

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

Cercetări privind metode și tehnici de control a conductivității electrice a polimerilor și efectele acestora asupra proprietăților mecanice ale materialelor obținute

Doctorand,

ing. Gabriel SĂRACU

Conducător științific,

prof. univ. dr. Adrian CÎRCIUMARU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr. 7x

GALAȚI

2023

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

Cercetări privind metode și tehnici de control a conductivității electrice a polimerilor și efectele acestora asupra proprietăților mecanice ale materialelor obținute

Doctorand

ing. Gabriel SĂRACU

Președinte

Prof. univ.dr.ing. Mihaela BUCIUMEANU

Conducător științific,

Prof. univ.dr.fiz. Adrian CÎRCIUMARU

Referenți științifici

Prof. univ.dr.ing. Anton HADĂR

Prof. univ.dr.ing. Dan-Mihai CONSTANTINESCU

Prof. univ.dr.ing. Iulian-Costel MOCANU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr. 7x

GALAȚI

2023

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

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

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE

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

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOMEDICALE

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

Mulțumiri

*„Natura nu se grăbește, cu toate acestea totul este realizat la timp”
Lao Tse*

Așa cum ne redă citatul de mai sus, am ajuns în ipostaza de a trăi acele momente unice și deosebite în care pot spune, cu mare emoție, că privesc în urma mea și constat că am evoluat în cel mai potrivit ritm, sigur și sănătos, ferm și înțelept.

Finalizarea și susținerea acestei teze de doctorat reprezintă momentul în care închid o importantă etapă a pregătirii mele profesionale și reprezintă rezultatul unui efort susținut pe parcursul a cinci ani intenși de studii și cercetări. Acest moment, de încununare a traseului meu profesional, se datorează celor care m-au ajutat, mi-au fost alături și împreună cu care am format o echipă pe plan profesional și nu numai.

Această cercetare a presupus, o stare de continuă informare, pregătire, perseverență, răbdare și foarte multă muncă. Acest demers nu ar fi fost vreodată posibil, decât cu condiția unei îndrumări științifice de înaltă calitate, o răbdare deosebită și a unui real sprijin, ce mi-au fost acordate în tot decursul acestei perioade, drept pentru care adresez respectuoase mulțumiri domnului prof. univ. dr. Adrian Cîrciumaru, coordonatorul studiilor mele doctorale. Cuvintele sunt puține și nu pot exprima îndeajuns gândurile de recunoștință pe care i le dedic și mulțumirea sufletească pe care o resimt deoarece, de departe a fost cel mai mare susținător în materializarea acestui demers profesional.

Adresez mulțumire și recunoștință pentru ajutorul acordat în cadrul activităților specifice foarte laborioase necesare finalizării acestei teze, domnului Șef Lucrări Vasile Bria, care prin răbdarea, implicarea și confirmările acordate în toți acești ani a reprezentat un pilon fundamental în dezvoltarea mea profesională și a faptului că mă regăsesc în această etapă.

Recunoștința mea se îndreaptă și către dr. Mihaela-Claudia Gorovei și drd. Rodica Pețu care m-au susținut, cu multă răbdare, în laborioasa activitate experimentală.

Un sentiment aparte mă încearcă atunci când mă gândesc la domnul prof. univ. dr. ing. Iulian-Gabriel Bîrsan, membru în comisia de îndrumare, care mi-a deschis ușa Universității *Dunărea de Jos* din Galați, dar care a decis, mult prea vremelnic, să ne vegheze cu blândețea, bunătatea și înțelepciunea-i caracteristice, de acolo, de Sus! Dumnezeu să vă odihnească și să vă așeze în împărăția celor dreți!

Mai mult decât simple mulțumiri adresez familiei, soției și baietelului meu pentru nețărmuita înțelegere, răbdarea de a îndura absența mea, ajutorul necondiționat, pentru faptul că mi-au ridicat în permanență moralul și m-au susținut pe parcursul acestor ani de studiu.

Galați, 12 noiembrie 2023
Doctorand Gabriel SĂRACU

Cuprins

	pag.
Cuprins	7
Lista figurilor	9
Lista tabelelor	13
Introducere	15
Capitolul 1 – Polimeri electroconductivi – orientări actuale	19
Capitolul 2 – Obiectivele cercetării	23
Capitolul 3 – Formarea materialelor	25
3.1. Substanțe folosite	25
3.1.1. Rășina epoxidică	25
3.1.2. Solventul 1 Metil 2 Prolidinonă	25
3.1.3. Solventul N-N Dimetilformamidă	25
3.1.4. Metavanadatul de amoniu	25
3.1.5. Molibdatul de amoniu	25
3.1.6. Clorura de mangan	26
3.1.7. Clorura de bariu	26
3.1.8. Clorura de cupru	26
3.1.9. Clorura de ytriu	26
3.2. Formarea materialelor cu elemente de tip d	26
3.2.1. Realizarea probelor – materiale tip A	27
3.3. Formarea materialelor cu cloruri metalice – materiale tip B	27
3.3.1. Realizarea probelor	28
3.4. Formarea materialelor cu cloruri metalice – materiale de tip C	29
3.4.1. Realizarea probelor	29
Capitolul 4 – Caracterizarea materialelor de tip A	31
4.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip A	31
4.1.1 Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip A – concluzii	32
4.2. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip A	33
4.2.1. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip A – concluzii	36
4.3. Analiza termomecanică a materialelor de tip A	36
4.3.1. Analiza termomecanică a materialelor de tip A – concluzii	36
4.4. Analiza proprietăților mecanice ale probelor de tip A	37
4.4.1. Teste de tracțiune ale probelor de tip A	38
4.4.2. Teste de tracțiune ale probelor de tip A – concluzii	38
4.4.3. Teste de încovoiere ale probelor de tip A	39
4.4.4. Teste de încovoiere ale probelor de tip A – concluzii	40
4.5. Caracterizarea probelor de tip A – concluzii	40
Capitolul 5 – Caracterizarea materialelor de tip B	41
5.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip B	41
5.1.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip B – concluzii	44
5.2. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip B	45
5.2.1. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip B – concluzii	47
5.3. Analiza proprietăților mecanice ale probelor de tip B	48
5.3.1. Teste de tracțiune ale probelor de tip B	48

5.3.2. Teste de tracțiune ale probelor de tip B - concluzii	54
5.3.3. Teste de încovoiere ale probelor de tip B	55
5.3.4. Teste de încovoiere ale probelor de tip B – concluzii	59
5.4. Caracterizarea materialelor de tip B – concluzii	60
Capitolul 6 – Caracterizarea materialelor de tip C	61
6.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip C	61
6.1.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip C – concluzii	63
6.2. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip C	63
6.2.1 Analiza proprietăților termice ale probelor de tip C – concluzii	67
6.3. Analiza proprietăților mecanice ale probelor de tip C	67
6.3.1. Teste de tracțiune ale probelor de tip C	67
6.3.2. Teste de tracțiune ale probelor de tip C - concluzii	72
6.3.3. Teste de încovoiere ale probelor de tip C	73
6.3.4. Teste de încovoiere ale probelor de tip C – concluzii	78
6.4. Analiza proprietăților materialelor de tip C – concluzii	78
Capitolul 7 – Contribuții personale, concluzii și propuneri pentru studii viitoare	79
Activitate științifică	82
Bibliografie	84

	pag.
Fig.1.1. Domenii de utilizare a polimerilor conductivi	17
Fig.1.2. Cei mai întâlniți polimeri conductivi în formă nedopată	18
Fig.1.3. Conductivitatea electrică în funcție de temperatură pentru compozitul NiO-PANI	18
Fig.1.9. EMI total măsurat în banda de frecvență S și conductivitatea electrică la 1% și 3% fracții masice ale SWCNT-PC, înainte și după coacere	19
Fig.1.12. Conductivitatea electrică la diferite procente masice de Ag-Cu NP cu folie de rășină epoxidică	20
Fig.1.15. Conductivitatea electrică a epoxidului pur, (Ag-CuO)-Epoxid și (Mg-CuO)-Epoxid	20
Fig.3.1. Probele obținute (de sus în jos) A1t, A2t, A3t, A4t, A5t în partea stângă, iar în partea dreaptă prima și a șaptea zi pe agitator a amestecului	25
Fig.3.2. Amestecul pentru formarea probelor cu cloruri metalice B, electroliză cu electrozi de grafit, matriță tip foi de sticlă și epruvetă (de la stânga la dreapta)	26
Fig.3.3. Amestecurile pentru formarea probelor cu cloruri metalice C în ziua 1, ziua 31, ziua 51 (de la stânga la dreapta)	27
Fig.3.4. Aplicarea câmpului electric sinusoidal	28
Fig.4.1. Fotoconductivitatea – comparație A1/A2	29
Fig.4.2. Fotoconductivitatea – comparație A1/A3	29
Fig.4.3. Fotoconductivitatea – comparație A1/A4	30
Fig.4.4. Fotoconductivitatea – comparație A1/A5	30
Fig.4.5. Fotoconductivitatea electrică medie	31
Fig.4.6. Căldura specifică pentru probele A, pe cele trei intervale alese	32
Fig.4.7. Media valorilor căldurilor specifice pentru probele A pe cele trei intervale alese	32
Fig.4.8. Media valorilor corectate ale căldurilor specifice	33
Fig.4.9. Dependența căldurii specifice de temperatură	33
Fig.4.10. Coeficientul de dilatare termică liniară – materiale A	34
Fig.4.11. Curbele σ/ϵ – materiale A. În dreapta detaliu al curbelor globale în domeniul micilor deformații	35
Fig.4.12. Modulele de elasticitate la întindere și comportamentele medii la întindere – A	36
Fig.4.13. Curbele încărcare/deplasare, teste de încovoiere în trei puncte – A	37
Fig.5.1. Conductivitatea electrică în funcție de temperatură – B	40
Fig.5.2. Conductivitățile electrice pentru probele B – funcție de condițiile pre-turnare	40
Fig.5.3. Fotoconductivitatea electrică a materialelor B – funcție de durata pregătirii	41
Fig.5.4. Fotoconductivitatea electrică în funcție de condițiile pre-turnare	41
Fig.5.5. Fotoconductivitatea electrică medie	42
Fig.5.6. Evoluția căldurii specifice și mediile valorilor căldurii specifice – Bx1 și Bx1m	43
Fig.5.7. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip B, cu câmp electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de cupru	44
Fig.5.8. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip B, cu câmp electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de grafit	45
Fig.5.9. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF	46
Fig.5.10. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx1	47
Fig.5.11. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și câmp magnetic aplicat în timpul polimerizării	47
Fig.5.12. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx1m	48
Fig.5.13. Reducerea procentuală a modulelor de elasticitate în raport cu rășina epoxidică – materiale Bx1y	48
Fig.5.14. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 31 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF	49
Fig.5.15. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx2	49

