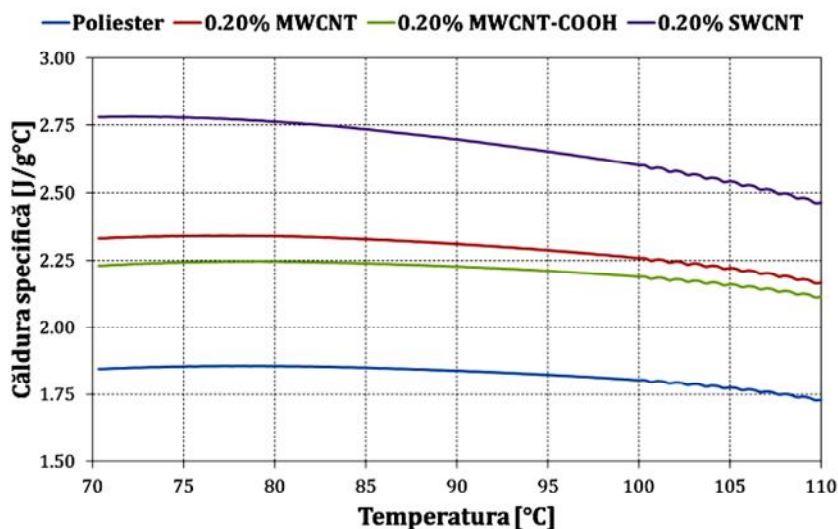


Fig. 35 Variația căldurii specifice funcție de temperatură pentru nanocompozitele poliesterice 0,20 % CNT

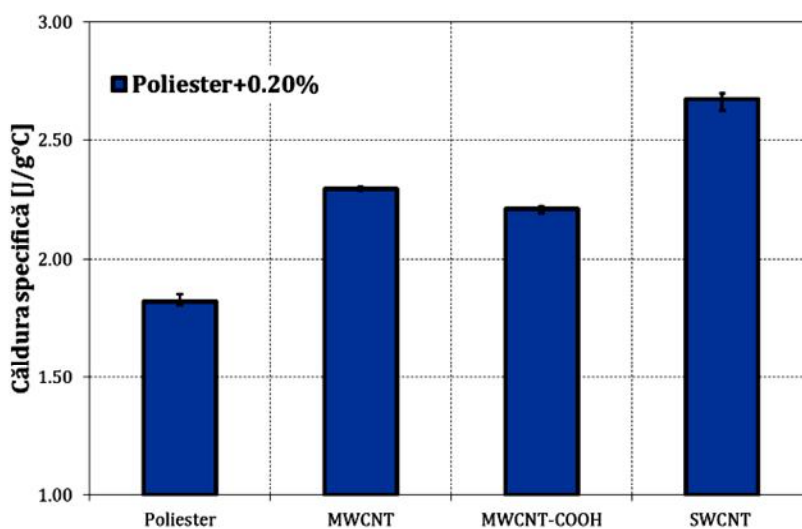


Fig.36 Variația căldurii specifice pentru conținutul de 0,20 % CNT

4.1.3 Concluzii referitoare la valorile căldurii specifice pentru poliester și nanocompozitele acestuia

Pentru interpretarea valorilor căldurii specifice s-au determinat valorile acestuia pentru poliester și nanocompozitele acestuia atât pe curba de încălzire, cât și pe curba de răcire.

Valorile căldurii specifice au fost superioare valorii poliesterului neaditivat, cu excepția nanocompozitul poliesteric cu 0,10 % MWCNT pe curba de încălzire și răcire.

Dintre nanocompozitele poliesterice se remarcă valorile superioare obținute de nanocompozitele poliesterice aditivate cu SWCNT. Atât pe curba de încălzire, cât și pe curba de răcire prezintă valorile cele mai ridicate pentru căldura specifică dintre toate nanocompozitele poliesterice indiferent de conținutul de SWCNT.

Pentru nanocompozitele poliesterice obținute prin adăugarea de MWCNT-COOH se pot remarca atât pe curba de încălzire, cât și pe curba de răcire valori pentru căldura specifică superioare poliesterului neaditivat, dar și diferențe exprem de mici, practic, până în 1 % pentru valorile înregistrate de căldura specifică a nanocompozitelor poliesterice cu diferite concentrații de MWCNT-COOH. Se poate concluziona pentru acest tip de compozite faptul că funcționalizarea nanotuburilor de carbon duce la o mai bună omogenitate a materialului de adaos în matricea poliesterică, ducând la rezultate comparabile ale valorilor termice măsurate chiar și pentru procente mici adăugate în poliester.

4.2 ANALIZA REZULTATELOR EXPERIMENTALE PRIVIND COEFICIENTUL DE DILATARE TERMICĂ

Coeficientului de dilatare termică a materialelor este un parametru important pentru procesul de producție. Materialele folosite în diverse aplicații trebuie să fie cât mai stabile termic. Polimerii sunt materiale mult mai sensibile la temperatură decât metalele.

În cazul de față a fost testat poliesterul, polimer rigid și nanocompozitele acestuia obținute conform procedurii descrise în capitolul II pentru determinarea coeficientului de dilatare termică.

Programul de teste fiind următorul:

- menținere timp de 5 minute la temperatura de 30°C;
- încălzire probă de la 30 la 130°C cu o rată de încălzire de 10,00°C/min;
- menținere la temperatura de 130°C timp de 5 minute;
- răcire probă de la 130 la 30°C cu o rată de răcire de 10,00°C/min.

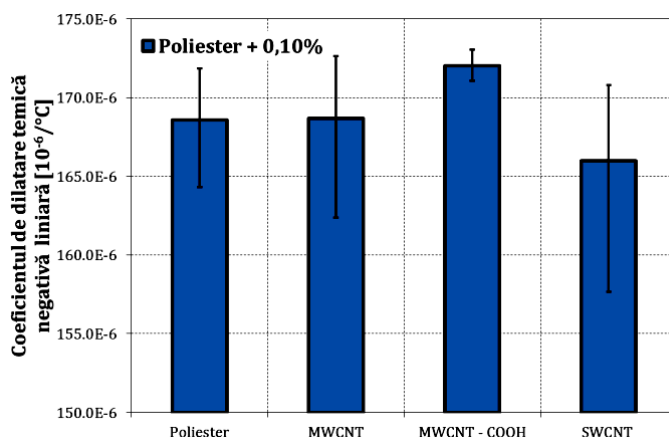
Și în această situație s-a testat poliesterul neaditivat și nanocompozitele acestuia obținute din poliester și nanomaterialele MWCNT, MWCNT – COOH și SWCNT adăugate în proporție de 0,1 %; 0,15 % și 0,2 %. Pentru fiecare material s-au efectuat un număr de trei repetiții. S-a determinat coeficientul de dilatare termică pentru poliester și nanocompozitele acestuia pe intervalul de temperatură 70-110°C.

4.2.1 Determinarea coeficientului de dilatare termică pe curba de răcire

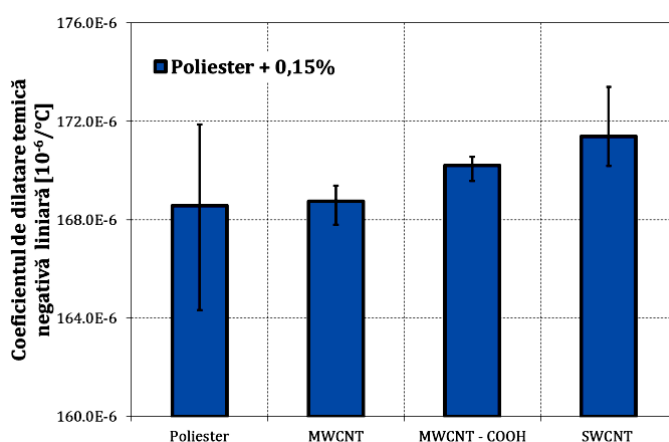
Valorile obținute pentru coeficientul de dilatare termică sunt analizate funcție de concentrația de aditiv și funcție de tipul aditivului pentru toate materialele testate. În intervalul ales și anume 70-110°C, coeficientul de dilatare termică a poliesterului neaditivat pe curba de răcire este de $168,56 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

a. *Influența tipului de aditiv asupra coeficientului de dilatare termică*

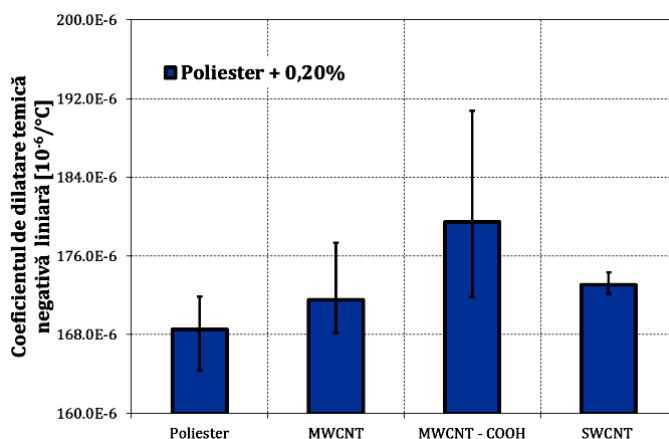
Figura 37 prezintă valorile coeficientului de dilatare termică pe curba de răcire pentru poliester și nanocompozitele acestuia, analizate în funcție de tipul de aditiv adăugat în matricea polimerică.



a.



b.



c.

Fig. 37 Valorile coeficientului de dilatare termică pe curba de răcire pentru poliester și compozitele acestuia cu diferite concentrații de nanotuburi a) 0,10 %; b) 0,15 % și c) 0,20 %

În figura 37 sunt prezentate valorile coeficientului de dilatare termică pentru poliester și compozitele poliesterice obținute prin adăugarea unui procent de 0,10 % MWCNT, SWCNT, MWCNT-COOH. Comparând valorile coeficientului de dilatare termică pentru nanocompozitele poliesterice se poate observa cea mai mare valoare a fost înregistrată de nanocompozitul cu 0,10% MWCNT-COOH.

4.2.2 Concluzii referitoare la valorile coeficientului de dilatare termică pentru poliester și nanocompozitele acestuia

Coeficientul de dilatare termică a fost determinat pe curba de răcire în intervalul de temperatură 70-110°C.

Valorile coeficientului de dilatare termică pentru nanocompozite au fost superioare valorii poliesterului neaditivat, cu o singură excepție și anume compozitul poliestic cu 0,10 % SWCNT. Creșterile valorice pentru coeficientul de dilatare termică a nanocompozitelor au fost de maxim 6,48 %.

Comparațiile realizate după tipul nanomaterialului adăugat în poliester au relevant un comportament bun al compozitelor poliesterice cu MWCNT-COOH care adăugate în proporție de 0,10 % și de 0,20 % în poliester au valori superioare celorlalte nanocompozite poliesterice, iar la un adaos de 0,15 % sunt la diferență de 0,70 % de compozitul cu valoare maximă a coeficientului de dilatare termică.

CAPITOLUL V

COMPORTAREA LA UZARE A NANOCOMPOZITELOR POLIESTERICE

5.1 INTRODUCERE

În principal, în urma unui test tribologic sunt urmărite mărimi măsurabile cum ar fi coeficientul de frecare și rata de uzură a materialelor supuse testului și prezintă interes tipul de uzură ce apare pe materialele testate.

5.2 METODA DE DETERMINARE ȘI CONDIȚIILE DE TESTARE LA MIȘCARE RECIPROCĂ

Materialele nanocompozite formate au fost testate tribologic folosind un echipament Tribotester Universal tip UMT2 CETR. Cu ajutorul acestui aparat a fost posibilă variația forței aplicate sistemului tribologic, iar softul mașinii prelucrează și înregistrează date precum forța de frecare și uzura liniară pentru materialele testate.

S-a folosit modulul de mișcare reciprocă bilă pe bloc, unde materialul bilei este oțel pentru rulmenți, comercializat sub codificarea RB-6/G20W, cu diametrul bilei de 6 mm și o duritate de 80 HRC, iar blocul de dimensiuni: lungime 40 mm, latime 8 mm și grosime 4 mm din poliester și materiale compozite. Schematic, dispozitivul este redat în figura 38.

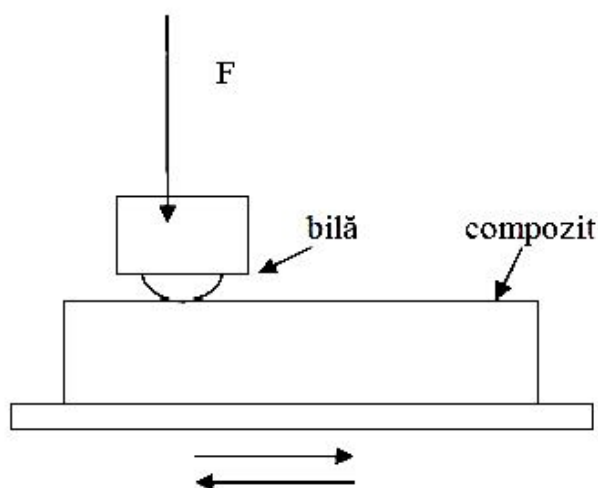


Fig. 38 Reprezentarea schematică a mișcării reciproce în tribosistemul bilă pe bloc

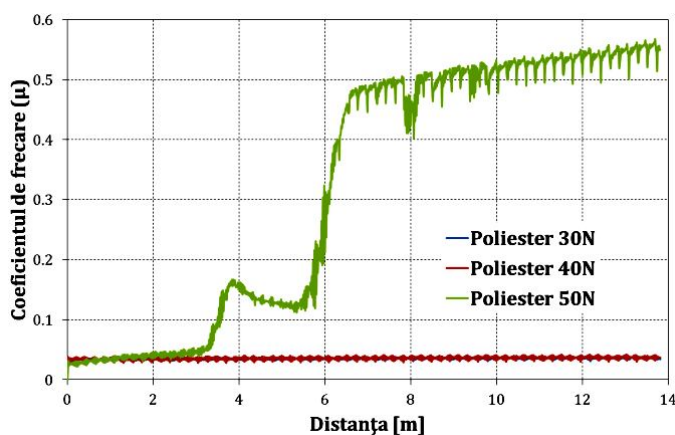
Parametrii de testare au fost: frecvența 0,36 Hz, distanța 14 m și 30, 40 și 50 N forțele aplicate sistemului tribologic. Testele s-au efectuat la temperatura camerei fără folosirea unui lubrifiant.