Fig.5.16. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 31 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și câmp magnetic aplicat în timpul polimerizării	50
Fig.5.17. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx2m	50
Fig.5.18. Reducerea procentuală a modulelor de elasticitate în raport cu rășina epoxidică – materiale Bx2y	50
Fig.5.19. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF	51
Fig.5.20. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx3	51
Fig.5.21. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și câmp magnetic aplicat în timpul polimerizării	52
Fig.5.22. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx3m	52
Fig.5.24. Analiză comparativă a rezultatelor aplicării tehnicilor de control – întindere	53
Fig.5.25. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF	54
Fig.5.26. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx1 – încovoiere în trei puncte	54
Fig.5.27. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și polimerizate în câmp magnetic	55
Fig.5.31. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate la 31 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF în prezența câmpului magnetic	55
Fig.5.33. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF	56
Fig.5.35. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF în prezența câmpului magnetic	56
Fig.5.36. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx3m – încovoiere în trei puncte	57
Fig.5.37. Analiză comparativă a rezultatelor aplicării tehnicilor de control – încovoiere în trei puncte	57
Fig.6.1. Dependența de temperatură a conductivității electrice a materialelor de tip C în funcție de momentul turnării	59
Fig.6.2. Dependența de temperatură a conductivității electrice a materialelor de tip C în funcție de cantitatea de soluție a agenților anorganici în DMF	60
Fig.6.3. Fotoconductivitatea electrică a materialelor de tip C în funcție de momentul turnării	60
Fig.6.4. Fotoconductivitatea electrică a materialelor funcție de concentrația agenților anorganici	61
Fig.6.6. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip C, cu cea mai mică valoarea a concentrației de agenți anorganici, formate după cele patru perioade de pregătire	62
Fig.6.7. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip C, cu valoarea intermediară a concentrației de agenți anorganici, formate după cele patru perioade de pregătire	63
Fig.6.8. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip C, cu cea mai mare valoarea a concentrației de agenți anorganici, formate după cele patru perioade de pregătire	64
Fig.6.9. Curbele σ/ε ale materialelor modificate cu 25ml soluție a agenților anorganici în DMF	65
Fig.6.10. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx1	66
Fig.6.11. Curbele σ/ε ale materialelor modificate cu 25ml soluție a agenților anorganici în DMF, polimerizate în câmp magnetic extern	66
Fig.6.12. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx1m	67
Fig.6.13. Curbele σ/ε ale materialelor modificate cu 50ml soluție a agenților anorganici în DMF	67
Fig.6.14. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx2	68
Fig.6.15. Curbele σ/ε ale materialelor modificate cu 50ml soluție a agenților anorganici în DMF, polimerizate în câmp magnetic extern	68

Fig.6.16. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx2m	69
Fig.6.17. Curbele σ/ε ale materialelor modificate cu 75ml soluție a agenților anorganici în DMF	69
Fig.6.18. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx3	69
Fig.6.19. Curbele σ/ε ale materialelor modificate cu 75ml soluție a agenților anorganici în DMF, polimerizate în câmp magnetic extern	70
Fig.6.20. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx3m	70
Fig.6.21. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 25ml soluție – Cx1	71
Fig.6.22. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx1	71
Fig.6.23. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 25ml soluție, polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – Cx1m	72
Fig.6.24. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx1m	72
Fig.6.25. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 50ml soluție – Cx2	73
Fig.6.26. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx2	73
Fig.6.27. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 50ml soluție, polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – Cx2m	74
Fig.6.28. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx2m	74
Fig.6.29. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 75ml soluție – Cx3	75
Fig.6.31. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 75ml soluție, polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – Cx3m	75
Fig.6.32. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx3m	76

Lista tabelelor

	Pag
Tabelul 1. Pierderile de masă ale materialelor de tip A în timpul analizei termice (DSC)	33
Tabelul 2. Coordonatele punctelor de capăt și valorile constantei k	38
Tabelul 3. Pierderile de masă ale materialelor Bx1 și Bx1m, în timpul testelor DSC	43
Tabelul 4. Pierderile de masă ale materialelor Bx2 și Bx2m, în timpul testelor DSC	44
Tabelul 5. Pierderile de masă ale materialelor Bx3 și Bx3m, în timpul testelor DSC	45
Tabelul 6. Pierderile de masă ale materialelor Cx1 și Cx1m, în timpul testelor DSC	62
Tabelul 7. Pierderile de masă ale materialelor Cx2 și Cx2m, în timpul testelor DSC	63
Tabelul 8. Pierderile de masă ale materialelor Cx3 și Cx3m, în timpul testelor DSC	64

Introducere

De-a lungul timpului, nivelul de tehnologizare a crescut rapid, aproape exponențial, cu trecerea anilor, împingând nivelele de știință și cercetare la standarde mult mai înalte, imposibil de anticipat cu jumătate de secol în urmă. Este și cazul găsirii, în contextul actualei crize de energie și materii prime, unor soluții noi pentru rezolvarea unor probleme vechi (pentru care există deja rezolvări, dar acestea sunt din ce în ce mai greu de aplicat în contextul crizelor amintite). Cel mai bun exemplu în acest sens este găsit în industria electronicelor casnice (sau industriale) – televizoare, telefoane, calculatoare unde materiale noi sunt din ce în ce mai utilizate pentru a înlocui celebrele chip-uri de siliciu. Un rol extraordinar în ceea ce privește acest demers l-a avut un nou tip de înțelegere a mecanismelor conductivității electrice (în fapt, electronice), mult mai subtil decât cel pe care s-a bazat electronica pe bază de siliciu și germaniu. Venind din fizica solidului, un exemplu în acest sens sunt dispozitivele CMOS.

Lumea actuală este deja orientată, la nivelul cercetării fundamentale, către dezvoltarea computerelor cuantice – mai rapide, mai fiabile – dar și această dezvoltare presupune existența materialelor de bază.

Dintr-un alt punct de vedere, tot ceea ce ne înconjoară se bazează pe chimia polimerilor – de la ambalaje pentru alimente, până la carcase de electrocasnice și de la repere ale unor aparate de zbor, până la componente de autoturisme, polimerii fac parte din viața în societatea modernă datorită faptului că sunt ieftine și au proprietăți remarcabile de stabilitate chimică, dimensională și termică alături de proprietățile mecanice potrivite aplicațiilor respective – rezistență la rupere, rezistență la impact. Un pas mai departe în acest domeniu a fost făcut odată cu dezvoltarea compozitelor – adică materiale realizate prin întrepătrunderea a două faze – una numită matrice și cealaltă numită în mod tradițional armătură. Cu siguranță compozitele au rezolvat, la preț mic, multe probleme care complicau utilizarea unor aparate sau echipamente cât se poate de comune (televizoare – de la carcasa de lemn la carcasa polimerică sau compozită). Aceeași situație este întâlnită în toate industriile producătoare de mijloace de transport deoarece reducerea masei vehiculului înseamnă creșterea eficienței economice a acestuia. Din nefericire marea majoritate a polimerilor sunt derivați ai combustibililor fosili (din nou criză).

Poate cel mai mare avantaj al utilizării polimerilor (în ciuda uriașului potențial poluant al acestora) este legat de densitatea lor mică coroborată cu proprietățile remarcabile amintite mai sus. Întrebarea este dacă, păstrând proprietățile mecanice, se poate modifica un polimer astfel încât acesta să poată îndeplini cel puțin o altă funcție (în afara celei de protecție). Prima, și cea mai la îndemână, a fost asigurarea aspectului (design interior) prin adăugarea în matrice polimerică a feluriți aditivi care să modifice aspectul exterior (în general polimerii sunt albi sau au diverse nuanțe de galben).

Criza energetică actuală a mai generat o industrie aflată în plină dezvoltare și care folosește polimeri (de această dată cu transparentă mare și hidrofobicitate ridicată) – producția panourilor solare – elemente active care transformă energia luminoasă în energie electrică. În mod asemănător industria generatoarelor eoliene folosește polimeri sub formă de vopsele protective (offshore) și compozite cu matrice polimerice (palele). Pentru toate aceste aplicații una, cel mult două proprietăți ale polimerilor sunt definitorii.

Proiectarea materialelor compozite a atins un alt nivel în momentul în care cercetarea a impus utilizarea aceluiași element de armare pentru rezolvarea a două probleme funcționale. De exemplu fibra de carbon rezolvă, în același timp și probleme legate de rezistența mecanică a structurilor compozite (în primul rând prin modul în care fibrele de carbon sunt distribuite în matrice) dar și probleme legate de conductivitatea electrică a

compozitului (cel puțin pe direcția longitudinală a fibrei) dat fiind faptul că aceste fibre au o conductivitate electrică foarte mare pe această direcție (fiind anizotrope, pe direcție transversală, valoarea conductivității electrice este redusă). Astfel apare ideea materialelor compozite multifuncționale, materiale care să permită rezolvarea nu numai a problemelor de rezistență mecanică, ci și altor probleme legate de răspunsurile electric sau magnetic ale materialului, legate de stabilitatea termică dimensională sau de stabilitatea termică a parametrilor mecanici (vezi elementele de bord ale autoturismelor comerciale).

Majoritatea polimerilor utilizați pentru formarea diferitelor compozite cu proprietăți de acest fel sunt polimeri termorigizi. Acești polimeri nu pot fi reutilizați, reciclați. Odată formați sunt foarte stabili chimic, termic (motiv pentru care sunt apreciați și utilizați în industrie) și nu pot fi neutralizați contribuind la poluarea mediului. Este o mare problemă a societății actuale neutralizarea acestui tip de deșeuri (rășinile). Una dintre soluțiile reducerii impactului asupra mediului este aceea a prelungirii duratei de viață a reperelor realizate din polimeri termorigizi sau compozite cu matrice termorigide. Aici lucrurile sunt mai complicate deoarece toți polimerii sunt hidrofilii (mai mult sau mai puțin) iar combinația factorilor atmosferici (temperatură, umiditate, presiune) și alternanțele acestora (zi/noapte și sezonieră) produc îmbătrânirea polimerilor și, în consecință, reducerea valorilor parametrilor caracteristici. În cazul compozitelor, efectele pot fi mai grave deoarece factorii amintiți pot conduce la scăderea calității interfeței polimer-element de armare, cu consecințe terminale asupra utilizării reperului respectiv.

Cercetările actuale sunt orientate către găsirea unor noi resurse pentru industria polimerilor (în special din materiale considerate fără mare valoare de utilizare – resturi vegetale, în primul rând) astfel încât această industrie să devină sustenabilă pe termen lung în absența surselor fosile (gaze și țiței). Una dintre cele mai cercetate substanțe organice este chitosanul, un polimer natural extras din țesutul cheratinos al unor crustacee sau insecte. Se lucrează, de asemenea, la obținerea unor polimeri din substanțe cunoscute ca: amidon, agar, aminoacizi care ar putea fi neutralizate prin mecanisme de tip metabolic. Acidul polilactic (PLA) este un polimer termoplastic obținut prin polimerizarea (în anumite condiții) acidului lactic provenit din fermentarea porumbului sau trestiei de zahăr.

Paradoxal, proprietățile extraordinare ale polimerilor determină, uneori, ineficiența utilizării lor pentru anumite aplicații. Una dintre aceste proprietăți remarcabile este faptul că toți polimerii sunt izolatori electrici având permitivități dielectrice de valori ridicate. Acesta este principalul motiv pentru care una dintre cele mai importante aplicații ale polimerilor este realizarea cămășilor izolatoare ale diverselor cabluri conductoare de toate dimensiunile. Adăugarea diversilor coloranți în polimer nu modifică proprietățile izolatoare ale acestora și există posibilitatea realizării conductorilor izolați colorați divers (de exemplu cablurile FTP) asigurând un confort sporit în utilizare.

Pentru ale aplicații, însă, această proprietate este o piedică deoarece pe suprafețele izolatoare se acumulează sarcină electrică statică și descărcările electrice (ce nu pot fi controlate) au efecte foarte grave (uneori devastatoare). Rezervoarele de combustibil pentru bărci sunt realizate și din materiale plastice, dar acestea sunt *legate la pământ* (de fapt, la apă), pentru a asigura descărcarea sarcinii electrice acumulate pe suprafață. În cazul unei aplicații mult mai scumpe – palele pentru rotoarele elicopterelor – au fost semnalate accidente cu consecințe foarte grave generate de descărcarea accidentală a sarcinii electrice de pe acestea și un nor (echivalentă cu un trăsnet care lovește pala) producând străpungerea materialului (compozit armat cu fibre de carbon) și având ca efect imediat ruperea legăturilor de la nivelul interfeței. Odată distruse aceste legături, integritatea mecanică a structurii este pierdută și, la eforturile la care este supusă, aceasta cedează.

Un polimer ieftin, cu conductivitate electrică ridicată, ar permite scurgerea sarcinii electrice în aerul înconjurător și ar reduce considerabil riscul producerii unui accident de tipul celui descris mai sus. Există numeroase studii care confirmă faptul că utilizarea unor structuri (ca agenți de modificare) contribuie la creșterea conductivității electrice a polimerilor (sau a unor polimeri), aceste structuri, de cele mai multe ori de dimensiuni nanometrice, sunt forme alotrope ale carbonului – nanotuburi, fulerene, grafene, nano-grafit etc. Nu totdeauna, însă, dispersarea acestor pulberi în matricea polimerică este una de succes deoarece odată aflate într-un mediu lichid (amestec de lichide sau topitură) aceste structuri nanometrice tind să se aglomereze și să formeze defecte ale rețelei polimerice, cu consecințe asupra proprietăților mecanice.