5.3 ANALIZA REZULTATELOR TESTELOR DE UZURĂ

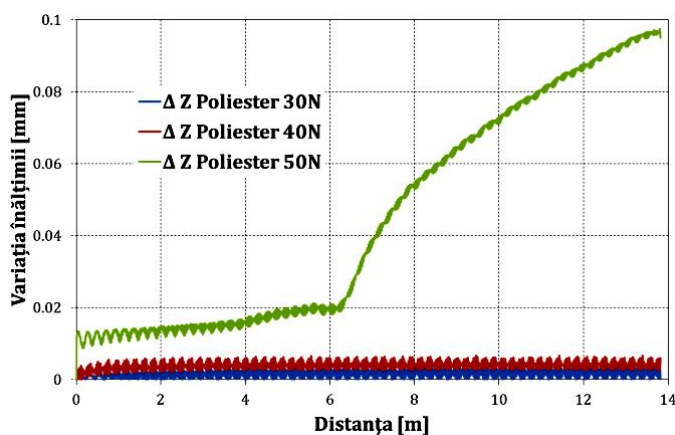
În urma experimentului realizat în condițiile descrise mai sus, s-au calculat și s-au interpretat valorile coeficientului de frecare pentru materialele testate, precum și rata liniară de uzură, dar s-a urmărit și identificarea tipului de uzură specifică tribosistemului creat.

Coeficientul de frecare s-a determinat ca raport dintre forța de frecare rezultată în urma mișcării și forța normală aplicată sistemului. Rata de uzură liniară s-a calculat raportându-se uzura liniară la forța aplicată sistemului și la distanța de testare. Valorile obținute atât pentru coeficientul de frecare, cât și pentru uzura liniară, respectiv rata de uzură liniară, vor fi discutate comparativ în cele ce urmează, ținând cont de tipul materialului de adaos din matricea poliestică, precum și de forța aplicată sistemului.

5.3.1 Testarea la uzură a poliesterului neaditivat



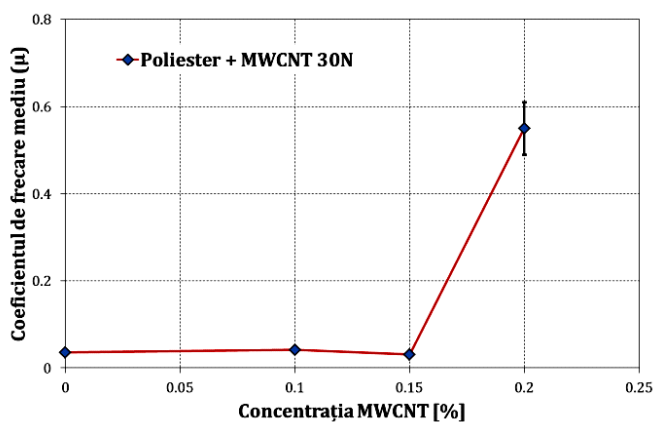
a)



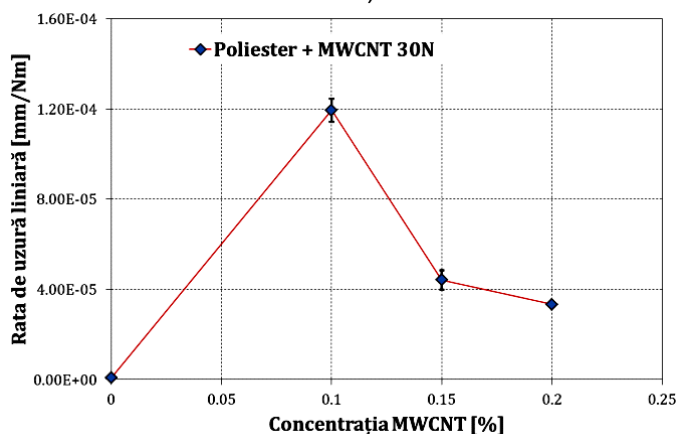
b)

Fig. 39 Variația a) coeficientului de frecare și b) uzurii pe distanța de testare pentru poliester neaditivat la diferite valori ale forței

5.3.2 Testarea la uzură a compozitelor poliesterice cu nanotuburi de carbon tip multi-wall (MWCNT)



a)



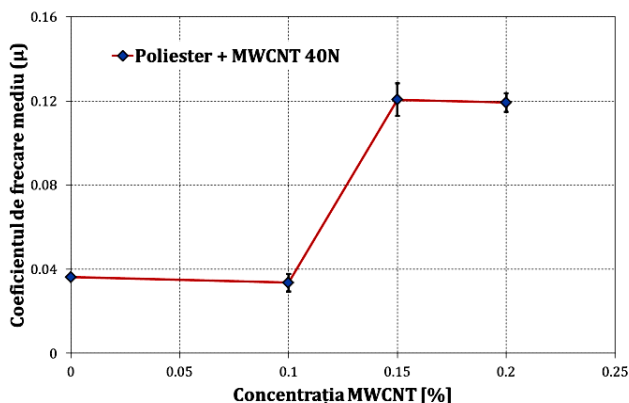
b)

Fig. 40 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b)ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 30 N

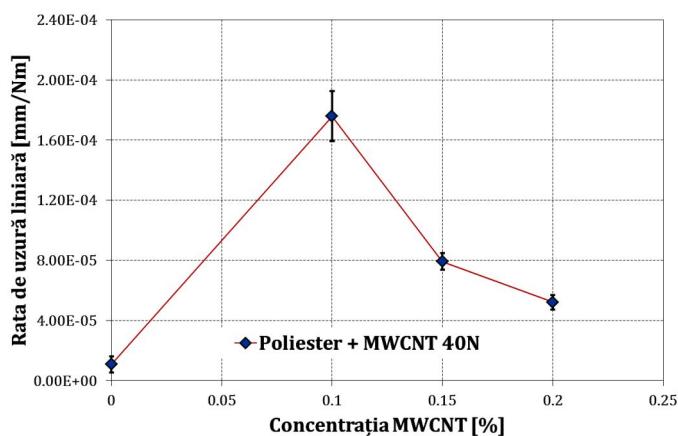
În figura 40a sunt prezentate valorile coeficientului mediu de frecare, iar în figura 40b valorile ratei de uzură liniară pentru poliester și nanocompozitele acestuia, funcție de concentrația de MWCNT adăugate în matricea poliestică pentru o solicitare aplicată sistemului de 30 N. Se poate observa o foarte ușoară scădere a valorii coeficientului de frecare pentru compozitul cu 0,15 % adaos de MWCNT comparativ cu poliesterul neaditivat. Pentru compozitul cu 0,1 % MWCNT valoarea coeficientului de frecare este valoric foarte apropiată de cea a poliesterului, pe când pentru compozitul cu 0,2 % MWCNT valoarea coeficientului este cu până la 85% mai mare decât cea a poliesterului. Din graficul prezentat în figura 40b se poate observa faptul că toate materialele compozite au prezentat o rată de uzură mai mare decât poliesterul neaditivat la o forță de 30 N aplicată sistemului aflat în mișcare reciprocă. Cea mai slabă rezistență la uzură este înregistrată experimental de compozitul cu 0,1 % MWCNT, iar cea mai bună valoare a ratei de uzură este obținută de compozitul cu 0,2 % MWCNT.

Coeficientul mediu de frecare, determinat pentru nanocompozitele poliesterice aditivate cu MWCNT, supuse unei solicitări de 40 N, în timpul testului tribologic cu mișcare reciprocă este reprezentat în figura 41a. Se poate observa o ușoară scădere a valorii coeficientului înregistrată pentru nanocompozitul cu 0,1 % MWCNT comparativ cu valoarea coeficientului poliesterului neaditivat. Pentru nanocompozitele cu 0,15 și 0,2 % MWCNT valoarea coeficientul are o creștere de 68% față de poliester. Rata de uzură liniară reprezentată în figura 41b prezintă o

valoarea maximă pentru compozitul cu 0,10 % MWCNT și o valoare minimă pentru compozitul cu 0,20 % MWCNT. Dar, comparativ cu rata de uzură a poliesterului neaditivat, toate compozitele testate la 40N au înregistrat valori mai ridicate, cu un maxim de creștere de 90 % în cazul compozitului cu 0,10 % nanotuburi și creștere de 60% pentru compozitul cu 0,20 % nanotuburi.



a)

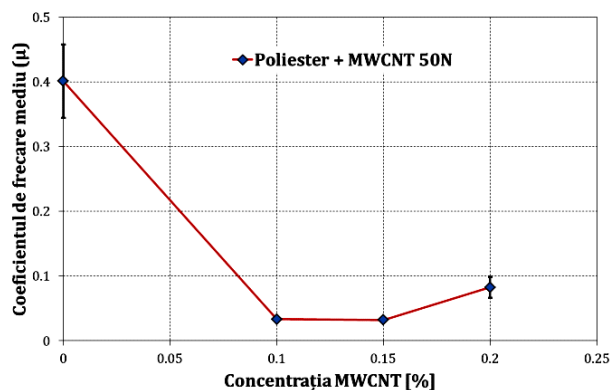


b)

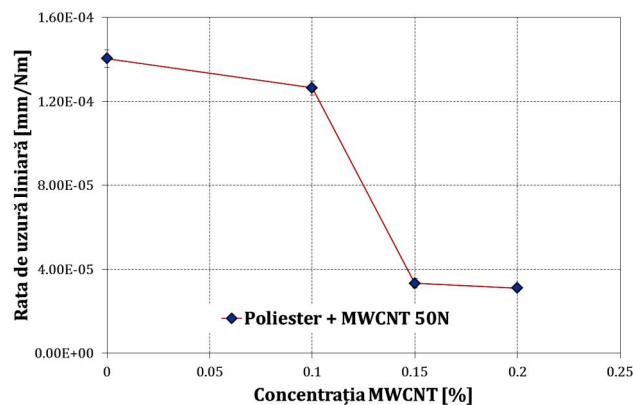
Fig. 41 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b) ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 40 N

Evoluția parametrilor tribologici determinați în urma testelor tribologice la solicitarea de 50 N, relevă coeficienți de frecare pentru nanocompozitele poliesterice cu valori mai mici comparativ cu poliesterul neaditivat, așa cum prezintă figura 42a. Astfel, cele mai scăzute valori se înregistrează pentru compozitele cu 0,1 respectiv 0,15 % MWCNT, cu 87 % mai mici decât coeficientul de frecare al poliesterului.

Aceeași tendință este înregistrată și de rata liniară de uzură prezentată în figura 42b. Valorile experimentale prezintă valori mici ale ratei de uzură pentru compozitele poliesterice cu 0,15 % și 0,2 % MWCNT, cu aproximativ 97% mai mici decât pentru poliester neaditivat. Compozitului cu 0,1 % MWCNT prezintă o scădere a ratei de uzură, doar cu 15 % mai mică decât cea a poliesterului.



a)

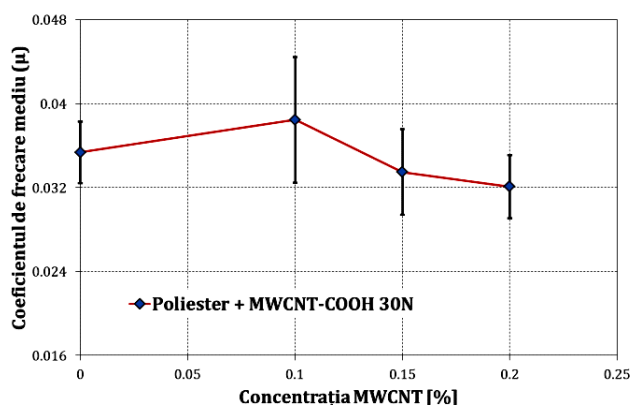


b)

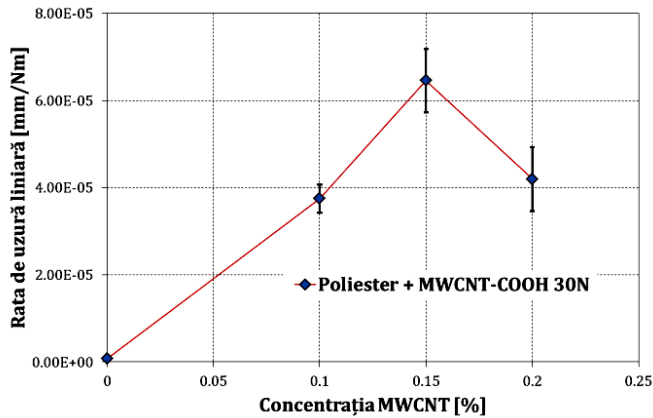
Fig. 42 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b)ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 50 N

Din analiza comparativă a tendințelor parametrilor tribologici la toate forțele testate și pentru toate materialele testate putem concluziona faptul că nanocompozitele au tendința la forțe mici aplicate sistemului să se comporte mai instabil decât poliesterul neaditivat pentru forțe de 30 și 40 N aplicate sistemului. Parametrii tribologici măsoarați pentru încercarea tribologică cu forța de 50 N demonstrează rezultate mai bune pentru compozite decât pentru poliester.

5.3.3 Testarea la uzură a compozitelor poliesterice cu nanotuburi de carbon tip multi-wall funcționalizate – MWCNT-COOH



a)

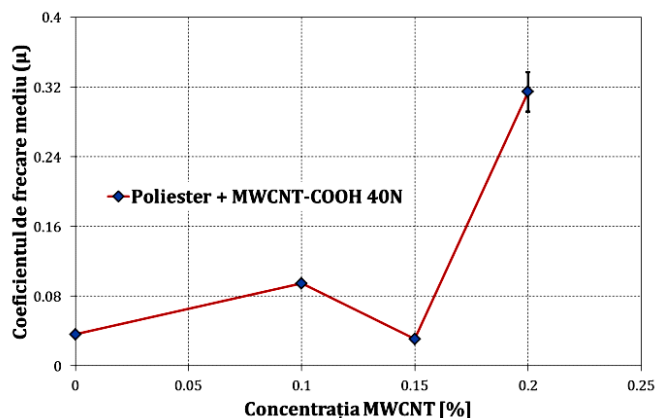


b)

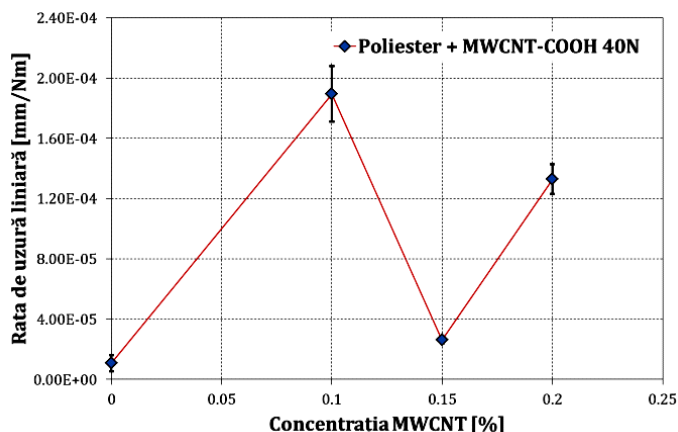
Fig. 43 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b)ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 30 N

În paragraful ce urmează se vor studia comparativ coeficientul de frecare mediu și rata liniară de uzură pentru compozitele poliesterice aditivate cu nanotuburi de carbon funcționalizate, funcție de parametrii obținuți la diverse forțe ce acționează asupra tribosistemului.

Studiind comparativ valorile coeficientului mediu de frecare pentru compozitele poliesterice obținute prin adăugare de nanotuburi funcționalizate, se poate observa că pentru încercarea tribologică desfășurată la solicitarea de 30 N, redată în figura 43a, doar compozitul cu 0,10 % nanotuburi are o valoare a coeficientului mai ridicată decât valoarea poliesterului neaditivat, pentru compozitele cu 0,15 și 0,20 % nanotuburi coeficientul are valori mai scăzute decât poliesterul. Dar toate valorile coeficienților se înscriu în intervalul 0,032 – 0,038. Valorile ratei de uzură liniare prezentate în figura 43b demonstrează pentru toate compozitele o rată de uzură mai ridicată comparativ cu poliesterul neaditivat. Deși creșterile ratelor de uzură pentru compozite față de polimerul neaditivat depășesc 90 % valoric, totuși ele se situează în gama de valori 10^{-5} , având cea mai mare valoare pentru compozitul cu 0,15 % nanotuburi, urmat de compozitul cu 0,20 % nanotuburi și cu valoarea cea mai scăzută a ratei de uzură în condițiile testului fiind compozitul cu 0,10 % nanotuburi.



a)

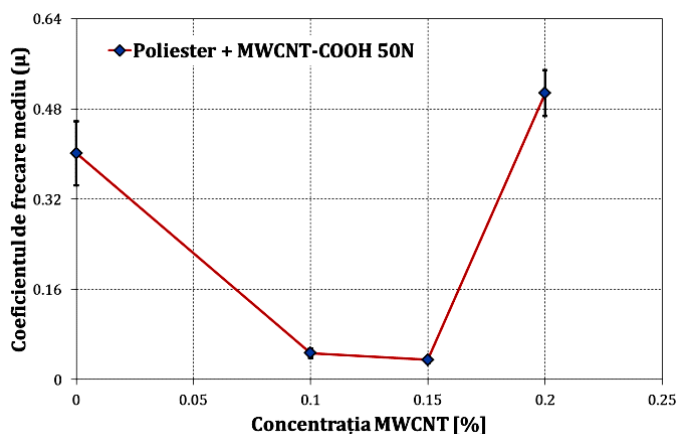


b)

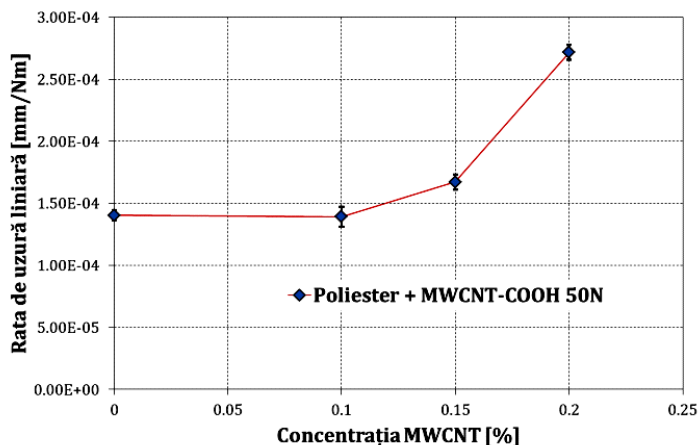
Fig. 44 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b)ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 40 N

În figura 44 sunt reprezentate grafic valorile coeficientului mediu de frecare (44a) și rata de uzură liniară (44b) pentru poliester și nanocompozitele poliesterice supuse testului tribologic cu mișcare reciprocă la forța de 40 N. Din reprezentarea grafică a valorilor coeficientului mediu de frecare se poate observa o valoare mai scăzută față de cea a poliesterului doar pentru nanocompozitul cu 0,15 % MWCNT-COOH, o valoare cu 55 % mai mare pentru compozitul cu 0,10 % nanotuburi. Cea mai mare valoare înregistrată pentru coeficientului mediu de frecare este pentru compozitul cu 0,20 % nanotuburi, cu 87 % mai mare față de poliester. Graficul valorilor ratei de uzură arată o rezistență mai bună a poliesterului neaditivat la această solicitare față de nanocompozite. Cea mai apropiată valoare de cea a poliesterului pentru rata de uzură s-a obținut experimental pentru compozitul cu 0,15 % nanotuburi, dar valori cu până la 90 % mai mari sunt înregistrate pentru compozitul cu 0,10 % și cu 80 % mai mari pentru compozitul cu 0,20 % nanotuburi funcționalizate.

În figura 45a sunt prezentate valorile coeficientului de frecare mediu pentru tribosistemul solicitat la 50 N în timpul mișcării reciproce. În acest caz, coeficientul de frecare pentru nanocompozitele poliesterice cu 0,10 și 0,15 % MWCNT-COOH au arătat un coeficient de frecare mai mic cu 87% decât poliesterul simplu, în timp ce nanocompozitul cu 0,20 % nanotuburi are un coeficient de frecare mediu mai mare cu 21% decât poliesterul. Examinând tendința valorilor ratei liniare de uzură prezentată în figura 45b pentru încercarea tribologică desfășurată sub acțiunea unei forțe de 50 N se poate observa o valoare comparabilă cu cea a poliesterului pentru compozitul cu 0,10% nanotuburi, în timp ce pentru compozitele cu 0,15 și 0,20 % nanotuburi are loc o creștere a valorii ratei de uzură, dar în ordin de mărime 10^{-4} .



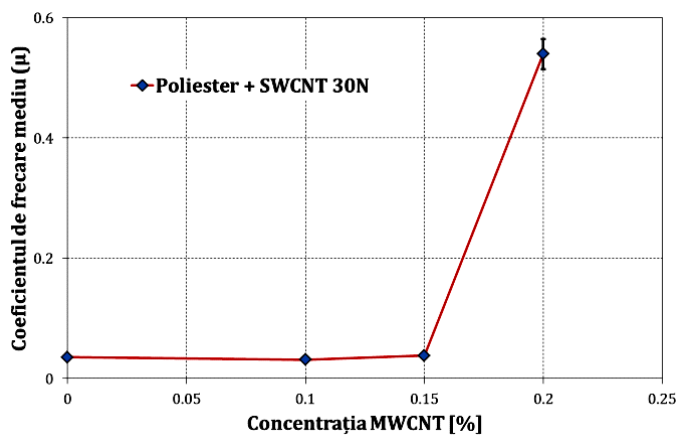
a)



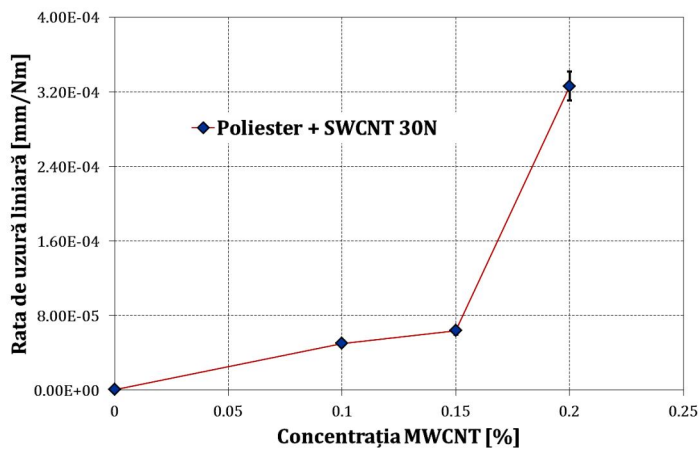
b)

Fig. 45 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b) ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 50 N

5.3.4 Testarea la uzură a compozitelor poliesterice cu nanotuburi de carbon cu un singur perete - SWCNT



a)

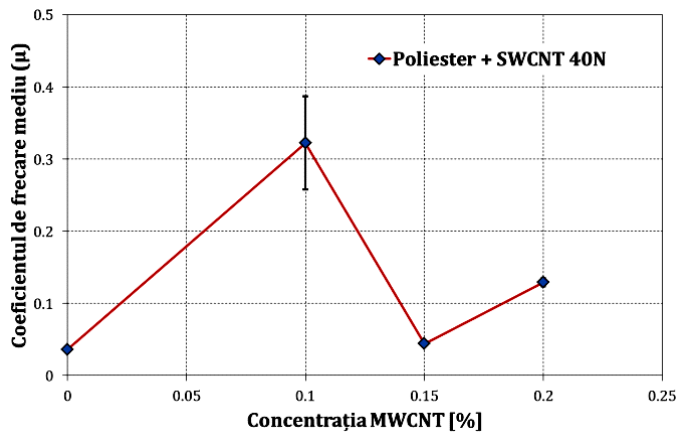


b)

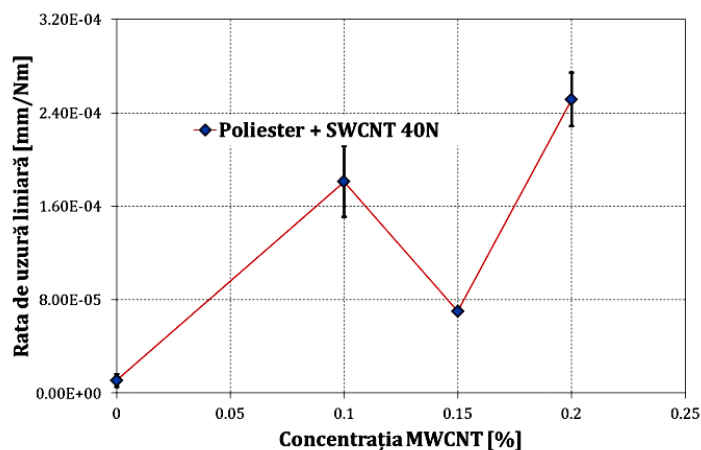
Fig. 46 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b) ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 30 N

O altă situație comparativă pentru performanțele tribologice, constă în studiul coeficientului mediu de frecare și a ratei liniare de uzură pentru poliester neaditivat și compozitele poliesterice aditivat cu SWCNT la solicitarea de 30 N. Din figura 46a se pot observa valorile relativ similare ale coeficienților de frecare pentru poliester și compozitele acestuia cu 0,10 % și 0,15 % SWCNT. Pentru compozitul cu 0,20 % SWCNT coeficientul mediu de frecare are o valoare foarte ridicată, cu 92% mai mare comparativ cu poliesterul. Cel mai rezistent material la testul de uzură asupra căruia s-a aplicat forța de 30 N este poliesterul neaditivat, urmat de compozitele sale obținute prin adăugarea a 0,10 și 0,15 % SWCNT, ale căror valori pentru rata de uzură liniară sunt de ordin de mărime 10^{-5} . O valoare mai ridicată s-a înregistrat pentru compozitul cu 0,20 % SWCNT.

Figura 47 prezintă valorile coeficientului de frecare mediu și ale ratei liniare de uzură ale poliesterului și compozitelor sale, obținute prin adăugare de SWCNT, testate la uzură sub acțiunea unei forțe de 40 N. În această situație poliesterul are cea mai bună comportare, urmat de compozitul cu 0,15 % SWCNT. Rezistența la uzură scade pentru compozitul cu 0,10 % și se aproape se dublează pentru compozitul cu 0,20 % SWCNT.