Sunt multe studii experimentale care atestă faptul că se pot obține dispersii uniforme până la concentrații de maximum 2% (fracție masică) ale acestor structuri în polimer (concentrația depinde și de natura polimerului și de condițiile de dispersie), dar o astfel de concentrație este suficient de mică pentru a nu determina o creștere semnificativă conductivității electrice a compozitului format. Mai mult, toate aceste compozite capătă o culoare neagră datorită prezenței structurilor menționate și, astfel, nu pot fi folosite în orice aplicații în care transparența sau semitransparența ar fi necesare.

O altă abordare a problemei creșterii conductivității electrice a polimerilor a fost aceea a dispersiei nano-structurilor metalice (argint, zinc, fier, aur, platină). Neajunsurile, în acest caz, sunt legate de costurile ridicate ale realizării nano-structurilor metalice (cu toate că metalurgia pulberilor este din ce în ce mai utilizată).

În fine, studiul ceramicelor semiconductoare a adus un alt suflu în cercetarea referitoare la conductivitatea electrică a polimerilor. Structurile ceramice cu dimensiuni nanometrice sunt extrem de stabile și au un comportament semiconductor pronunțat. Spre deosebire de agenții de modificare menționați mai sus acestea au avantajul (unele dintre ele) de a fi transparente și deci nu afectează transparența polimerului. Din nefericire și în acest caz obținerea dispersiilor uniforme este, încă, o provocare. În plus faptul că nanostructurile nu pot fi aliniate pe anumite direcții în polimer (direcții care să fie în concordanță cu structurile de cristalizare) conduc la reducerea transparenței.

O soluție în acest sens ar putea fi constituită de realizarea unui rețele foarte subțiri de ceramic peste care să se așeze un strat subțire de polimer. Soluția este folosită pentru unele modele de televizoare sau telefoane.

La Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT) al Universității *Dunărea de Jos* din Galați au fost realizate studii în ceea ce privește polimeri modificați cu nanostructuri ale carbonului (CNT, negru de fum) de către Adrian Cîrciumaru (teză de doctorat – *Contribuții la studiul proprietăților electrice și mecanice ale compozitelor armate cu țesături și matrice din epoxi aditivat*, Galați, 2009 – pentru CNT), Marina Bunea (Teză de doctorat – *Contribuții la studiul solicitărilor la impact ale compozitelor cu matrice epoxidică armate cu țesături*, Galați, 2015 – negru de fum). Un alt studiu, realizat de Iulia Păduraru-Graur a vizat doparea unei rășini epoxidice cu ioni alcalini astfel încât aceștia să contribuie la creșterea conductivității electrice a materialului obținut (Teză de doctorat – *Studiul proprietăților mecanice ale materialelor epoxidice aditivate cu substanțe ionice prin strategii de dispersie bazate pe utilizarea ultrasunetelor*, Galați, 2015). Mihaela-Claudia Gorovei (Teză de doctorat – *Cercetări privind nanostructurarea polimerilor prin metode electrochimice și efectul nanostructurării asupra proprietăților mecanice ale polimerilor*, Galați, 2021) a realizat o cercetare referitoare la obținerea unor nanostructuri ceramice prin dezvoltarea unor reacții chimice locale în volumul polimerului (aflat în fază lichidă).

Ca inginer electrotehnist domeniul materialelor conductoare îmi este, în mod evident, cunoscut, dar despre polimeri care să prezinte conductivitate electrică ridicată nu aveam niciun fel de cunoaștere. Acesta este motivul pentru care m-am simțit atras de această cercetare, chiar dacă pe parcurs a trebuit să învăț din ce în ce mai mult pentru a înțelege complexitatea mecanismelor de conducție (electrică) ale polimerilor. În mod cât se poate de clar am început cu un studiu bibliografic pentru care am beneficiat de accesul asigurat de Universitatea *Dunărea de Jos* la bazele de date internaționale. Am avut momente de slăbiciune, când mi se părea că nu voi avea timp suficient să acopăr măcar o parte din vastitatea domeniului, când aveam senzația că nu pot înțelege un anumit mecanism sau o anumită teorie. Am reușit să trec peste aceste momente și am descoperit că nici formarea materialelor nu este o joacă și trebuie respectate anumite rigori. Ca orice alt doctorand, îmi doream ca lucrurile să evolueze mai repede. Mi-am dat seama, făcând măsurători de conductivitate electrică prin diverse metode și în diverse condiții, că viteza de execuție nu este ceea ce definește munca de cercetare. Când am realizat testele mecanice mi s-a părut că zbor, în comparație cu testele electrice efectuate.

Cercetarea ale cărei rezultate vi le prezint aici a început cu presupunerea că prezența (în rețeaua polimerului) unor metale de tip d (metale tranzitionale, cum se mai numesc ele) ar putea avea o influență asupra conductivității electrice a materialelor polimerice modificate, datorită existenței unui număr mare de nivele energetice libere în acești atomi. Sigur că în cazul compușilor, aceste nivele energetice sunt cumva blocate de prezența oxigenului prin legături dativă (coordinative) în care oxigenul leagă perechi de electroni la nivelele energetice libere.

Pentru creșterea conductivității electrice metoda s-a dovedit eficientă. Din nefericire materialele obținute au fost atât de moi încât nu s-a putut pune problema testării lor mecanice. Aceasta s-a întâmplat datorită prezenței solventului utilizat pentru solvatarea sărurilor metalelor de tip d. Cantitățile utilizate de solvent au fost prea mari și cum solventul este un plastifiant cunoscut materialul final a fost departe de o rășină epoxidică modificată. Efectul prezenței solventului în rășina epoxidică nu mi-a fost necunoscut deoarece, tot la CCDCOMT, a fost realizată o cercetare în această direcție de către Georgel Mihaela (Teză de doctorat – *Studiul proprietăților sistemelor epoxidice modificate cu solvenți organici*, Galați, 2017).

Cea de-a doua abordare a fost similară celei urmate de Mihaela-Claudia Gorovei și a vizat eventuala creștere a conductivității electrice prin formarea unor nanostructuri în urma unor reacții chimice dezvoltate în volumul polimerului. Nu am folosit aceiași precursori și am folosit o altă strategie de realizare a materialelor. Rezultatele obținute sunt încurajatoare în ceea ce privește proprietățile electrice ale materialelor, dar sunt oarecum decepționante în ceea ce privește proprietățile mecanice ale acestora.

Capitolul 1

Polimeri electroconductivi – orientări actuale

Polimerii sunt utilizați pe scară largă în industrie și în viața noastră de zi cu zi, datorită funcționalității lor diverse, densității reduse, costurilor mici și stabilității chimice excelente [1]. S-au făcut progrese considerabile, în deceniul precedent, în dezvoltarea polimerilor de înaltă performanță, datorită structurii și caracterului ionic al legăturilor lor [2].

Materialele pe bază de polimeri sunt aplicate pe scară largă, în diverse aplicații științifice și de inginerie, cum ar fi producția industrială, știința și tehnologia agriculturii, petrochimie, tehnologie marină, industria auto, aeronautică și astronomică. În aplicațiile practice și industriale, materialele pe bază de polimeri sunt adesea supuse la diferite tipuri de factori de mediu, cum ar fi temperatura și presiunea ultra-înaltă și scăzută [3].

Polimerii conductivi s-au impus în cercetarea științifică interdisciplinară privind aspectele moderne ale sintezei organice, electrochimiei, catalizei, fizicii corpului solid și fizicii straturilor subțiri cu aplicații în câmpul tehnologiilor neconvenționale de vârf. Cercetarea aplicativă a vizat microelectronica, electrochimia, cataliza, stocarea energiei și a informațiilor, datorită proprietăților deosebite ale acestor materiale și funcțiilor pe care le pot realiza: transportul și stocarea de sarcini electrice, activarea proceselor electrochimice, permeabilitatea selectivă și transportul ionilor [4], [5].

Polimerii conductivi sunt polimeri organici cu conductivități electrice intrinseci ridicate. Aceștia au primit o atenție din ce în ce mai mare, odată cu contribuția fundamentală a lui Heeger, Mac Diarmid și Shirakawa, care au primit împreună premiul Nobel pentru chimie în anul 2000 [6], [7], [8], [9], [10].

Deși au fost investigați inițial ca înlocuitori pentru metale, gama lor de aplicații a extins rapid acoperirea mai multor domenii de cercetare (fig.1.1), cum ar fi electrocataliza, stocarea energiei [6], [11], sau aplicații mai des întâlnite, în domeniul senzorilor, tranzistorilor, dispozitivelor de stocare a datelor, celulelor fotovoltaice, materialelor conductoare transparente, dispozitivelor electrochimice, actuatorilor, protecției suprafețelor precum și înlocuitori pentru materialele carbonice [12], [13], [14].

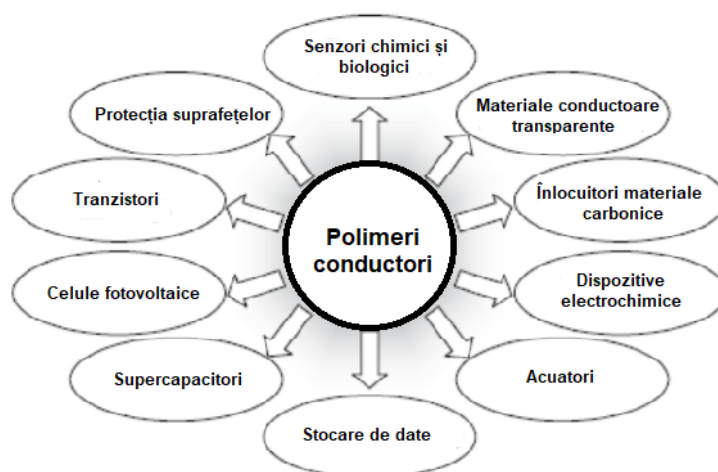


Fig.1.1. Domenii de utilizare a polimerilor conductivi [12].

Foarte multe studii în domeniul polimerilor conductivi sunt bazate, în principal, pe derivați de polipirol, politiofen, polianilină și poli(3,4-etilendioxitiofen), **Fig.1.2.**

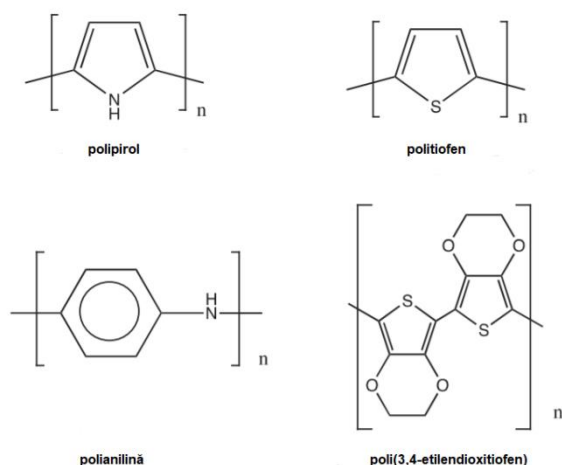


Fig.1.2. Cei mai întâlniți polimeri conductivi în formă nedopată [6].

Proprietățile electrice ale polimerilor sunt de obicei legate de permitivitatea dielectrică și conductivitatea electrică. Adăugarea diferitelor nanomateriale conductoare în matricele polimerice determină unele proprietăți electrice interesante polimerilor. Încorporarea nanofoilor de grafen poate oferi mai multe posibilități pentru transferul de electroni în nanocompozit, ceea ce face ca acesta să fie conductiv electric [15], [16].

Electropolimerizarea este o metodă relativ nouă și eficientă de fabricare a compozitelor grafen-polimer pentru aplicații conductoare. Această metodă este ușor de realizat, economisește timp și este ecologică. Produsele finite obținute prin această metodă sunt în general aplicate pentru detecție electrochimică și stocare de energie, cum ar fi supercondensatori și baterii. Cel mai comun compozit electropolimerizat este pe bază de polianilină (PANI) și grafen [17].