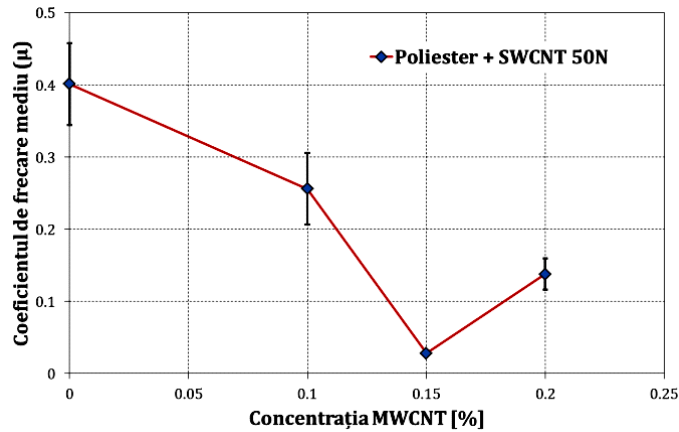


a)

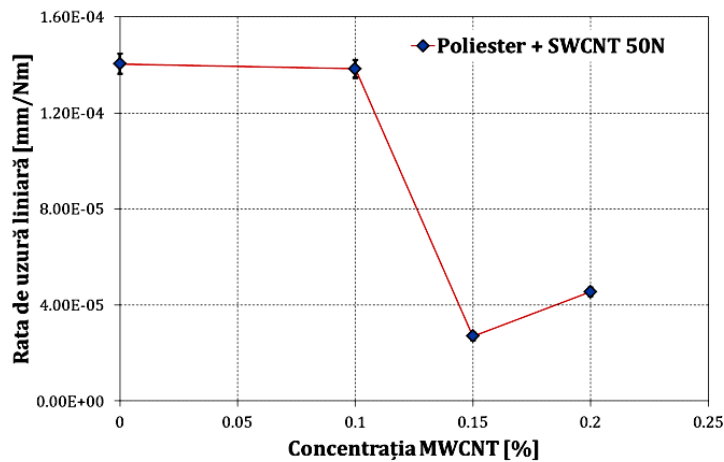


b)

Fig. 47 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b)ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 40 N



a)



b)

Fig. 48 Valorile a) coeficientului mediu de frecare și b)ratei de uzură liniare funcție de concentrația de nanotuburi la forța de 50 N

În figura 48 sunt prezentate valorile medii ale coeficienților de frecare și ratei de uzură liniare pentru compozitele poliesterice aditivat cu SWCNT la forța de 50 N. Comportarea compozitelor polimerice la uzură sub acțiunea forței de 50 N corespunde comportamentului așteptat și estimat înaintea derulării testelor. În această situație s-a obținut o rezistență mai mare la uzură din partea compozitelor polimerice comparativ cu polimerul neaditivat și corespunzător un coeficient de frecare mai mic decât al poliesterului. Cel mai bun comportament l-a înregistrat compozitul cu 0,15 % SWCNT, atât o rată de uzură cu 97 % mai scăzută decât cea a poliesterului, cât și un coeficient de frecare mediu cu 87 % mai scăzut decât poliesterul. Urmează compozitul cu 0,20 % SWCNT printr-o scădere a ratei de uzură liniară cu 96 % și o scădere a coeficientului de frecare mediu de 65 %. Ultimul în ordinea performanțelor înregistrate la acest test este compozitul cu 0,10 % cu o rată liniară de uzură comparativă valoric cu cea a poliesterului neaditivat și cu o îmbunătățire a coeficientului de frecare cu 32 % față de poliester.

5.4 CONCLUZII PRIVIND COMPORTAREA LA UZURĂ A POLIESTERULUI ȘI COMPOZITELOR POLIESTERICE

Prin acest studiu s-a examinat comportarea poliesterului și a nanocompozitelor acestuia la testul de uzură tip bilă pe bloc, în mișcare reciprocă, efectuat fără lubrifiere, mediul ambiant la frecvența 0,36 Hz, pe distanța 14 m și forțele 30, 40 și 50 N aplicate tribosistemului. Nanocompozitele poliesterice supuse testelor au fost obținute prin adăugarea unor concentrații de 0,10; 0,15 și 0,20 % nanotuburi de carbon: MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT. S-a urmărit influența adaosurilor mici de nanomateriale asupra proprietăților tribologice ale poliesterului nesaturat.

În urma testelor efectuate cu un tribometru UMT2 CETR s-au evaluat comparativ coeficientul de frecare, coeficientul de frecare mediu, uzura și rata de uzură liniară pentru poliester și cele nouă tipuri de nanomateriale. Câteva concluzii referitoare la comportarea materialelor sunt redate în continuare. Comportamentul tribologic nu a avut o evoluție constantă pentru grupurile de materiale testate, fiecare tip de nanocompozit având particularități.

Compozitele obținute prin adăugarea MWCNT au prezentat o îmbunătățire a ratei de uzură liniare și a coeficientului de frecare mediu doar în cazul testelor efectuate la 50 N, în cazul testelor efectuate la forțe de 30 și 40 N valorile ratei de uzură liniare au avut valori mai mari decât cele ale poliesterului neaditivat, în timp ce coeficientul de frecare mediu a avut valori comparabile cu cele ale poliesterului pentru nanocompozitele cu 0,10 % MWCNT.

Analiza rezultatelor nanocompozitelor obținute prin adăugarea de nanotuburi de carbon funcționalizate a demonstrat o îmbunătățire a rezistenței la uzură doar în cazul testelor efectuate la 50 N, doar pentru nanocompozitele cu 0,10 % MWCNT-COOH.

Îmbunătățiri ale rezistenței la uzură, comparativ cu polimerul neaditivat sunt identificate și în cazul adăugării materialelor tip SWCNT în matricea poliesterică, pentru toate tipurile de nanomateriale testate la forța de 50 N.

O privire comparativă asupra valorii ratei de uzură liniare pentru toate materialele testate la forța de 50 N aplicată sistemului tribologic, ne arată rezultate bune pentru nanocompozitele poliesterice cu 0,15 % și 0,20 % MWCNT și 0,15 și 0,20 % SWCNT.

Pentru toate tipurile de materiale, pe suprafața supusă testului, s-au identificat urme de uzură abrazivă, de oboseală și adezivă.

Uzura abrazivă reprezintă pierderea de material generată de trecerea unor particule solide, dure peste suprafața unui material [169]. Practic, particulele dure zgârie suprafața mai moale, produc crăpături sau chiar detașează particule din acest strat [99] [118], [170], [171].

Uzura de oboseală apare în situația unor unui cuplu de materiale aflate în contact o perioadă mare de timp [169], sau conform altor autori apare la materialul supus unei solicitări ciclice [99], [170]. În această situație asperitățile suprafețelor supuse unei tensiuni relativ mari și unei forme de mișcare, generează fisuri care duc la formarea particulelor de uzură [169].

Uzura adezivă este caracterizat prin transferul sau pierderea de material de pe straturile superficiale ale solidelor aflate în contact. De obicei acestui tip de uzură îi corespunde un coeficient de frecare instabil, o rată mare de uzură și distrugeri mari pe suprafața materialelor [169]. Acest tip de uzură este influențat de duritatea și rugozitatea materialelor în contact. Conform Dasari și autorii când două suprafețe sunt în contact, practic, contactul are loc între asperitățile celor două suprafețe [118].

La forțe mari de 50 N, aplicate sistemului în mișcare reciprocă, de regulă, pe suprafața materialelor polimerice s-au evidențiat urme clare de distrugere prin uzură, dar au apărut forme accentuate ale uzurii abrazive și pe suprafața bilei. Aceste fenomene de distrugere a suprafeței au fost mai puțin accentuate pe suprafața materialelor polimerice testate la forțe mai mici. Analizele SEM și EDAX sunt relevante pentru a susține argumentația de mai sus.

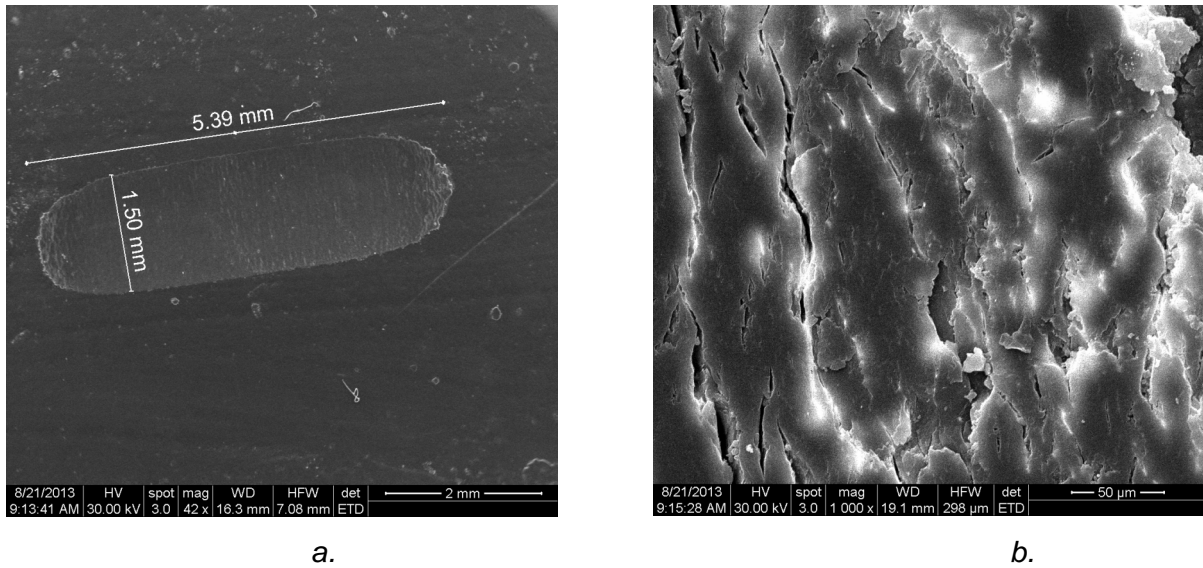


Fig. 49 Imaginea SEM a poliesterului neaditivat după testarea la uzură la forța de 50 N, la a) magnitudinea 42x și b) magnitudinea 1000x

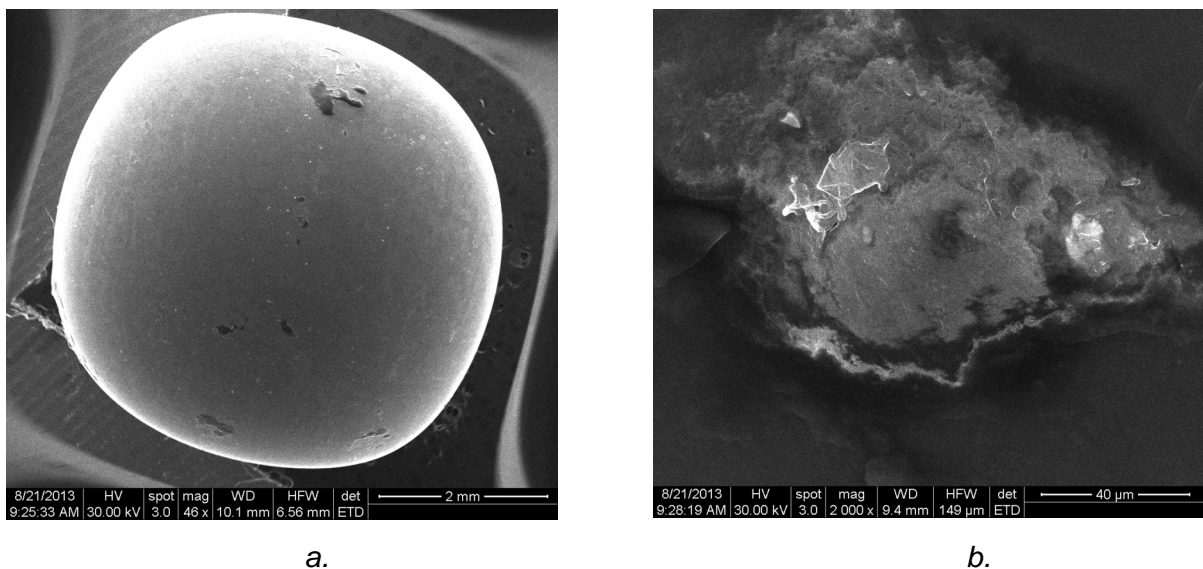


Fig. 50 Imaginea SEM a bilei după testarea la uzură la forța de 50 N pe polimerul neaditivat la a) magnitudinea 46x și b) magnitudinea 2000x

Figura 49 prezintă analiza SEM asupra urmei de uzură obținută pe poliesterul neaditivat în urma testului de uzură cu mișcare reciprocă la forța de 50 N. Din figura 49a se poate observa urma de uzură de pe suprafața probei, având dimensiuni de 5,39 x 1,50 mm. Figura 49b prezintă cu o rezoluție de 50 μm suprafața urmei de uzură. Se pot identifica semne specifice uzurii de abraziune și anume microfisurări, particule detașabile de pe suprafața materialului polimeric.

Din figura 50a realizată pe suprafața bilei metalice se poate observa uzura de adeziune în sensul aderării poliesterului la masa bilei în timpul mișcării reciproce.

În figura 51 este prezentată analiza SEM a compozitului poliesteric obținut prin aditivare cu 0,20 % MWCNT, după efectuarea testului de uzură la forța de 50 N. Din figura 51a se identifică urma de uzură de pe suprafața materialului compozit ca având dimensiunile 5,63 mm lungime cu o lățime de 472,11 μm . Figura 51b prezintă la o rezoluție de 100 μm suprafața uzată în urma testului efectuat la 50 N, din care se pot identifica microfisurile materialului, indicând semne ale uzurii abrazive. Figura 51c prezintă o porțiune din suprafața uzată în care se

identifică prezența urmelor de transfer de pe suprafața bilei pe suprafața compozitului poliesteric.

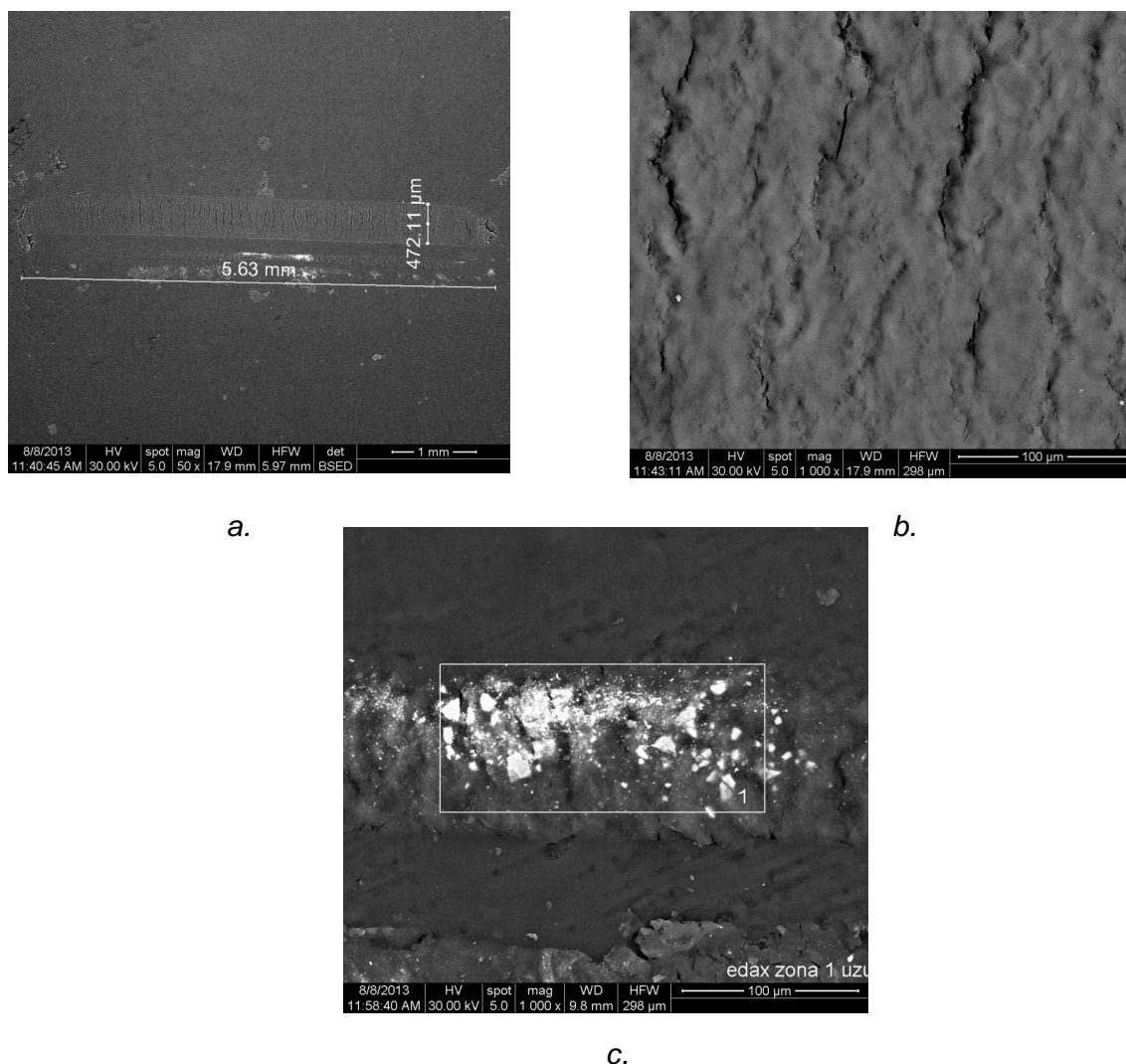


Fig. 51 Imaginea SEM a poliesterului aditivat cu 0,20 % MWCNT după testarea la uzură, la forța de 50 N, la magnitudinile de a) 50 x b) 1000x și c) 1000x

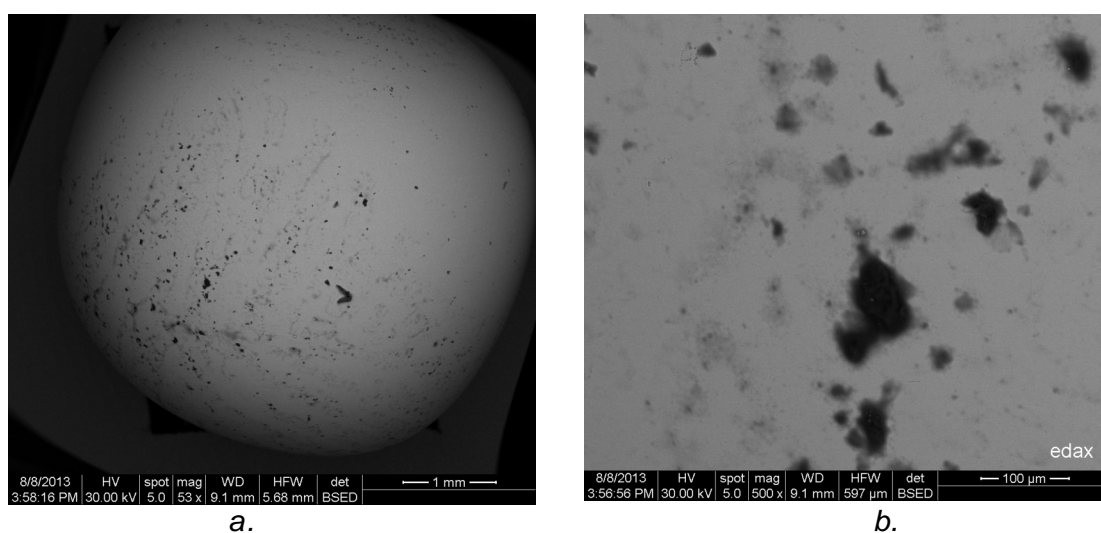


Fig. 52 Imaginea SEM efectuată asupra bilei după testarea la uzură la forța de 50 pe epruveta cu 0,20 % MWCNT la diferite magnitudini a) 53x și b) 500x

Figura 52 prezintă analiza SEM realizată asupra bilei metalice utilizată la testarea la uzură pe compozitul poliesteric obținut prin adăugarea a 0,20 % MWCNT. Din imaginile prezentate se pot remarca semne ale uzurii de transfer de pe suprafața compozitului pe suprafața bilei.

Figura 53 prezintă analiza SEM efectuată asupra urmei de uzură produsă pe suprafața nanocompozitului poliesteric obținut prin adăugarea a 0,20 % nanotuburi carbon tip MWCNT-COOH. Din imaginea prezentată în figura 53a realizată la o rezoluție de 2 mm se pot observa dimensiunile urmei de uzură și anume o lungime de 5,70 mm, cu o lățime de 1,65 mm. Privind imaginea 53b realizată cu rezoluție de 400 μm, se pot identifica microfisurile prezente pe suprafața uzată. Din analiza suprafeței bilei prezentată în figura 54 se pot observa urmele de material nanocompozit prezente pe suprafața bilei, ceea ce presupune existența uzurii de transfer de pe suprafața polimerică pe cea metalică.

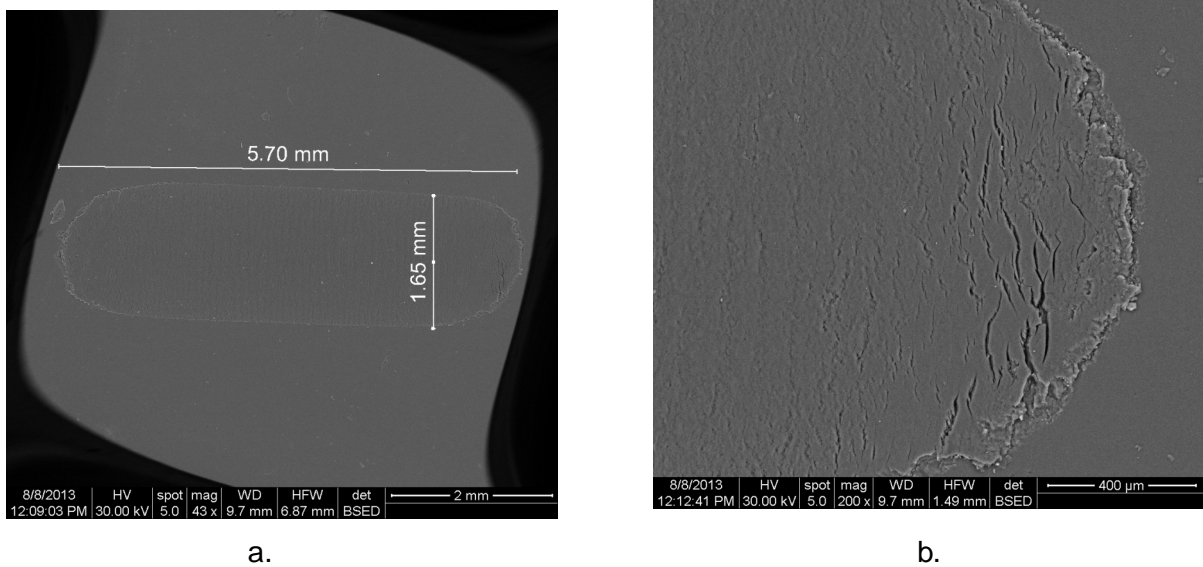


Fig. 53 Imaginea SEM efectuată asupra poliesterului aditivat cu 0,20 % MWCNT-COOH după testarea la uzură la forța de 50 N, la magnitudini de a) 43x b) 200x

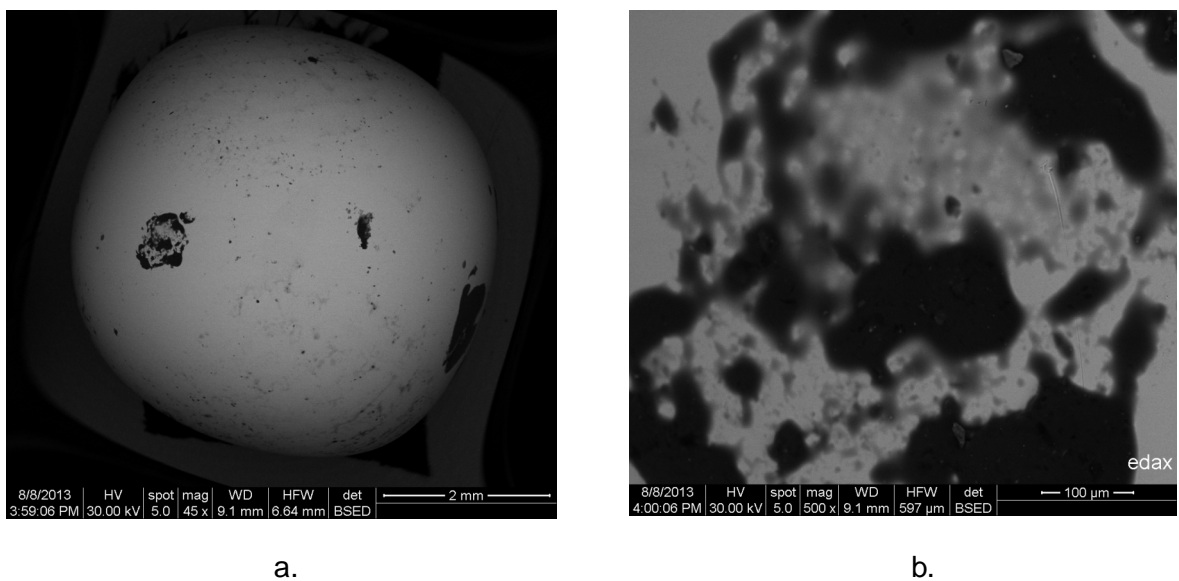


Fig. 54 Imaginea SEM efectuată asupra bilei testate la uzură la forța de 50 N pe epruveta cu 0,20 % MWCNT-COOH la diferite magnitudini a) 45x și b) 500x

Figurile 55 și 56 prezintă analiza SEM efectuată asupra compozitului poliesteric cu 0,20 % SWCNT și asupra bilei testate la uzură la forța de 50 N.