Datorită stabilității sale termice și chimice, procesului simplu de polimerizare, dopajului ușor prin protonare și costului scăzut, PANI a fost investigată intens ca polimer conductiv și prezintă proprietăți conductoare dar și izolatoare, în funcție de starea sa de oxidare și de speciile protonice utilizate în timpul procesului de dopaj [18], [19], [20], [21].

În sursa de informare [22], autorii prezintă caracterizarea materialului compozit format de oxidul de grafen redus (rGO) și PANI, utilizat ca material pentru electrozi pseudocondensatori. Tehnica utilizată pentru acoperirea corectă a rGO peste PANI este polimerizarea *in situ*. Acest aspect determină o foarte bună conductivitate a compozitului obținut și, prin urmare, poate fi utilizat ca electrod într-un supercondensator oferind o capacitate mare, de până la 600F/g.

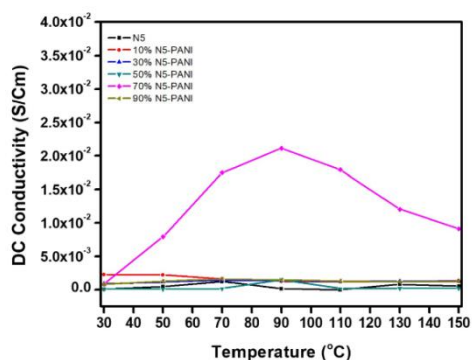


Fig.1.3. Conductivitatea electrică în funcție de temperatură pentru compozitul NiO-PANI [31].

Un alt polimer conductor foarte des folosit în cercetare, datorită conductivității ridicate și proprietăților mecanice excelente, este polipirolul (Ppy) [23], [24]. Este deja folosit ca

electrod pentru bateriile reîncărcabile, ca scut electromagnetic la echipamente electronice, în plăci de circuite imprimare și multe alte aplicații diversificate [25], [26], [27], [28], [29].

Un alt polimer care a atras foarte mult atenția în ultima vreme datorită conductivității sale promițătoare, care poate fi adaptată de la izolator, la semiconductor și apoi la gama de metale, prin dopaj, este politiofenul (PTh) [30], [31]. Datorită aspectului conductiv se poate folosi într-o gamă variată de aplicații, cum ar fi: baterii, geamuri inteligente, acoperiri antistatice și diverse tipuri de senzori. PTh cu un domeniu semiconductor de conductivitate electrică se găsește în aplicații ca diode emițătoare de lumină (LED), tranzistoare cu efect de câmp (FET) și celule fotovoltaice [32], [33], [34], [35], [36].

Din păcate, după formarea prin injecție s-a descoperit că procesul asigură un contact slab între CNT și matrice și o conductivitate electrică scăzută. Plecând de la acest fapt, în studiul [37], s-a încercat îmbunătățirea acestei caracteristici la compozitele din policarbonat (PC) modificat cu CNT și produse prin injecție, folosind ambele tipuri de CNT, și anume, nanotuburi de carbon cu un singur perete și cu pereți multipli (SWCNT și respectiv MWCNT). Cu toate acestea, rețelele CNT conductoare electric au fost readaptate prin recoacere (post-procesare) la temperaturi ridicate. De exemplu, conductivitatea SWCNT(1% - procente de masă)-PC a fost îmbunătățită de 10^{12} ori după recoacere. Aici, rețeaua electrică a compozitelor polimerice pe bază de SWCNT transformată după recoacere a fost investigată pentru prima dată în detaliu. Testarea Raman polarizată a demonstrat clar tranziția de la CNT-uri aliniate, neconectate înainte de recoacere la o rețea interconectată orientată aleatoriu după recoacere. Ca urmare, răspunsul compozitului la undele electromagnetice s-a schimbat de la absorbție la reflexie iar conductivitatea s-a îmbunătățit. O concentrație de 3% procente de masă SWCNT-PC, a prezentat cea mai mare conductivitate electrică și a furnizat, de asemenea, cea mai mare eficiență de ecranare a interferențelor electromagnetice (EMI), de 46.7÷51.1dB, oferind o direcție de aplicare extrem de interesantă – ecranarea electromagnetică, după cum se poate vedea și în fig.1.9, prezentată mai jos.

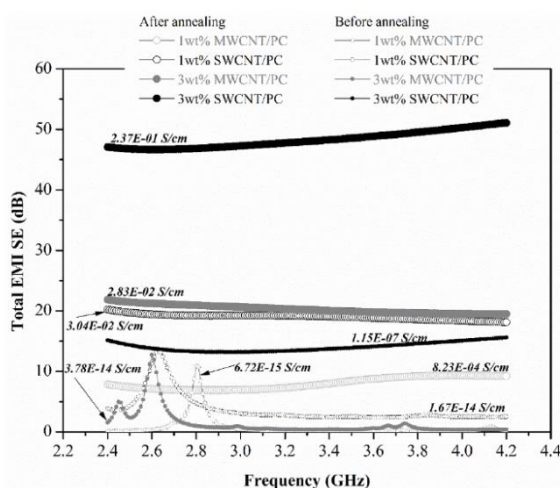


Fig.1.9. EMI total măsurat în banda de frecvență S și conductivitatea electrică la 1% și 3% fracții masice ale SWCNT-PC, înainte și după coacere [115].

Există un interes din ce în ce mai mare pentru compozitele polimerice conductoare (CPC), în special în mai multe domenii de aplicare, cum ar fi disiparea sarcinii statice [38], [39], actuatori [40], [41], ecranare pentru interferențe electromagnetice [42], [43] și așa mai departe, datorită costului redus, procesabilității ușoare și reglabile precum și a conductivității electrice ridicate [44], [45], [46]. Cu toate acestea, cea mai comună metodă de fabricare în industrie, amestecul în topitură, ar putea face CPC-urile să întâmpine praguri de percolare

ridicate, rezultând costuri și densități ridicate, proprietăți mecanice și de procesare slabe [47], [48]. Până acum, măsurile care au fost propuse pentru a scăpa de această dilemă s-au concentrat pe proiectarea structurală a CPC-urilor solide [49], [50], [51], [52], [53], [54]. Formarea unei structuri dublu percolate este una dintre cele mai eficiente modalități de a reduce pragul de percolare și de a îmbunătăți conductivitatea electrică a compozitelor [55].

Pe baza acestor relatări, în studiul [56], nanoparticulele Ag-Cu fabricate au fost folosite ca umplutură conductivă și rășina epoxidică ca polimer pentru a produce compozite epoxidice Ag-Cu. S-au adăugat umpluturi conductoare cu concentrații diferite (1%, 2%, 3%, 4%, 5% și 10% în procente de masă) în rășină epoxidică pentru a investiga proprietățile electrice ale compozitelor epoxidice pe bază de Ag-Cu. Modelul XRD al fazei fcc format din aliaj Ag-Cu cu indici Miller (0 0 2), (1 1 1) și (2 0 0).

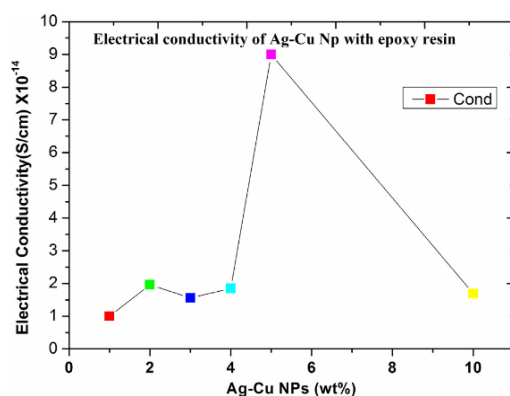


Fig.1.12. Conductivitatea electrică la diferite procente masice de Ag-Cu NP cu folie de rășină epoxidică [173].

Există o mare varietate de oxizi metalici la dimensiuni nano (NP), cum ar fi siliciu, aluminiu, cupru și oxizi de fier, care au fost utilizați pentru a îmbunătăți performanța epoxidului [57]. S-a mai recomandat aplicarea NP-urilor de argint ca umplutură pentru polimerul epoxidic datorită proprietăților lor ecologice, antibacteriene și anticorozive [58], [59]. În același timp, oxidul de magneziu (MgO) a fost folosit ca agent de modificare, deoarece a îmbunătățit conductivitatea termică a epoxidului [60], [61]. Oxidul de cupru (CuO) este un material prietenos cu mediul, deoarece este netoxic și antibacterian/antimicrobian atunci când este dopat cu Ag [62].

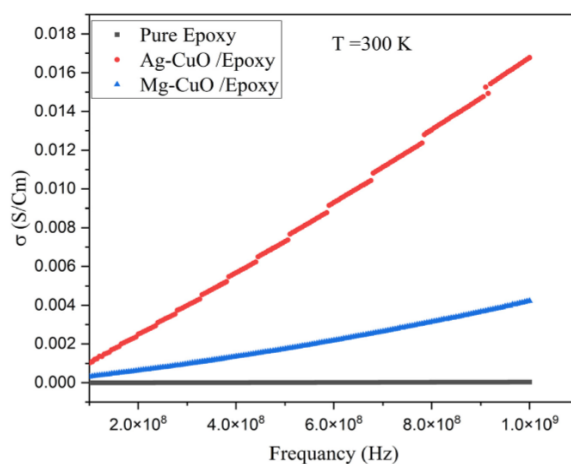


Fig.1.15. Conductivitatea electrică a epoxidului pur, (Ag-CuO)-Epoxid și (Mg-CuO)-Epoxid [189]

Capitolul 2

Obiectivele cercetării

Materialele compozite pe bază de polimeri sunt tot mai des utilizate în tot mai multe domenii, motiv pentru care obținerea unui material compozit polimeric reprezintă un proces ce trebuie să ia în calcul orice posibilitate, în vederea îndeplinirii obiectivelor propuse.

Scopul principal al acestui studiu a fost acela de a evidenția efectul modificării unei matrice polimerice (rășină epoxidică) cu compuși anorganici.

Introducerea compușilor anorganici în matricea polimerică conduce, în mod evident, la modificarea proprietăților polimerului, schimbările vizate de această cercetare fiind, proprietățile electrice și efectele asupra proprietăților mecanice ale materialelor obținute, astfel fiind necesară studierea mai multor proprietăți ale materialelor noi formate.

Pentru a putea avea un răspuns și o analiză completă am stabilit, în această studiu, o serie de teste și analize asupra materialelor noi formate, astfel:

- stabilirea condițiilor optime de solvatare pentru fiecare tip de substanță anorganică folosită;
- stabilirea strategiei de distribuire uniformă a soluției în rășina epoxidică;
- stabilirea modului de amestecare a amestecurilor de rășină epoxidică cu soluții ale substanțelor anorganice pentru a asigura eventuala interacțiune chimică locală;
- stabilirea manierei de turnare și a formei matriței pentru a asigura necesarul de epruvete impus de realizarea caracterizării materialelor formate;
- formarea materialelor martor [63], [64];
- formarea materialului epoxidic modificat cu solventul 1-Metil 2-Pirolidinonă;
- formarea compozitelor epoxidice modificate cu agenți anorganici;
- realizarea testelor de solubilitate;
- determinarea gradului de solubilitate al fiecărui agent anorganic în 1-metil 2-pirolidinonă și, respectiv, în N-N dimetilformamidă;
- obținerea soluțiilor agenților anorganici;
- stabilirea coeficienților stoichiometrici ai agenților anorganici;
- NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, MnCl_2 în 1-metil 2-pirolidinonă;
- BaCl_2 , CuCl_2 , $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în N-N dimetilformamidă;
- stabilirea volumelor de soluții ce trebuie adăugate rășinii epoxidice pentru a obține concentrațiile de substanțe anorganice proiectate;
- formarea materialelor cu soluție de agenți anorganici în N-N dimetilformamidă;
- formarea materialelor modificate prin aplicarea unui câmp electric;
- formarea materialelor modificate prin aplicarea unui câmp magnetic;
- consolidarea materialelor prin aplicarea unui tratament termic;
- extragerea epruvetelor necesare efectuării testelor mecanice;
- realizarea testelor mecanice;
- interpretarea rezultatelor testelor mecanice;
- realizarea testelor pentru determinarea conductivității electrice a materialelor în condiții de expunere electromagnetică la diferite lungimi de undă ale radiației (pentru materialele modificate cu soluție în 1-metil 2-pirolidinonă);
- interpretarea datelor experimentale conductivitate electrică în funcție de lungimea de undă;

- realizarea testelor pentru determinarea conductivității electrice a materialelor în condiții de expunere electromagnetică la diferite lungimi de undă ale radiației (pentru materialele modificate cu soluție în N-N dimetilformamidă);
- interpretarea datelor experimentale, conductivitatea electrică în funcție de lungimea de undă;
- analiza efectelor aplicării câmpului electric;
- analiza efectelor aplicării câmpului magnetic;
- realizarea testelor pentru determinarea conductivității electrice a materialelor în funcție de temperatură (pentru materialele modificate cu soluție în N-N dimetilformamidă);
- realizarea testelor DSC pentru determinarea căldurii specifice (la materialele modificate cu soluție 1-metil 2-pirolidinonă);
- analiza valorilor căldurii specifice;
- realizarea testelor DSC pentru determinarea căldurii specifice (la materialele modificate cu soluție N-N dimetilformamidă);
- analiza rezultatelor testelor efectuate pentru evaluarea căldurii specifice;
- diseminarea rezultatelor.