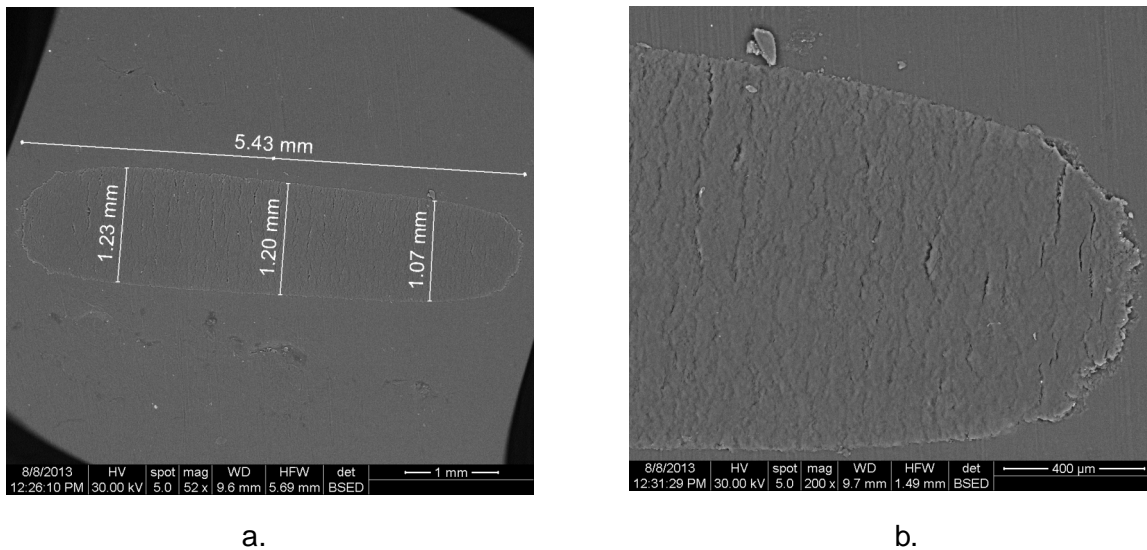


Fig. 55 Analiza SEM efectuată asupra poliesterului aditivat cu 0,20 % SWCNT după testarea la uzură la forța de 50 N, la magnitudini de a) 52x b) 200 μm

Figura 55 prezintă imagini la diverse magnitudini ale urmei de uzură de pe suprafața compozitului poliesteric obținut prin adăugarea a 0,20 % SWCNT la testul efectuat la forța de 50 N. Se poate observa o urmă de uzură de dimensiunile 5,43 mm lungime și lățime variabilă între 1,07 și 1,23 mm. O imagine realizată la magnitudinea de 400 μm evidențiază semnele uzurii abrazive și anume fisuri și chiar bucăți de material rupte și îndepărtate de pe suprafața compozitului polimeric.

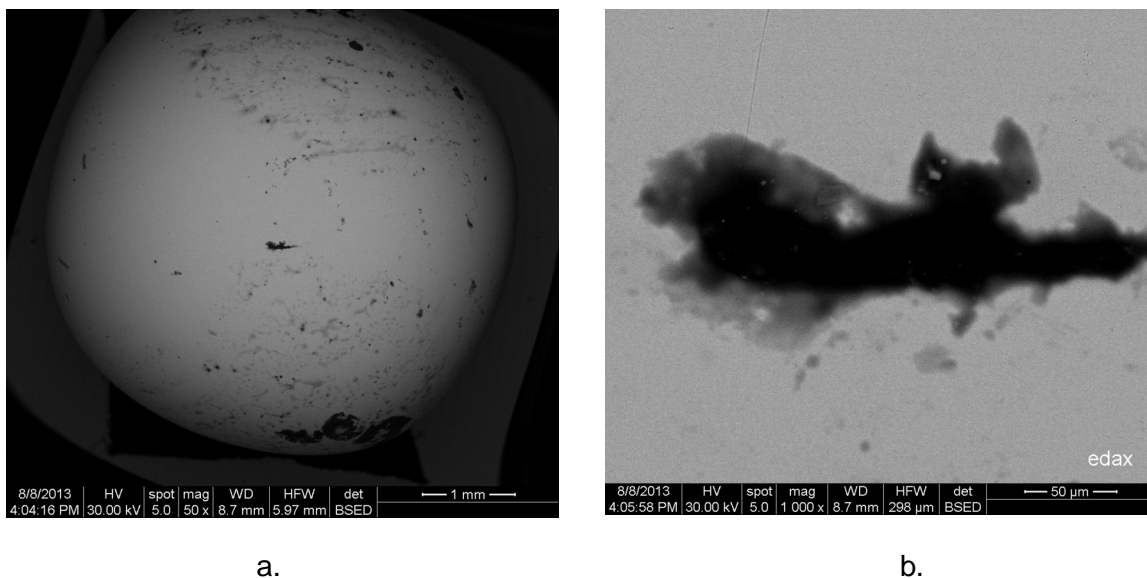


Fig. 56 Analiza SEM efectuată asupra bilei testate la uzură la forța de 50 N pe epruveta cu 0,20 % SWCNT la diferite rezoluții a) 1 mm și b) 50 μm

Figura 56 prezintă imagini de pe suprafața bilei testate la 50 N pe compozitul cu 0,20 % SWCNT. Se poate observa prezența nanocompozitului pe suprafața bilei, fenomen specific uzurii adezive.

CAPITOLUL VI

CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

6.1 CONCLUZII FINALE

Prezenta teză de doctorat tratează comportamentul nanocompozitelor poliesterice obținute prin adăugarea unor concentrații mici de nanotuburi de carbon în matricea poliestică. În urma analizării datelor experimentale se pot evidenția câteva concluzii redată în continuare.

1. În urma studierii literaturii de specialitate s-au ales ca materiale de adaos în matricea poliestică trei tipuri de nanotuburi MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT, acestea fiind adăugate în procente de 0,10 %, 0,15 % și 0,20 %. S-au obținut astfel nouă tipuri de nanocompozite poliesterice ce au constituit baza de analiză din punct de vedere mecanic, termic și tribologic.

2. Nanocompozitele au fost obținute printr-o metodă mecanică de amestecare și omogenizare folosită frecvent în formarea nanocompozitelor polimerice. Au fost efectuate imagini SEM atât pe suprafață, cât și în ruptură asupra materialelor compozite. Acestea evidențiază realizarea unei bune dispersii prin prezența nanotuburilor în toată masa materialelor testate.

3. Asupra poliesterului și nanocompozitelor acestuia s-au efectuat două tipuri de teste mecanice și anume compresiunea și încovoierea. În urma testelor realizate se pot formula concluzii referitoare la cele două teste, astfel:

3.1 **Compresiunea** s-a realizat la cinci viteze de lucru și anume 1 mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min, 25 mm/min și 50 mm/min. În cazul acestui test s-a constatat că pentru viteze mici de testare de 1 mm/min comportamentul tuturor nanocompozitelor este superior comportamentului poliesterului neaditivat, în unele cazuri se înregistrează rezultate bune și la încercarea efectuată la 5 mm/min. La viteze mari de testare poliesterul neaditivat prezintă rezultate mai bune la testul de compresiune.

În cazul nanocompozitelor poliesterice obținute prin adăugarea MWCNT, se înregistrează performanțe superioare pentru modulul de elasticitate al compozitelor comparativ cu poliesterul neaditivat la viteza de 1 mm/min. Cea mai ridicată valoare a modulului de elasticitate este cu 3,14 % mai mare în cazul compozitului poliestic cu 0,15 % MWCNT comparativ cu valoarea modulului pentru poliesterul neaditivat. Pentru acest tip de nanomaterial deformația la limita de curgere are valori superioare poliesterului neaditivat la viteze mici de testare de 1 și 5 mm/min. Compozitul cu 0,20 % MWCNT dovedește experimental o creștere cu 92,72 % a valorii deformației la limita de curgere și cu 84,7 % a valorii tensiunii la limita de curgere, comparativ cu valoarea poliesterului neaditivat, valori obținute la viteza de testare de 1 mm/min. La viteza de 5 mm/min valori superioare cu 46,33 % pentru deformația la limita de curgere și cu 28,78 % a valorii tensiunii la limita de curgere este obținută pentru compozitul cu 0,15 % MWCNT.

Rezultatele experimentale în cazul nanocompozitelor obținute prin adăugare de MWCNT-COOH prezintă valori superioare poliesterului neaditivat pentru modulul de elasticitate la viteza de 1 mm/min doar pentru compozitele cu 0,10 % și 0,20 % MWCNT-COOH. Creșterile comparativ cu valoarea modulului de elasticitate al poliesterului au un maxim de 2,75 % pentru compozitul cu 0,20 % MWCNT-COOH. Deformația și tensiunea la limita de curgere au valori superioare raportate la valoarea poliesterului neaditivat pentru toate nanocompozitele testate la vitezele de 1 și 5 mm/min. Valorile maxime la viteza de 1 mm/min au fost înregistrate de compozitul poliestic cu 0,15 % MWCNT-COOH și anume cu 69,03 % în cazul deformației și cu 62,68 % în cazul tensiunii la limita de curgere. Pentru viteza de 5 mm/min cele mai mari creșteri comparativ cu poliesterul sunt de 47,77 % pentru deformația la limita de curgere și de 32,94 % pentru tensiunea la limita de curgere în cazul compozitului cu 0,15 % MWCNT-COOH.

Compozitele obținute prin adăugarea nanotuburilor tip SWCNT au rezultate superioare poliesterului neaditivat pentru modulul de elasticitate la viteza de 1 mm/min. Cea mai mare creștere este de 25,92 % și se obține pentru compozitul cu 0,15 % SWCNT. Deformația la limita de curgere și tensiunea la limita de curgere au valori superioare pentru compozite pentru testele efectuate la 1 și 5 mm/min. În cazul testului efectuat la viteza de 1 mm/min creșterea maximă comparativ cu a poliesterului este de 94,54 % pentru deformație în cazul compozitului cu 0,20 % SWCNT și cu 90,34 % pentru tensiunea la limita de curgere pentru același material. Testarea la viteza de 5 mm/min releva valori mai mari decât ale poliesterului neaditivat cu 53,66 % pentru deformația la limita de curgere și cu 36,78 % pentru tensiunea la limita de curgere a compozitului cu 0,10 % SWCNT.

Analiza comparativă a parametrilor în funcție de tipul de aditiv adăugat în poliester evidențiază valorile superioare ale modulului de elasticitate pentru nanocompozitele cu 0,15 % MWCNT începând cu viteza de 5 mm/min.

Cele mai multe dintre nanocompozitele poliesterice testate la viteza de 1 mm/min au performanțe superioare la testul de compresiune comparativ cu poliesterul neaditivat, în principal, prin prisma modulului de elasticitate, măsură a rigidității materialelor obținute. Un alt parametru cu rezultate superioare înregistrate la vitezele de 1 și 5 mm/min este tensiunea la limita de curgere. În cazul tuturor materialelor testate au fost identificate fenomene de forfecări stratificate specifice testelor la compresiune. Prezența fenomenului are loc după depășirea limitei de curgere.

3.2 Încovoierea în trei puncte s-a realizat pentru toate materialele la viteza de 1 mm/min. Comportamentul nanocompozitelor la această încercare a fost inferior poliesterului neaditivat, cu excepția compozitelor poliesterice cu 0,10 % MWCNT-COOH și 0,15 % SWCNT care au un modul de elasticitate superior poliesterului neaditivat, valori mai ridicate cu 6,26 % pentru compozitul cu nanotuburi funcționalizate, respectiv cu 0,98 % pentru compozitul cu nanotuburi cu un singur perete.

4. Poliesterul neaditivat și nanocompozitele acestuia au fost testate termic și au fost analizați parametrii cum sunt căldura specifică și coeficientul de dilatare termică.

4.1 Valorile căldurii specifice pentru nanocompozitele poliesterice au fost superioare atât pe curba de încălzire, cât și pe curba de răcire, cu o singură excepție și anume compozitul cu 0,10 % MWCNT.

Cele mai mari valori pentru căldura specifică sunt obținute pentru compozitele poliesterice cu SWCNT. Creșterile sunt cu până în 75,75 % pe curba de încălzire și de 51,13 % pe curba de răcire pentru compozitul cu 0,15 % SWCNT, valori comparate cu poliesterul neaditivat.

Cele mai apropiate valori experimentale ale căldurii specifice, indiferent de conținutul de nanotuburi sunt obținute de nanocompozitele poliesterice cu MWCNT-COOH. Putem aprecia faptul că în cazul nanotuburilor funcționalitate aderarea acestora la matricea poliesterică a fost superioară pentru toate concentrațiile introduse în polimer ducând la rezultate comparabile pentru valorile căldurii specifice.

4.2 Valorile coeficientului de dilatare termică pentru nanocompozite au fost superioare valorii poliesterului neaditivat, cu o singură excepție și anume compozitul poliesteric cu 0,10 % SWCNT. Comparațiile realizate între tipurile de nanomateriale evidențiază comportamentul bun al nanocompozitelor obținute prin adăugare nanotuburilor tip MWCNT-COOH. Cea mai mare creștere este de 6,48 % pentru compozitul cu 0,20 % MWCNT-COOH comparativ cu valoarea poliesterului neaditivat, pe curba de răcire.

5. În cazul testelor la **uzură** realizate pe tribosistemul cu mișcare reciprocă se poate remarca o îmbunătățire a comportamentului nanocompozitelor comparativ cu poliesterul neaditivat, testate la forța de 50 N.

Compozitele poliesterice formate prin adăugarea nanotuburilor tip MWCNT testate la 50 N au rezistență mai bună la uzură și un coeficient de frecare mediu mai mic decât poliesterul neaditivat. Cea mai mică valoare a coeficientului mediu de frecare se obține pentru compozitul cu 0,15 % MWCNT, cu 87 % mai mică decât valoarea poliesterului neaditivat. Valorile coeficienților de frecare pentru toate nanocompozitele sunt situate sub valoarea de 0,1. Rata liniară de uzură cu cea mai mare scădere și anume de 97 % comparativ cu poliesterul neaditivat s-a obținut pentru compozitul cu 0,2 % MWCNT.