Capitolul 3.

Formarea materialelor

Pentru realizarea acestui studiu a fost utilizată rășina epoxidică de tip Epiphen RE 4020 – DE4020, produsă de R&G Gmb Waldenbuch, datorită coeficientului de contracție foarte mic la turnare. Obiectivul principal al acestui studiu a fost obținerea unui material polimeric cu conductivitate electrică ridicată, dar fără să afecteze în mod negativ proprietățile mecanice.

3.1. Substanțe folosite

3.1.1. Rășina epoxidică

În vederea realizării materialelor polimerice am folosit sistemul epoxidic Epiphen RE 4020, împreună cu întăritorul DE 40-20.

Vâscozitatea RE4020 la temperatura de 25°C este de 2.200mPa·s, iar densitatea, la aceeași temperatură, este 1.15g/cm³. Întăritorul DE 4020, are o vâscozitate la temperatura 25°C de 50mPa·s și densitatea, la aceeași temperatură, de 0.98g/cm³. Vâscozitatea amestecului realizat din volume bine precizate din cele două componente, variază relativ lent în timp permițând manevrarea lichidului pre-polimeric aproximativ 45 de minute [65].

3.1.2. Solventul 1 Metil 2 Pirolidinonă

Compusul N-metil-2-pirolidinonă (NMP) este un solvent polar heterociclic cu volatilitate scăzută, stabilitate termică, polaritate ridicată și proprietăți aprotice, necorozive. NMP este un solvent organic miscibil cu apa. Este un lichid higroscopic, incolor cu un miros ușor de amină și utilizat în multe domenii industriale, cum ar fi: industria petrochimică, în industria de fabricare a microelectronicelor, în industria materialelor plastice, dar și la fabricarea diferiților compuși, inclusiv cosmetice, pigmenți, insecticide, ierbicide și fungicide [66], [67].

3.1.3. Solventul N-N Dimetilformamidă

N-N dimetilformamida (DMF) este un solvent neutru din punct de vedere al proprietăților hidrofobe și hidrofile; aceste proprietăți aproape sunt supuse compensațiilor. Datorită absenței aproape complete a efectelor structurale în stare pură, cum ar fi lipsa legăturilor de hidrogen [68], DMF este un compus de interes deosebit ca solvent pentru un spectru larg de compuși organici și anorganici și poate fi folosit în industria chimică, industria farmaceutică, industria textilă, în domeniul pesticidelor și al pielăriei [69], [70].

3.1.4. Metavanadatul de amoniu

Metavanadatul de amoniu este un compus mixt și are formula chimică NH₄VO₃. Este un solid de culoare albă dar datorită impurităților de pentaoxid de vanadiu (V₂O₅), probele sale sunt foarte des întâlnite, de culoare galbenă. NH₄VO₃ este preparat prin adăugarea de săruri de amoniu la soluțiile de ioni vanadat care sunt formate prin dizolvarea pentaoxidului de vanadiu în soluții apoase de bază. Compusul se obține printr-o etapă de precipitare, care poate fi lentă, sub formă de solid incolor. Metavanadatul de amoniu este utilizat pentru prepararea reactivului *Mandelin*, un test calitativ pentru alcaloizi. [71], [72].

3.1.5. Molibdatul de amoniu

Molibdatul de amoniu este un compus anorganic și are formula chimică $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Ca și metavanadatul de amoniu, este un solid de culoare albă, care se prepară prin tratarea trioxidului de molibden (MoO_3) cu amoniac apos. La încălzirea acestor soluții, amoniacul se pierde, pentru a da naștere heptamolibdatului de amoniu $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ [73], [74].

3.1.6. Clorura de mangan

Clorura de mangan este o sare anorganică a manganului cu acidul clorhidric și are formula chimică MnCl_2 . Se compune din ioni Mn^{2+} și Cl^- într-un raport 1:2, pentru fiecare cation Mn^{2+} există de doi anioni Cl^- .

Clorura de mangan poate fi utilizată în laborator drept catalizator pentru clorarea compușilor organici, dar și în industrie ca materie primă pentru producerea de aditivi pentru benzină; material de sudură pentru metale neferoase; intermediar în fabricarea pigmentilor; și uscător de ulei de in; pentru tipărire și vopsire; în producerea diferitelor săruri de mangan, inclusiv metilciclopentadifenilmangan tricarbonil utilizat în calitate de colorant pentru cărămidă; și în producția de celule electrice uscate [75], [76].

3.1.7. Clorura de bariu

Clorura de bariu este un compus anorganic cu formula chimică BaCl_2 . La fel ca majoritatea celorlalte săruri are o culoare albă, este toxică și conferă unei flăcări o culoare galben – verde.

Deși are costuri mici, clorura de bariu e limitată ca aplicații în laborator și industrie datorită toxicității ridicate. Este utilizată de obicei în industrie, pentru purificarea soluției în instalații de clor caustic și la fabricarea sărurilor de tratament termic [77], [78].

3.1.8. Clorura de cupru

Clorura de cupru este un compus anorganic și reprezintă sarea de cupru a acidului clorhidric cu formula chimică CuCl_2 . Are un aspect de cristal verde-albăstrui, iar testată cu o flăcără se obține o culoare de albastru strălucitor. O soluție apoasă de clorură de cupru cu o concentrație scăzută, poate avea culoarea albastră, iar când concentrația clorurii de cupru este mai mare, culoarea poate fi verde. Acest compus se obține în principal prin sinteză și este greu de găsit în natură [79], [80].

3.1.9. Clorura de ytriu

Clorura de ytriu este un compus anorganic format din sare de ytriu și clor cu formula chimică YCl_3 . Are o structură solidă, este incoloră, foarte solubilă în apă și higroscopică.

Masa molară a clorurii de ytriu este de 303.36g/mol, solubilitatea în apă 2.170g/100ml (20°C) [81], [82].

3.2. Formarea materialelor cu elemente de tip d

În urma discuțiilor purtate cu coordonatorul de doctorat, am stabilit ca într-o primă etapă, bazat pe alte cercetări efectuate la Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide (CCDCOMT) [193], [195], să testăm posibilitatea creșterii conductivității electrice a rășinii epoxidice prin introducerea în rețeaua polimerului a unor ioni metalici ai elementelor de tip d. Întăritorul (DE 4020) este un amestec de amine alifatiche modificate astfel încât este de presupus că nu ar interacționa chimic cu săruri complexe de amoniu. De aceea am ales metavanadatul de amoniu și molibdatul de amoniu. În plus am presupus, că în soluție ar putea exista o reacție între ionul NH_4^+ și Cl^- care ar putea conduce la apariția în stare liberă a ionilor metavanadat, molibdat și mangan. Prezența oxigenului în acești din urmă ioni ar putea conduce la formarea unor compuși cuaternari de tip

$V_xMo_yMn_zO_t$, complex ceramic ce ar putea avea proprietăți semiconductoare bazat pe faptul că atomii metalelor menționate prezintă multe nivele energetice libere în stratul d.

Am stabilit cantități stoichiometrice ale substanțelor anorganice astfel încât să obținem un compus cuaternar de tipul $VMnMo_2O_x$.

3.2.1. Realizarea probelor – materiale tip A

Pentru această etapă de studiu am format cinci materiale, iar notația folosită pentru a ușura identificarea și cercetarea lor este **A**, materiale de tip A, astfel:

- probele de referință - A1;
- probele formate prin turnare directă – A2;
- probele formate prin turnare la 48 ore – A3;
- probele formate prin turnare la 96 ore – A4;
- probele formate prin turnare la 144 ore – A5.

Pentru realizarea probelor A2, A3, A4 și A5 am amestecat 12g din cele trei substanțe (metavanadat de amoniu, molibdat de amoniu și clorură de mangan) cu 120ml de solvent (N-metil-2-pirolidinonă) și 12g PMMA, calculul concentrațiilor făcându-se conform cercetării [193]. Amestecul format l-am lăsat pe agitator la o temperatură de 60°C cu 500rot/min timp de 7 zile apoi am extras 30ml de substanță pe care i-am amestecat cu 100ml de rășină epoxidică și 33.34ml întăritor pe care i-am turnat în matrițe, obținându-se în acest fel proba A2. Cantitatea de substanță rămasă, a fost amestecată timp de 48, 96 și respectiv 144 ore pe agitator, respectându-se aceleași cantități ca la proba A2 și obținându-se probele A3, A4 și respectiv A5. După obținerea tuturor probelor, acestea au fost tratate termic pentru finalizarea polimerizării matricei epoxidice și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și pentru a le putea identifica mai ușor le-am adăugat la notație indicele "t" (A1t, A2t, A3t, A4t și A5t), însă o parte au fost lăsate netratate termic pentru a putea face o analiză comparativă.



Fig.3.1. Probele obținute (de sus în jos) A1t, A2t, A3t, A4t, A5t în partea stângă, iar în partea dreaptă prima și a șaptea zi pe agitator a amestecului

3.3. Formarea materialelor cu cloruri metalice – materiale tip B

Compusul YBCO este un material ceramic recunoscut pentru superconductivitate electrică la valori mari ale temperaturii. Acesta este obținut, în general, prin procesare la cald după care este măcinat, purificat și sinterizat pentru a obține materiale testabile. Teoria superconductivității acestui compus ceramic este cunoscută drept teoria perechilor de electroni Cooper. Colega mea, dr. ing. Mihaela-Claudia Gorovei a încercat, în cercetarea efectuată în timpul studiilor doctorale (Mihaela-Claudia Gorovei, *op. cit.*), obținerea compusului din precursori anorganici (azotații celor trei metale) solvatați în NMP. În studiul meu formarea YBCO este intenționată din precursori cloruri (ale celor trei metale) solvatați în DMF (N,N dimetilformamidă). Ideea este aceeași – aceea de a asigura dezvoltarea unor

reacții chimice locale, în volumul rășinii epoxidice, care să conducă la formarea unor structuri YBCO de dimensiuni nanometrice.

3.3.1. Realizarea probelor

În cea de-a doua etapă de studiu am folosit două tipuri de matrițe, una de tip cilindric din polipropilenă cu lungimea de 220mm și diametru 8mm (descrisă deja la prezentarea formării materialelor de tip A), iar cea de-a doua, o matriță plană alcătuită din două foi de sticlă separate printr-o garnitură de cauciuc (pentru etanșeizare) cu grosimea de 5mm.

Pentru realizarea substanțelor, am amestecat 37.4g din cele trei substanțe alese (12.4g BaCl_2 , 16g CuCl_2 și 9g $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) împreună cu 623ml solvent N-N dimetilformamidă și le-am lăsat pe agitator la 600rot/min, 50°C timp de șaptezecișidouă de ore. În urma menținerii pe agitator s-au vaporizat 330ml solvent, iar substanța rămasă a fost mutată în trei vase de amestec, fiecare cu câte 100ml de substanță și 1325ml de rășină epoxidică (întâi am turnat rășina iar deasupra am adăugat soluția precursorilor în DMF), care au fost apoi puse pe trei agitatoare la 200rot/min cu 30°C, dar datorită faptului că amestecul nu s-a realizat, am mărit numărul de rotații și temperatura până la 1000rot/min cu 90°C. Notația folosită pentru a ușura identificarea și cercetarea în această etapă este **B**, materiale de tip B.

După omogenizarea amestecului, am extras pentru prima turnare din primul vas de amestec 375ml amestec și am adăugat 116.6ml de întăritor și am mixat timp de douăsprezece minute la 450-650rot/min, după care am turnat probele în matrițe cilindrice (necesare realizării testelor de conductivitate electrică) și în matrițe de tip plăci de sticlă (necesare realizării testelor mecanice), una din ele fiind simplă iar cealaltă cu folie magnetică lipită pe spate, notațiile folosite în acest caz fiind B11 respectiv B11m.

La cel de-al doilea vas de amestec am respectat pașii de mai sus, dar înainte de mixare, am realizat o electroliză a amestecului timp de 40 minute, cu electrozi din cupru aflați la o distanță de 4cm unul de altul. Parametrii la care am efectuat electroliza au fost: tensiunea $U=23.8\text{V}$, frecvența $f=25\text{kHz}$ și intensitatea $I=1.4\mu\text{A}$. Notațiile folosite B12 și B12m.

La cel de-al treilea vas de amestec am respectat pașii de la cel de-al doilea vas de amestec, singura diferență fiind electrozii folosiți, de această dată fiind de grafit. Notațiile folosite sunt B13 și B13m.

A doua turnare a avut loc la o lună distanță față de prima, am respectat aceleași date ca la prima turnare, singura diferență fiind durata electrolizei care a crescut la 60 minute, distanțele între electrozi au fost stabilite la 1cm și din parametri am modificat valoarea tensiunii la care s-a realizat electroliza $U=28\text{V}$. Notațiile folosite în această etapă au fost: B21, B21m, B22, B22m, B23, B23m.

Cea de-a treia turnare a avut loc la o lună distanță față de a doua, s-au respectat aceleași date ca la a doua turnare, singura diferență fiind durata electrolizei care a crescut la 90 minute și din parametri am modificat valoarea tensiunii la care s-a realizat electroliza $U=25\text{V}$. Notațiile folosite în această etapă au fost: B31, B31m, B32, B32m, B33, B33m.



Fig.3.2. Amestecul pentru formarea probelor cu cloruri metalice B, electroliză cu electrozi de grafit, matriță tip foi de sticlă și epruvetă (de la stânga la dreapta)

3.4. Formarea materialelor cu cloruri metalice – materiale de tip C

Analizând rezultatele obținute în cazul materialelor de tip B, în special comportamentul la turnare al amestecurilor pre-polimerice, dar și solubilitatea precursorilor în DMF, pentru materialele de tip C am mărit cantitățile de precursori astfel încât să crească probabilitatea dezvoltării reacțiilor chimice locale.

3.4.1. Realizarea probelor

Pentru prima turnare, am procedat astfel:

- am extras din vasul de amestec 25ml de substanță și am mixat cu 357ml de rășină epoxidică timp de 5 minute, apoi am adăugat 119ml de întăritor și am mixat timp de 10 minute, după care am turnat în două matrițe plane, una simplă și una cu folie magnetică și două matrițe cilindrice; materialele formate în această etapă sunt C11 și C11m;
- am preluat din vasul de amestec o cantitate dublă de soluție - 50ml de substanță și am mixat cu 339ml de rășină epoxidică timp de 5 minute, apoi am adăugat 113ml de întăritor și am mixat timp de 10 minute, după care am realizat turnarea în aceleași condiții ca cele descrise mai sus; materialele formate sunt notate C12 și C12m;
- pentru probele notate C13 și C13m am utilizat 75ml de soluție, 321ml de rășină epoxidică și 107ml de întăritor respectând aceleași condiții ca și în cazurile anterioare și formând aceleași tipuri de materiale pentru probe.

După alte șapte zile în care amestecul a fost lăsat pe agitator la o temperatură de 50°C și 1500rot/min, am făcut din nou electroliză timp de 90 de minute, cu electrozi de grafit (distanța între electrozi de 1cm), la un curent cu intensitatea $I=400\text{mA}$, după care, respectând toate condițiile descrise la materialele C1x am format materialele C31 și C31m; C32 și C32m; C33 și C33m. După turnare, pentru cantitatea de soluție rămasă în vas am făcut electroliză timp de 60 minute, cu electrozi de grafit (distanța între electrozi de 1cm), și $I=400\text{mA}$.

După alte șapte zile în care amestecul a fost lăsat pe agitator la o temperatură de 50°C și 1500rot/min, am făcut din nou electroliză timp de două ore, cu electrozi de grafit (distanța între electrozi de 1cm), la un curent de aproximativ $I=400\text{mA}$, după care, procedând exact ca în cazul C1x am format materialele C41 și C41m, respectiv C42 și C42m. Pierderea prin vaporizare a solventului nu a permis și obținerea ultimei perechi de materiale C43 și C43m deoarece volumul de soluție a fost insuficient. Odată formate, materialele au fost lăsate în matrițe pentru 14 zile (polimerizare naturală) după care au fost consolidate prin aplicarea unui tratament termic constând din menținerea timp de opt ore la o temperatură de 60°C, patru ore la 80°C, zece ore la 90°C și douăzecișipatru de ore la 111°C.



Fig.3.3. Amestecurile pentru formarea probelor cu cloruri metalice C în ziua 1, ziua 31, ziua 51 (de la stânga la dreapta)

Aplicarea câmpului electric alternativ (electroliză) a avut ca scop furnizarea unei energii suplimentare ionilor metalici (dar și anionii au fost afectați) în vederea instabilizării acestora cu scopul de a favoriza reacțiile chimice (presupunând că în evoluția lor spre echilibru aceștia ar putea realiza configurații chimice mai stabile).

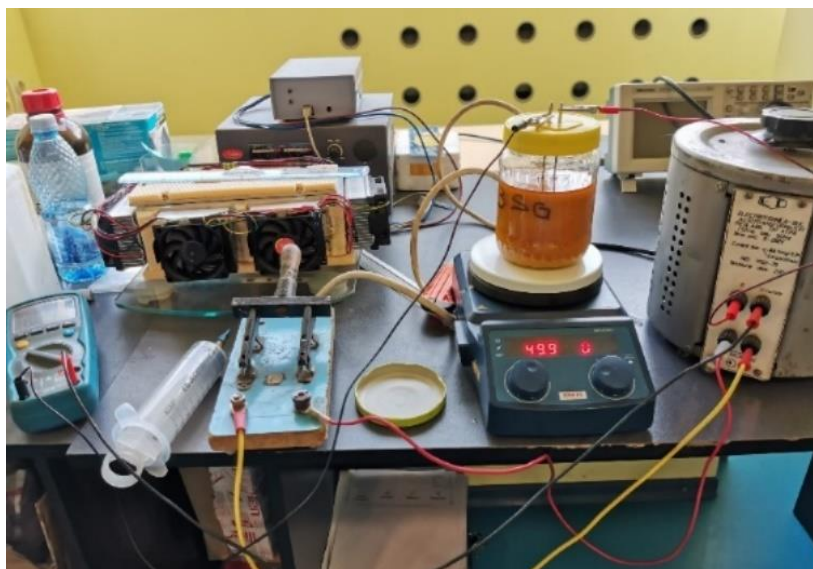


Fig.3.4. Aplicarea câmpului electric sinusoidal

În timpul aplicării câmpului electric alternativ am observat și bule de gaz în vecinătatea electrozilor semn că electroliza a funcționat. Dacă în timpul acestui proces la suprafața electrozilor au fost desprinși atomi (de cupru sau de carbon) aceștia se vor regăsi în amestecul final contribuind la creșterea conductivității electrice.

Am încercat să obținem concentrații crescătoare ale agenților anorganici în matricea epoxidică și, în mare măsură acest lucru este adevărat, însă trebuie să luăm în calcul și faptul că menținerea în stare de agitație permanentă și la o valoare a temperaturii destul de ridicată a favorizat vaporizarea solventului (DMF) și atunci pot exista diferențe mici de concentrație.

Capitolul 4.

Caracterizarea materialelor de tip A

4.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip A

În urma turnării s-au obținut mai multe probe pentru fiecare tip de material dintre care o parte au fost tratate termic și le-am notat A1t, A2t, A3t, A4t și A5t, iar restul au rămas netratate, cu notația A1, A2, A3, A4 și A5.

Pe durata polimerizării probele au fost menținute în poziție verticală astfel că a fost cât se poate de naturală luarea în considerare a conductivității electrice a materialelor la capetele și la mijlocul fiecărei epruvete testate (astfel putând eventual pune în evidență precipitarea agenților chimici utilizați).

Pentru fiecare dintre probe măsurătorile au vizat determinarea rezistenței electrice în trei regiuni – partea inferioară, mijloc și partea superioară (după poziția în care materialele au fost menținute în timpul polimerizării). Pentru fiecare dintre aceste regiuni au fost efectuate câte trei măsurători, rezistența finală fiind media celor trei rezistențe înregistrate. Aceste măsurători, după cum am precizat au fost realizate la întuneric și la fiecare lungime de undă a radiației electromagnetice pe care am avut-o la dispoziție (de la 405nm până la 1070nm).

Pentru fiecare probă (după cum am menționat) au fost stabilite trei zone țintă – aceste trei zone țintă sunt marcate cu *i* – inferior; *m* – mijloc; *s* – superior, în cele ce urmează.

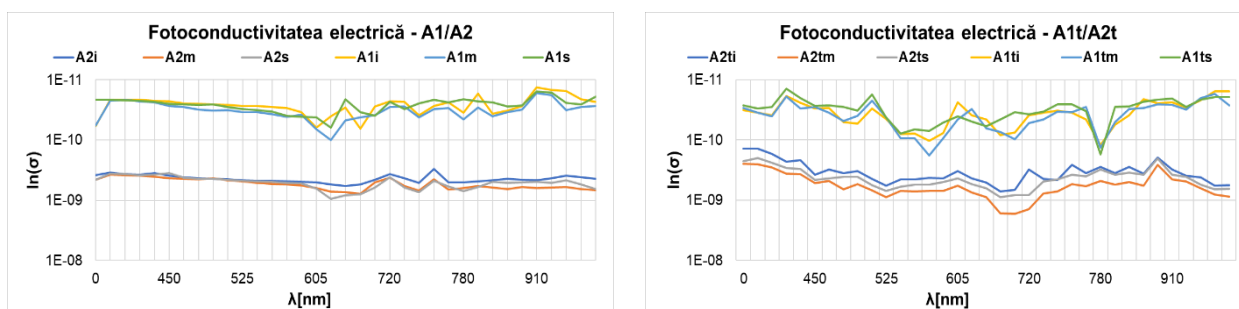


Fig.4.1. Fotoconductivitatea – comparație A1/A2

În fig.4.1. sunt redate curbele logaritmului conductivității electrice în funcție de lungimea de undă a radiației utilizate (0nm înseamnă întuneric). Efectul prezenței agenților anorganici în matricea epoxidică este imediat observabil și constă în creșterea valorii conductivității electrice cu un ordin de mărime (aproximativ) în cazul materialelor A2. În urma aplicării tratamentului de consolidare diferența nu mai este foarte mare ceea ce înseamnă că tratamentul de consolidare conduce la formarea unor legături chimice care blochează mecanismele de conducție.