Compozitele poliesterice obținute prin adăugarea nanotuburilor tip MWCNT-COOH demonstrează o îmbunătățire a proprietăților tribologice la testarea efectuată la 50 N pentru 0,1 și 0,15 % nanomaterial adăugat, cu un coeficient de frecare cu o scădere de 87 % pentru compozitul cu 0,15 % MWCNT-COOH raportat la poliesterul neaditivat. Rata de uzură are o valoare comparabilă cu cea a poliesterului neaditivat pentru compozitul cu 0,10 % MWCNT-COOH.

În cazul compozitelor obținute prin adăugarea nanotuburilor SWCNT, cel mai bun comportament la forța de 50 N, a fost înregistrat de compozitul cu 0,15 % SWCNT, cu o rată de uzură cu 97 % mai scăzută decât a poliesterului, dar și un coeficient de frecare mediu cu 87 % mai mic decât al poliesterului. Coeficientul de frecare pentru nanocompozitele testate la 50 N s-a situat sub valoarea de 0,3.

Pentru toate tipurile de materiale, pe suprafața supusă testului, s-au identificat urme de uzură abrazivă, adezivă și de oboseală. La forța de 50 N aplicate tribosistemului în mișcare reciprocă, de regulă, pe suprafața materialelor polimerice s-au evidențiat urme clare de distrugere, dar au apărut semne accentuate ale uzurii adezive și pe suprafața bilei. Aceste fenomene de distrugere a suprafeței au fost mai puțin accentuate pe suprafața materialelor polimerice testate la forțe mai mici.

6.2 CONTRIBUȚII PERSONALE

1. Întocmirea unui stadiu actualizat privind cercetările realizate în domeniul polimerilor termorigizi, în special pentru poliesterul neaditivat în domeniile mecanic, termic și tribologic.

2. Realizarea materialelor nanocompozite formate prin adăugarea unor procente de 0,10 %; 0,15 % și 0,20 % nanotuburi tip MWCNT, MWCNT-COOH și SWCNT în matricea poliesterică.

3. Efectuarea testelor mecanice, termice și de uzură asupra poliesterului neaditivat și nanocompozitelor acestuia.

4. Studiul influenței nanomaterialelor asupra proprietăților mecanice, termice și de uzură din perspectiva comparării parametrilor obținuți în urma testelor experimentale coroborat cu investigații optice, SEM și EDAX în scopul identificării fenomenelor apărute în profunzime și pe suprafața materialelor testate.

6.3 DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

1. Realizarea unor compozite poliesterice prin adăugarea unor concentrații mai mari de nanotuburi de carbon, procente cuprinse între 0,5 % și 5 %.

2. Identificarea și realizarea metodei optime de amestecare și omogenizare în cazul unor procente mari de nanomaterial adăugat în poliester nesaturat.

3. Identificarea și realizarea unor teste mecanice, termice, de uzură asupra noilor materiale compozite

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] **Crawford R. J.**, 1998, *Plastics Engineering*, ISBN 0 7506 3764 1, Butterworth-Heinemann.
- [4] **Braydson J. A.**, 1999, *Plastics Materials*, ISBN 0 7506 4132 0, Butterworth-Heinemann.
- [5] **Berins M. L.**, 1991, *SPI Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry*, ISBN 0-412- 99181-0, Springer – Verlag.
- [9] **Biron, M.**, 2003, *Thermosets and Composites*, ISBN: 1856174115, Elsevier Science & Technology Books.
- [11] *** ISO TS 27687: 2008 Nanotechnologies – Terminology and Definitions of Nano-objects – Nanoparticles, Nanofibres and Nanoplates.
- [12] **Mancini, L.H.** et al, 2008, *Nanocomposites: Preparation, Properties and Performance*, ISBN 978-1-60456-798-4, Nova Science Publishers.
- [13] **Marquis, D. M.** et al, 2011, *Properties of Nanofillers in Polymer*, Nanotechnology and Nanomaterials, doi: 10.5772/21694.
- [14] **Camargo, P. H. C.** et al, 2009, *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities*, Materials Research, Vol. 12, No. 1, pp. 1-39.
- [15] **Dinca, I.** et al, 2009, Multifunctional Composites and Nanocomposites with Applications in the Aerospace Industry, INCAS, Bulletin No. 1.
- [16] **Kurahatti, R. V.** et al, 2010, *Defence Applications of Polymer Nanocomposites*, Defence Science Journal, Vol.60, No.5, pp. 551 – 563.
- [17] **Martinez-Hernandez, A. L.** et al, 2010, *Carbon Nanotubes Composites: Processing, Grafting and Mechanical and Thermal Properties*, Current Nanoscience 6, pp. 12-39.
- [18] **Xie, X – L.** et al, 2005, *Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A Review*, Materials Science and Engineering R49, pp. 89 – 112.
- [19] **Paul, D. R.**, et al, 2008, *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer 49, 3187 – 3204.
- [20] **Petrea, C-M.**, et al, 2008, *The Influence of Different Types of Carbon Nanotubes on the Synthesis and Properties of Epoxy-based Nanocomposites Materials*, Materiale Plastice 45, Nr. 1, pp. 34-37.
- [21] **Battisti, A.** et al, 2009, *Dielectric monitoring of carbon nanotube network formation in curing thermosetting nanocomposites*, Journal of Physics D: Applied Physics Vol.42, No.15, doi :[10.1088/0022-3727/42/15/155402](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/15/155402).
- [22] **Collins, P.G.** et al., 2000, *Nanotubes for Electronics*, Scientific American 283, pp. 62-69.
- [23] **Simsek, Y.** et al, 2007, *Temperature dependence of electrical conductivity in double-wall and multi-wall carbon nanotube/polyester nanocomposites*, Journal of Materials Science, Vol. 42, pp. 9689 – 9695.
- [24] **Andrei, G.** et al, 2006 - *Lightweight magnetic composites for aircraft applications*, Journal of Optoelectronics and Advances Materials, Vol. 8, No.2, pp. 726 – 730.
- [25] **Dima, D.** et al, 2004 – *Interaction Between Ferrite Particles and Oxygen Molecules within the Polyester Matrix of Lightweight Magnetic Composites*, Rom. Journ. Phys., vol. 49, pp. 795 – 806.
- [26] **Kimura, T.**, et al, 2002, *Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field*, Advance Materials 14, No. 9, pp. 1380 – 1383.
- [27] **Fu, H.-K.**, 2008, *Effect of an Organically Modified Nanoclay on Low-Surface-Energy Materials of Polybenzoxazine*, Macromolecular Rapid Communication 29, pp. 1216 – 1220.
- [28] **Her, S.** et al, 2013, *Dynamic Behavior of Nanocomposites Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)*, Materials 6, pp. 2274 – 2284.
- [29] **Jog, J. P.**, 2006, *Crystallisation in Polymer Nanocomposites*, Materials Science and Technology Vol. 22, No.7, pp. 797 – 806.
- [30] **Sheen, Y. C.** et al, 2008, *Synthesis and characterization of amorphous octakis-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes for polymer nanocomposites*, Polymer 49, pp. 4017 – 4024.
- [31] **Seyhan, A. T.** et al, 2008, *Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites*, Engineering Fracture Mechanics, Vol.75, Issue 18, pp. 5151 -5162.
- [32] **Tiwari, S.** et al, 2013, *Strengthening of a Fiber-Matrix Interface: A Novel Method Using Nanoparticles*, Nanomaterials and Nanotechnology, Vol. 3, Art. 3, pp. 1-8.
- [42] **Mehta, G.** et al, 2005, *Effect of Fiber Surface Treatment on the Properties of Biocomposites from Nonwoven Industrial Hemp Fiber Mats and Unsaturated Polyester Resin*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.99, pp. 1055 – 1068.
- [43] **Yuan, L.** et al, 2007, *Fibre Reinforced Organic Rectorite/Unsaturated Polyester Composites*; Composites Science and Technology 67, pp 2311 – 2322.
- [50] **Spitalsky, Z.** et al, 2010, *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties*, Progress in Polymer Science 35, pp. 357 – 401.

- [51] **Fu, S. Y.**, 2008, *Effect of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites*, Composites: Part B 39, pp. 933 – 961.
- [56] **Evora, V. M. F.**, 2003, *Mechanical Characterization of Polyester/TiO₂ nanocomposites*; Material Science and Engineering: A, Vol. 361, Issue 1-2, pp 358 – 366.
- [57] **Yinghong, X.** et al, 2003, *Nanometre-sized TiO₂ as Applied to the Modification of Unsaturated Polyester Resin*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 77, Issue 2, pp. 609 – 611.
- [58] **Al-Khanbaski, A.** et al., 2005, *Reduced Shrinkage Polyester-Montmorillonite Nanocomposites*; Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci 98, pp. 767 – 773.
- [59] **Nagalingam, R.** et al., 2010, *Effect of Nanoparticles on tensile, Impact and Fatigue Properties of Fibre Reinforced Plastics*; Bull. Mater. Sci., Vol. 33 No. 5, pp 525 – 528.
- [60] **Kucukyildirim, B. O.** et al, 2010, *Mechanical Behavior of Industrial Grade MWCNT and Glass Fibre Reinforced Polyester Hybrid Nanocomposites*; International Journal of Arts and Sciences 3 (9), pp 252 – 257.
- [61] **Hossain, M. K.** et al., 2011, *Flexural and Compression Response of Woven E-glass/Polyester- CNF Nanophased Composites*; Composites: Part A42, pp 1774 – 1782.
- [62] **Thanh, T. D.** et al, 2012, *Study Structure and Properties of Nanocomposites Material based on Unsaturated Polyester with Clay Modified by Poly(ethylene oxide)*, Journal of Nanomaterials, Vol. 2012, doi: 10.1155/2012/841813, 5 pages.
- [63] **Veingnon, S.** et al, 2013, *Surface Modification of Hemp Fabric with Sparked Titanium and Electrophoretically Deposited CNTs for Reinforced Polyester Composites*, Chiang Mai Journal Science 40 (3), pp. 499 – 506.
- [64] **Kosar, V.** et al, 2001, *Thermal Effects of Cure Reaction for an Unsaturated Polyester in Cylindrical Moulds*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 15 (3), pp. 101-108.
- [65] **Alsina, O. L.S.** et al., 2005 – *Thermal properties of hybrid lignocellulosic fabric – reinforced polyester matrix composites*, Polymer Testing, Vol. 24, Issue 1, pp.81 – 85.
- [66] **Manfredi, L. B.** et al, 2006, *Thermal Degradation and Fire Resistance of Unsaturated Polyester, Modified Acrylic Resin and Their Composites with Natural Fibers*, Polymer Degradation and Stability, Vol.91, Issue 2, pp. 255 – 261.
- [67] **Idicula, M.** et al, 2006, *Thermophysical Properties of Natural Fiber Reinforced Polyester Composites*, Composites Science and Technology, Vol. 66, Issue 15, pp. 2719 – 2715.
- [68] **Cecen, V.** et al, 2009, *Epoxy- and Polyester-Based Composites Reinforced with Glass, Carbon and Aramid Fabrics: Measurement of Heat Capacity and Thermal Conductivity of Composites by Differential Scanning Calorimetry*, Polymer Composites, Vol.30, Issue 9, pp. 1299 – 1311.
- [69] **Ramanaiah, K.** et al, 2012, *Thermal and Mechanical Properties of Waste Grass Broom Fiber-Reinforced Polyester Composites*, Materials & Design, Vol. 40, pp. 103 – 108.
- [72] **Chen, G.**, 2000, *Particularities of heat conduction in nanostructure*, Journal of Nanoparticle Research 2, pp.199–204.
- [73] **Eastman, J. A.** et al, 2001, *Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles*, Applied Physics Letters, Vol.78 No. 6, pp. 718 – 720.
- [74] **Evans, W.** et al, 2008, *Effect of Aggregation and Interfacial Thermal Resistance on Thermal Conductivity of Nanocomposites and Colloidal Nanofluids*, International Journal of Heat and Mass Transfer 51, pp. 1431–1438.
- [75] **Gao, J. W.** et al, 2009, *Experimental Investigation of Heat Conduction Mechanisms in Nanofluids Clue on Clustering*, Nano Letters, Vol. 9, No.12, pp. 4128 – 4132.
- [76] **Hung, M. –T.** et al, 2006, *Heat Conduction in Graphite – Nanoplatelet – Reinforced Polymer Nanocomposites*, Applied Physics Letters 89 (2), 023117, pp. 1-3.
- [77] **Shahil, K. M. F.** et al, 2012, *Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials*, Nano Letters 12, pp. 861 - 867.
- [78] **Yu, W.** et al, 2003, *The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Maxwell model*, Journal of Nanoparticle Research 5, pp. 167–171.
- [79] **Zhang, J.** et al, 2004, *A Simplified Approach for Heat Conduction Analysis of CNT-based Nano-Composites*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 193, pp. 5597–5609.
- [80] **Zhang, X.** et al, 2007, *Effective Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Nanofluids Containing Spherical and Cylindrical Nanoparticles*, Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 31, Issue 6, pp. 593 – 599.
- [81] **Wang, X.** et al, 1999, *Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol.13, No. 4, pp. 474 – 480.
- [82] **Wang, X-Q.** et al, 2007, *Heat Transfer Characteristics of Nanofluids: A review*, International Journal of Thermal Sciences 46, pp. 1 - 19.
- [87] **Wang, S.**, 2010 – *Enhancing Thermal Conductivity of Glass Fiber/Polymer Composites Through Nanotubes Incorporation*; Composites Part B: Engineering, Vol. 41, Issue 7, pp. 533 – 536;

- [88] **Moreira, D. C.**, 2011 – *Experimental investigation of heat conduction in polyester-Al₂O₃ and polyester – CuO nanocomposites*; Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 35, Issue 7, pp. 1458 – 1462;
- [89] **Chakradhar, K. V. P.**, 2011 – *Epoxy/polyester blend nanocomposites: Effect of nanoclay on mechanical, thermal and morphological properties*, Malaysian Polymer Journal, Vol.6, no.2, pp. 109 – 118.
- [90] **Seghar, S.**, 2011 – *Effects of Clay Nanoparticles on the Mechanical and Physical Properties of UP*; Advanced Science letters, Vol. 4, Issue: 11-12, pp. 3424 – 3430;
- [91] **Ruban, Y. J. V.** et al, 2013 – *Mechanical and thermal studies of unsaturated polyester-toughened epoxy composites filled with amine-functionalized nanosilica*; Applied Nanoscience, Vol. 3, Issue 1, pp. 7 - 12.
- [92] **Chauhan, S. R.** et al, 2013 – *Effect of Microsize Particulates on Tribological Characteristics of Vinylester Composites Under Dry and Lubricated Conditions*, Material Science and Engineering, Vol 2, Issue 1, doi: 10.4172/2169-0022.1000117.
- [93] **Dearn, K.D.** et al, 2013 – *Lubrication Regimes in High-Performance Polymer Spur Gears*, Advance in Tribology, doi: 10.1155/2013/987251.
- [94] **Haneef, M.** et al, 2013 – *Hybrid Polymer Matrix Composites for Biomedical Applications*, International Journal of Modern Engineering Research, Vol.3, Issue 2, pp. 970 – 979.
- [95] **Litwin, W.**, 2011 – *Influence of Surface Roughness Topography on Properties of Water Lubricated Polymer Bearing: Experimental Research*, Tribology Transaction, Vol. 54, Issue 3, pp. 351 – 361.
- [96] **Padhi, P. K.** et al, 2013 – *Analysis of Sliding Wear Characteristics of BSF Filled Composites Using an Experimental Design Approach Integrated with ANN*, Tribology Transaction, doi: 10.1080/10402004.2013.798448
- [97] **Svahn, F.** et al, 2011 - *Formation of Low-Friction Particle/Polymer Composite Tribofilms by Tribopolymerization*, Tribology Letters, Vol. 41, Issue 2, pp. 387 – 393.
- [98] **Wang, Z.** et al, 2013 – *Comparative Investigation on the Tribological Behavior of Reinforced Plastic Composite under Natural Seawater Lubrication*, Materials and Design, Vol.51, pp. 983 – 988.
- [99] **Sinha, S. K.** et al, 2009 - **Polymer Tribology**, ISBN-13 978-1-84816-202-0, Ed. Imperial College Press, pp. 24-31.
- [105] **Unal, H.** et al, 2006 – *Friction and wear performance of some thermoplastic polymers and polymer composites against unsaturated polyester*, Applied Surface Science 252, pp. 8139 – 8146.
- [106] **El-Tayeb, N. S. M.** et al, 2006 – *Tribological Studies of Polyester Reinforced with CSM 450 – R – Glass Fiber Sliding Against Smooth Stainless Steel Counterface*, Wear 261, pp 443 – 452.
- [107] **Hashmi, S.A.R.** et al, 2007 – *Graphite Modified Cotton Fiber Reinforced Polyester Composites under Sliding Wear Conditions*, Wear 262, pp. 1426 – 1432.
- [108] **Marusic, V.** et al, 2008 – *Abrasive Wear Resistance of Glass Fiber Reinforced Polyester Laminated*, Metalurgija 47, pp. 351 – 355.
- [109] **Mahapatra, S. S.** et al, 2009 – *Modelling and Analysis of Abrasive Wear Performance of Composites Using Taguchi Approach*, International Journal of Engineering, Science and Technology, Vol. 1, No 1, pp. 123 – 135.
- [110] **Satopathy, A.** et al., 2010 – *Wear Response Prediction of TiO₂ – Polyester Composites Using Neutral Networks*, International Journal Plastic Technology 14, pp. S24 – S29.
- [111] **Yousif, B. F.** et al, 2010 – *Polyester Composite Based on Betelnut Fibre for Tribological Applications*, Tribology International 43, pp. 503 – 511.
- [112] **Nirmal, U.** et al., 2010 – *The Potential of Using Treated Betelnut Fibers as Reinforcement for Tribo-Bio Polymeric Composites Subjected of Dry-Wet Contact Conditions*, Second International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials and Their Composites, Blends, IPN and Gels Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scale, India.
- [113] **Yousif, B. F.** et al, 2010 – *Wear Characteristics of Thermoset Composite Under High Stress Three Body Abrasive*, Tribology International 43, pp. 2365 – 2371.
- [114] **Yousif, B. F.** et al, 2011 – *Wear and Frictional Performance of Polymeric Composites Aged in Various Solutions*, Wear 272, pp. 97 – 104.
- [115] **Sukumaran, J.** et al, 2011 – *Effect of Velocity on Roll Slip for Low and High Load Conditions in Polymer Composite*, Sustainable Construction and Design, pp. 122 – 127.
- [116] **Mishra, H. K.** et al, 2011 – *Erosion Wear Behavior of Coir Dust Reinforced Polymer Composites*, Orrisa Journal of Physics, Vol.18, No.1, pp. 97 – 108.
- [117] **Friedrich, K.** et al, 2008 – **Tribology of Polymeric Nanocomposites**, ISBN: 978-0-444-53155-1, Ed. Elsevier, pp. 149 – 244.
- [118] **Dasari, A.** et al, 2009 – *Fundamental Aspects and Recent Progress on Wear-Scratch Damage in Polymer Nanocomposites*, Materials Science and Engineering 63, pp. 31-81.
- [119] **Burris, D. L.** et al, 2005 – *Tribological Sensitivity of PTFE/Alumina Nanoconposites to a Range of Traditional Surface Finishes*, Tribology Transactions 48, pp. 147 – 153.

- [120] **McElwain, S. E.** et al, 2008 – *Effect of Particle Size on the Wear Resistance of Alumina – Filled PTFE Micro and Nanocomposites*, Tribology Transaction 51, pp. 247 – 253.
- [121] **Sun, L.-H.** et al, 2008 - *Tensile and Tribological Properties of PTFE and Nanoparticles Modified Epoxy – Based Polyester Fabric Composites*, Materials Science and Engineering A 497, pp. 487 – 494.
- [122] **Wetzel, B.** et al, 2002 – *Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Lower Filler Content*, Polymer Engineering and Science 42, Issue 9, pp. 1919 – 1927.
- [123] **Shao, X.**, et al, 2004 – *The Tribological behavior of Micrometer and Nanometer TiO₂ Particle – Filled Poly(phthalazine ether sulfone ketone) Composites*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.92, Issue 2, pp. 906 – 914.
- [124] **Xian, G.** et al, 2006 – *Friction and Wear of Epoxy – TiO₂ Nanocomposites: Influence of Additional Short Carbon Fibers, Aramid and PTFE Particles*, Composites Science and Technology, Vol. 66 Issue 16, pp. 3199 – 3209.
- [125] **Chang, L.** et al, 2010 - *Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms*, Tribology International 43, pp. 2355 – 2364.
- [126] **Jian, L.** et al, 2010 – *The Preparation and Tribological Properties of PVDF-TiO₂ Nanocomposites*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol.49 Issue 7, pp. 643 – 647.
- [127] **Carrion, F. J.** et al, 2007 – *Influence of ZnO Nanoparticle Filler on the Properties and Wear Resistance of Polyarbonate*, Wear 262, Issue 11 – 12, pp. 1504 – 1510.
- [128] **Wei, Z.** et al, 2006 – *A Study of the Tribological Behavior of Carbon – Nanotube – Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites*, Surface and Interface Analysis 38, pp. 883 – 886.
- [131] **Lin, L.-Y.** et al, 2011 - *Tribological properties of polymer/silica composite coatings for microsystems applications*, Tribology International, Vol. 44, Issue 12, pp. 1926 – 1931.
- [132] **Okhlopkova, A. A.** et al, 2013 - *Nanoceramic and Polytetrafluoroethylene Polymer Composites for Mechanical Seal Application at Low Temperature*, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 34, No. 5, pp. 1345 – 1348.
- [133] **Altstaedt, V.** et al, 2003 – *Rheological, Mechanical and Tribological Properties of Carbon – Nanofiber Reinforced Poly (ether ether ketone) Composites*, Polimeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 13, No. 4, pp. 218-222.
- [134] **Wei, Z.** et al, 2006 – *A Study of the Tribological Behavior of Carbon – Nanotube – Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites*, Surface and Interface Analysis 38, pp. 883 – 886.
- [135] **Chen, H.** et al, 2007 – *Effect of Dispersion Method on Tribological Properties of Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Resin Composites*, Polymer Testing, Vol. 26, Issue 3, pp. 351 – 360.
- [136] **Cho, M.**, 2008 – *The Flexural and Tribological Behavior of Multi – Walled Carbon Nanotube – Reinforced Polyphenylene Sulfide Composites*, Material Transactions, Vol. 49, No. 12, pp. 2801 – 2807.
- [137] **Vail, J. R.** et al, 2008 – *Multifunctionality of Single - Walled Carbon Nanotube - Polytetrafluoroethylene Nanocomposites*, Wear 267, Issues 1-4, pp. 619 – 624.
- [138] **Giraldo, L. F.** et al, 2009 – *Effect of the Type of Carbon Nanotubes on Tribological Properties of Polyamide 6*, Polymer Engineering and Science, pp 896 – 902.
- [139] **Li, B.** et al, 2010 - *Highly improved mechanical and tribological properties in nanofiber composites*, Plastics Research Online, doi: 10.1002/spepro.003053.
- [140] **Pollanen, M.** et al, 2011 - *Influence of Carbon Nanotube–Polymeric Compatibilizer Masterbatches on Morphological, Thermal, Mechanical, and Tribological Properties of Polyethylene*, Composites Science and Technology, Composites Science and Technology, Vol.71 Issue 19, pp. 1350 -1360.
- [141] **Thakur, S. K.** et al, 2012 - *Tribological Characterization of CNT-HDPE Polzmer Nano - Composites*, International Journal on Theoretical and Applied Research in Mechanical Engineering, Vol. 1 Issue 1, pp. 32 -36.
- [142] **Liu, H.** et al, 2012 – *Synthesis and Tribological Properties of Thermosetting Polyimide and Its Carbon Nanotube – Containing Composites*, Plastics Technology and Engineering 51, Issue 1, pp 1-5.
- [144] **Blanchet, T. A.** et al, 2010 – *Coupled Effect of Filler Content and Countersurface Roughness on PTFE Nanocomposites Wear Resistance*, Tribology Letters, Vol. 40, Issue 1, pp. 11 – 21.
- [145] **Le, H. R.** et al, 2012 – *Tribological Characterization of Air – Sprayed Epoxy – CNT Nanocomposite Coatings*, Tribology Letters, Vol.45, Issue 2, pp. 301 -308.
- [146] **Nie, W. Z.** et al, 2010 – *Tribological Properties of Oxidation Modified Carbon Fiber – Reinforced Polyamide 6 Composites*, Materials Science – Poland, Vol. 28, No. 1, pp.67 – 75.
- [147] **Ramalho, A.** et al, 2005 – *Reciprocating Wear Test of Dental Composites: Effect on the Antagonist*, Wear 259, pp. 1005 – 1011.

- [148] **Reis, J.** et al, 2010 – *In Vitro Studies of Multiwalled Carbon Nanotube/Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Nanocomposites with Osteoblast-like MG 63 cells*, Brazilian Journal of Medical and Biological Research, Vol. 43 (5), pp. 476 – 482.
- [149] **Souza, J. A.** et al, 2013 – *Wear Mechanism of Dental Composites Restorative Materials by Two Different in-vitro Methods*, Materials Research 16 (2), pp. 333 -340.
- [150] **Tung, S. C.** et al, 2007 – *Tribological Investigation of the Polymer-Based Lubrication System Using a Laboratory Reciprocating Bench Test*, Tribology Transactions 50, pp. 458 -465.
- [151] **Vail, J. R.** et al, 2011 - *Polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber reinforced polyetheretherketone (PEEK) composites*, Wear 270, Issues 11-12, pp. 737 – 741.
- [158] **Mathew, M. T.** et al, 2009 – *Tribological Behavior of Multilayered Textile Composites: The Effect of Reciprocating Sliding Frequency*, Wear 267, pp. 26 – 33.
- [159] **Mathew, M. T.** et al, 2007 – *Tribological Properties of the Directionally Oriented Warp Knit GFRP Composites*, Wear 263, Issues 7-12, pp. 930-938.
- [162] **Ashby, M. F.** et al, 1998 – **Engineering Materials, Second Edition**, ISBN 0 7506 4019 7, Ed. Butterworth-Heinemann.
- [163] **Brandrup, J.** et al, 1998 – **Polymer Handbook 4th Edition**, ISBN 978-047-116-628-3.
- [164] **Chanda, M.** et al, 2006 – **Plastics Technology Handbook, 4th Edition**, ISBN 978-084-937-039-7, Ed. Taylor and Francis
- [165] *** ISO 604: 1993 Plastics – Determination of compressive properties.
- [166] *** EN ISO 178: 2003 Plastics – Determination of flexural properties.
- [167] *** EN ISO 11357-4 Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC)
- [169] **Stachowiak, G.W.**, et al, 2005 – Engineering Tribology, Ed. Butterworth Heinemann.
- [170] Takadom, J., 2008 – **Materials and Surface Engineering in Tribology**, Ed. Wiley, pp. 82 – 88.
- [171] UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" GALAȚI et al, 2006 – Cercetări fundamentale și aplicative privind realizarea bronzurilor CuNiAl destinate recondiționării elicelor navale ELNAV, CEEX 2006.