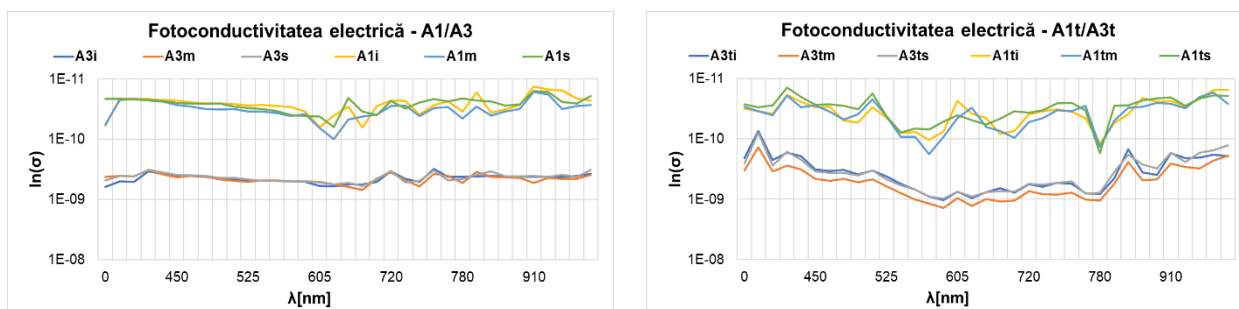


Fig.4.2. Fotoconductivitatea – comparație A1/A3

În fig.4.2. este realizată, grafic, analiza comparativă a fotoconductivității materialului A3 cu materialul de referință (rășina epoxidică) A1. După cum am precizat în capitolul dedicat formării materialelor, între momentul formării materialului A2 și momentul formării materialului A3 soluția în NMP a celor trei compuși anorganici a fost agitată în mod continuu (500rot/min, 60°C) timp de 48 de ore.

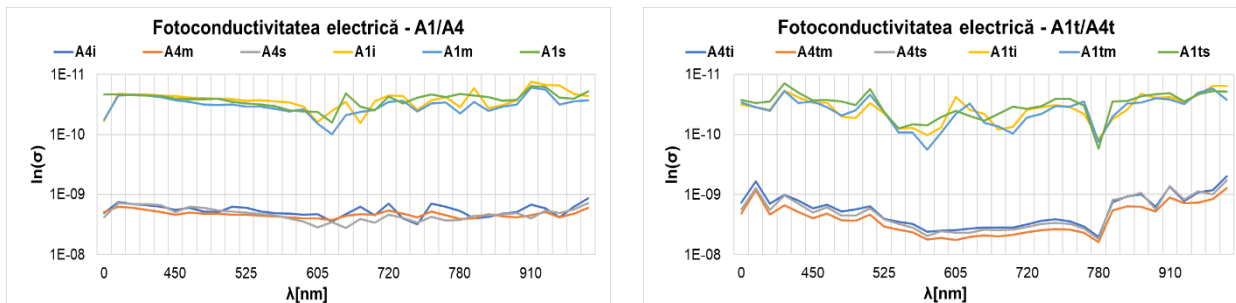


Fig.4.3. Fotoconductivitatea – comparație A1/A4

În ceea ce privește materialul A4 – cu o concentrație de agenți anorganici ceva mai mare decât A3 (datorită menținerii în condițiile de agitație menționate încă 48 de ore) rezultatele sunt prezentate în fig.4.3. Ca și în cazurile precedente fotoconductivitatea materialului neconsolidat este aproape constantă (micile variații, vizibile, pot fi puse pe seama unor erori de măsurare – de exemplu faptul că materialele fiind moi permit pătrunderea mai adâncă a dinților cleștilor de măsurare și, astfel, este posibilă o eroare de evaluare a ariei secțiunii transversale a probei).

În fig.4.4. este redată analiza comparativă a materialelor A5 și A5t cu referințele (A1 și A1t) și ceea ce este surprinzător este faptul că asistăm la cea mai mică valoare a creșterii fotoconductivității electrice în ciuda faptului că avem cea mai mare concentrație a agenților de modificare. Situația este valabilă atât pentru materialul consolidat cât și pentru cel neconsolidat. Mai mult, materialul consolidat are același tip de răspuns (același profil al curbei) ca și referința consolidată. În aceste condiții ar trebui să luăm în considerare faptul că un efect foarte important asupra fotoconductivității l-ar putea avea chiar solventul – NMP.

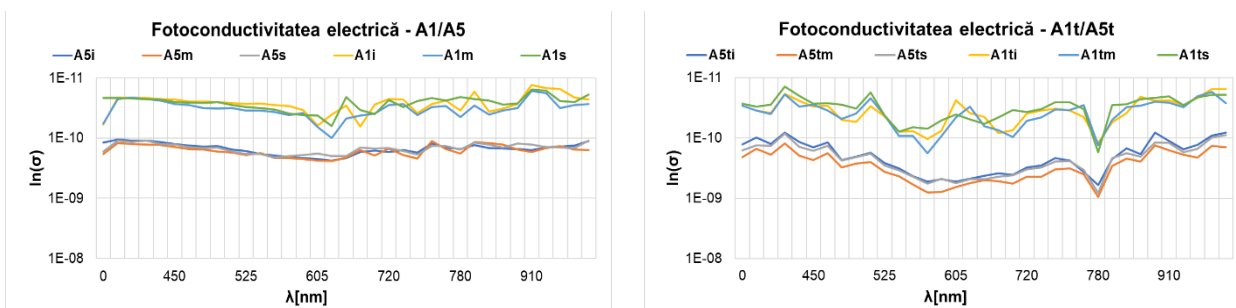


Fig.4.4. Fotoconductivitatea – comparație A1/A5

O consecință a utilizării NMP, care în industria chimică este folosit ca plastifiant, este aceea că probele obținute sunt foarte moi. Din păcate nu poate fi redusă cantitatea de NMP utilizată deoarece aceasta este stabilită prin solvatarea separată a celor trei agenți anorganici amestecul final realizându-se după completa solvatare a tuturor, prin amestecarea soluțiilor.

4.1.1 Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip A – concluzii

- se constată, pentru toate materialele modificate, creșteri ale valorilor fotoconductivității electrice, dar acestea nu pot fi corelate cu durata menținerii în condiții de agitație precizate a

soluției mixte în NMP a celor trei agenți anorganici, atâta timp cât cea mai mare creștere se înregistrează la materialele A4 și scade aproape de valoarea referinței la materialele A5;

- pentru toate probele neconsolidate termic variațiile fotoconductivității în funcție de lungimea de undă sunt foarte mici în timp ce, pentru probele consolidate termic aceste variații sunt semnificative, mă refer aici la distanțele dintre curbele corespunzătoare celor trei puncte de măsurare;

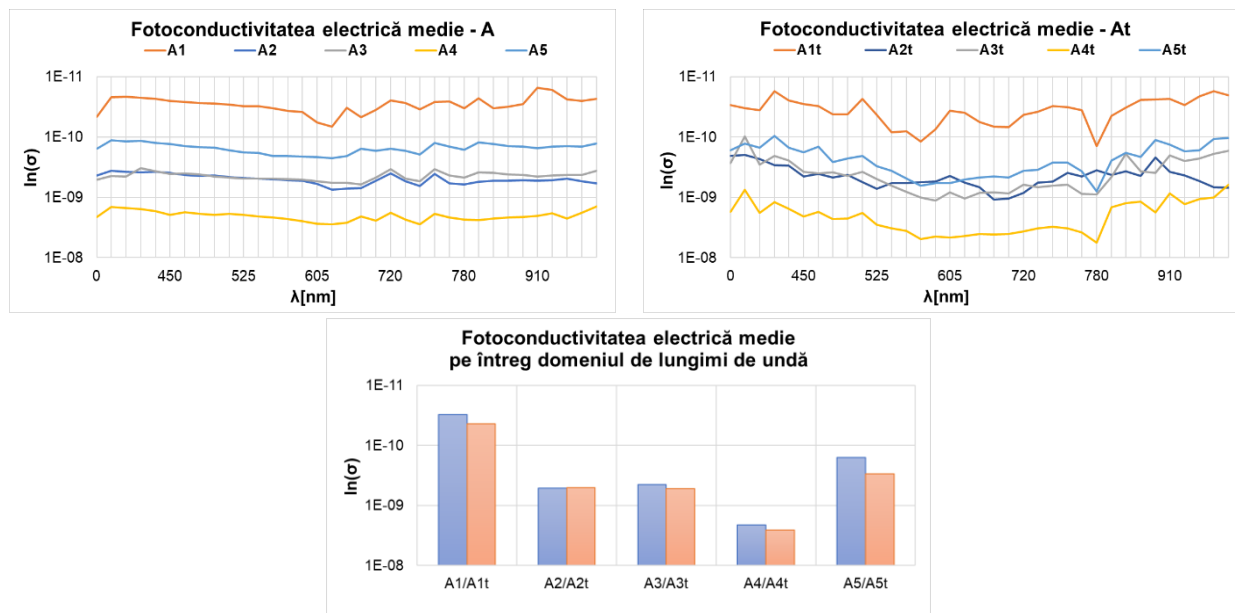


Fig.4.5. Fotoconductivitatea electrică medie

- se pot observa mecanisme concurente ale conductivității electrice – în unele cazuri – observabile fie prin creșterea valorii fotoconductivității, fie prin scăderea ei, în zone în care comportamentul referinței este cunoscut;
- anumite variații (de la un material la altul) ar putea fi explicate nu atât prin concentrația de agenți anorganici, cât prin reducerea prezenței NMP în matricea epoxidică;
- este de analizat faptul că materialul A4 prezintă cele mai mari valori ale fotoconductivității electrice – o ipoteză în acest sens (dar care trebuie verificată) este aceea că este posibilă stabilirea unui echilibru stoichiometric (absolut întâmplător) între agenții anorganici, solvent și cele două componente ale sistemului epoxidic;
- în acest caz este posibilă (din nou, ipoteză de investigat) realizarea unor structuri ceramice mixte cu proprietăți speciale, prin menținerea în condițiile de agitație precizate, la formarea materialului A5 acestea sunt fie distruse, fie afectate de reducerea cantității de NMP.

4.2. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip A

Analiza proprietăților termice și aici mă refer la determinarea valorii căldurii specifice a materialelor poate oferi anumite informații legate nu neapărat de comportamentul la încălzire al acestora, ci la modul în care acestea răspund structural la încălziri peste limitele tratamentului de consolidare.

Metoda de analiză utilizată pentru analiza termică a acestor probe a fost testată de colega mea domnișoara Mihaela-Claudia Gorovei (*Cercetări privind nanostructurarea polimerilor prin metode electrochimice și efectul nanostructurării asupra proprietăților mecanice ale polimerilor*, teză de doctorat, Galați, 2021) și este rezultatul testărilor succesive ale unor metode diverse elaborate la CCDCOMT. Programul de analiză este alcătuit din mai multe segmente (opt): menținerea probei la 25°C timp de trei minute (S1); răcirea probei de la

25°C la -45°C cu o viteză de 10°C/min (S2); menținerea probei, timp de trei minute, la -45°C (S3); încălzirea probei de la -45°C, la 185°C, cu o rată de 10°C/min (S4); menținerea probei, timp de trei minute la 185°C (S5); răcirea probei de la 185°C la -45°C, cu o rată de 10°C/min (S6); menținerea probei, timp de trei minute, la -45°C (S7); revenirea la temperatura de start, 25°C, cu o rată de 10°C/min.

Analizând curbele prezentate în fig.4.6., segmentul – S4 – de încălzire (prima linie), se poate observa o oarecare diferență între comportamentele materialelor. Reamintesc faptul că toate materialele au fost modificate cu aceeași cantitate de soluție a agenților anorganici în NMP. Materialul A3 prezintă (pe curbele de încălzire) cel mai diferit comportament în raport cu celelalte materiale analizate – materialul A1 este rășina epoxidică. Toate celelalte materiale au un comportament asemănător referinței (A1), pe segmentele de încălzire. Pe segmentele de răcire, deși A3 are un răspuns diferit, acesta este mult mai apropiat de celelalte materiale, inclusiv A1. Cum s-ar putea explica un asemenea comportament?

După cum se poate observa din fig.4.7., singurul material pentru care evaluările au condus la o valoare mai mare a căldurii specifice pe segmentul de răcire decât pe cel de încălzire, este materialul A3, în toate celelalte cazuri situația este inversă pe fiecare domeniu de valori ale temperaturii. Materialul A3 are un comportament ușor diferit și pe toate segmentele de răcire, așa după cum se poate observa în fig.4.6., cea de-a doua linie. Toate celelalte materiale au evoluții ale căldurii specifice apropiate de cele ale rășinii epoxidice. Nu este nimic surprinzător în aceasta, deoarece fracția masică a agentului de modificare (soluția agenților anorganici în NMP) este foarte mică și, cum din legea amestecurilor, căldura specifică a materialului modificat depinde de fracțiile masice ale matricei și agentului de modificare, este de așteptat o contribuție mică a căldurii specifice a agentului de modificare comparativ cu rășina epoxidică.

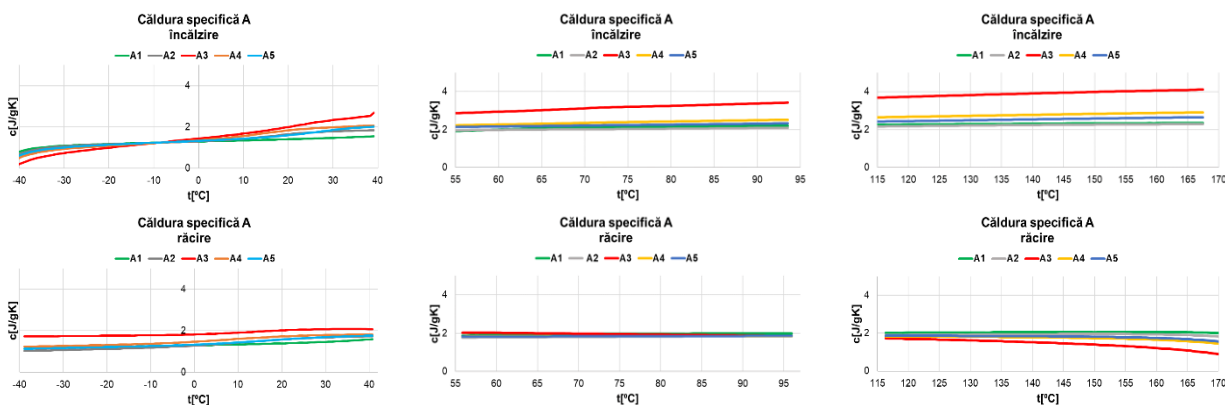


Fig.4.6. Căldura specifică pentru probele A, pe cele trei intervale alese

După cum deja am precizat, în fig.4.7. sunt redată valorile medii ale căldurilor specifice ale materialelor pe domeniile de valori ale temperaturii, în mod evident, atât pentru segmentele de încălzire, cât și pe cele de răcire. Din nou, materialul A3 este cel care iese în evidență prin valorile sensibil mai mari ale parametrului, comparativ cu celelalte materiale.

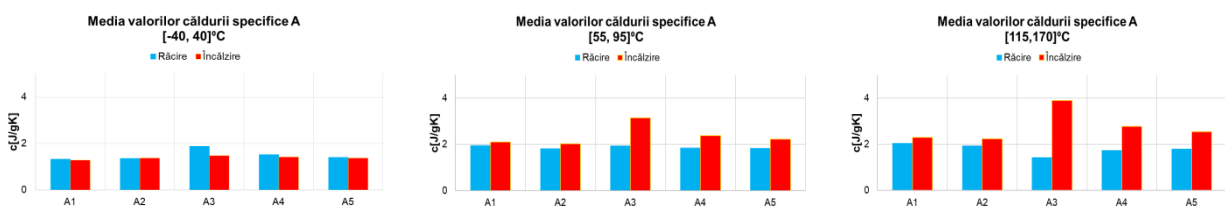


Fig.4.7. Media valorilor căldurilor specifice pentru probele A pe cele trei intervale alese

Realizarea testelor a presupus, după cum am arătat anterior, și determinarea pierderilor de masă în timpul testelor. Dat fiind faptul că, pentru fiecare material au fost testate câte trei probe, valorile pierderilor de masă sunt mediile pierderilor individuale și acestea sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Pierderile de masă ale materialelor de tip A în timpul analizei termice (DSC)

Material	A1	A2	A3	A4	A5
Δm [mg]	0.667	3.167	2.867	3.467	2.833

Rășina epoxidică este un material stabil și, în cazul A1, pierderea medie de masă are cea mai mică valoare. Pentru materialul A2, format imediat după realizarea soluției agenților anorganici în NMP, pierderea medie de masă este semnificativ mai mare (de aproximativ 4.75 ori mai mare) și poate fi pusă, cu ușurință, pe seama vaporizării NMP. Pierderea mare de masă a materialului A4 care, teoretic, are mai puțin NMP, este de natură să ridice anumite semne de întrebare, cu atât mai mult, cu cât A4 are cea mai mare conductivitate electrică dintre toate materialele analizate. Singura ipoteză, dar trebuie verificată, este legată de o eventuală stare metastabilă (obținută pur întâmplător). Astfel, materialul este stabil, în mod aparent, dar odată încălzit trece într-o stare de dezechilibru și evoluează spre o stare stabilă pierzând anumite componente (am presupus că este vorba despre NMP, dar este posibil, dacă starea metastabilă există într-adevăr, să fie vorba și despre agentul de întărire al rășinii epoxidice, de exemplu).

Date fiind pierderile de masă prezentate în fig.4.7. am realizat și o corecție a valorii medii a căldurii specifice pe domeniile de referință ale valorilor temperaturii și valorile corectate sunt prezentate în fig.4.8.

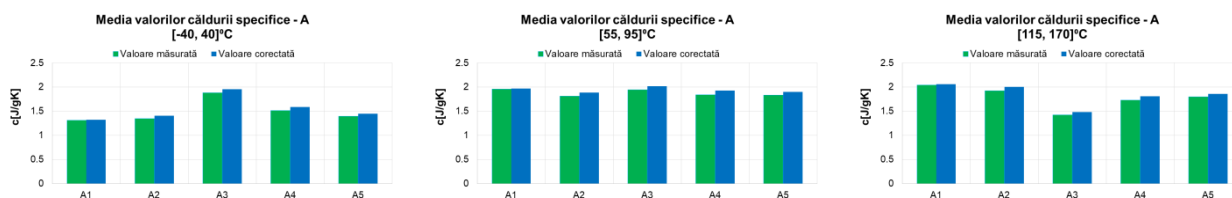


Fig.4.8. Media valorilor căldurilor specifice pentru probele A pe cele trei intervale alese

Materialul A2 are valori ale căldurii specifice apropiate de valorile căldurii specifice a rășinii epoxidice (pe toate cele trei domenii de valori ale temperaturii), cum A2 este format imediat după realizarea soluției de agenți anorganici, ne puteam face o imagine despre care este efectul prezenței soluției în matricea epoxidică – practic, nesemnificativ.

În fig.4.9. este prezentată evoluția căldurii specifice în funcție de temperatură pentru cele cinci materiale analizate.

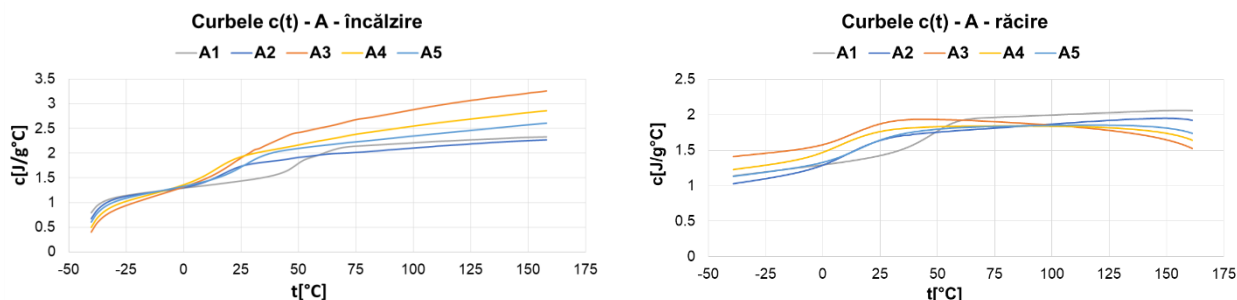


Fig.4.9. Dependența căldurii specifice de temperatură

Căldura specifică este o mărime fizică ce depinde puternic de temperatură (apa, de exemplu) iar salturile valorilor ei dau informații despre eventuale tranziții de fază. Ceea ce se poate observa, din graficele prezentate, este tranziția sticloasă a rășinii – umărul curbei în jurul valorii temperaturii de 70°C – pentru toate materialele modificate, acest umăr este deplasat spre valoarea de 25°C.

4.2.1. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip A – concluzii

- se observă mici variații ale valorilor căldurii specifice – cu siguranță datorate prezenței soluției de agenți anorganici din matricea epoxidică;
- se observă o migrare a temperaturii tranziției sticloase a rășinii epoxidice de la 70°C la 25°C în cazul rășinii epoxidice modificate.

4.3. Analiza termomecanică a materialelor de tip A

Proba, închisă într-un cuptor, este încălzită controlat de la 30°C la 170°C cu o rată de 10°C și apoi răcită natural de la 170°C la 30°C. O astfel de măsurare este de lungă durată datorită faptului că răcirea este naturală – încălzirea durează 14 minute, în timp ce răcirea poate dura 30 de minute (în funcție de condițiile din laborator).

Rezultatele obținute pentru valorile acestui parametru, prezentate în Fig.4.10., sunt obținute ca medie aritmetică a trei determinări (trei probe) pentru fiecare material.

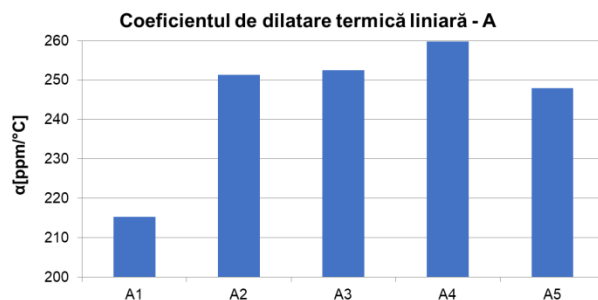


Fig.4.10. Coeficientul de dilatare termică liniară – materiale A

Unitatea de măsură utilizată este ppm/°C ceea ce, în Sistemul Internațional de Mărimi și Unități, se traduce prin $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$. Este evident faptul că valorile prezentate în fig.4.10. asigură o stabilitate dimensională termică foarte bună a rășinii epoxidice. Pentru materialele modificate cu soluție de agenți anorganici în NMP valorile coeficientului de dilatare termică liniară sunt mai mari. Ceea ce este cel mai interesant este faptul că materialul A4 prezintă cea mai mare valoare a coeficientului de dilatare termică liniară și, aparent, acest lucru are legătură cu cea mai mare valoare a conductivității electrice a acestui material.

4.3.1. Analiza termomecanică a materialelor de tip A – concluzii

- toate materialele modificate cu soluție în NMP a agenților anorganici au valori ale coeficientului de dilatare termică liniară mai mari decât valoarea rășinii epoxidice – normal dacă ținem cont că NMP este folosit ca plastifiant în industria polimerilor;
- materialele A2 și A3 au valori apropiate ale coeficientului de dilatare termică liniară; cele 48 de ore diferență între formările celor două materiale nu sunt suficiente pentru a produce modificări esențiale ale structurii polimerului (legăturilor chimice);
- cea mai scăzută valoare a coeficientului de dilatare termică liniară pentru materialele modificate, corespunde materialului A5 – cea mai mică valoare a concentrației NMP în rășina epoxidică (datorită vaporizării solventului);

4.4.1. Teste de tracțiune ale probelor de tip A

Rezultatele testelor de întindere sunt prezentate în fig.4.11. și am ales să prezint atât curbele tensiune/deformație pentru fiecare epruvetă testată (câte cinci pentru fiecare material), cât și detalii ale acestor curbe în zona micilor deformații (răspunsul elastic). Cum era de așteptat, prezența NMP în matricea epoxidică, a produs un efect de înmuiere a materialului și, practic, toate cele patru materiale modificate au răspunsuri mecanice aproape identice (ca profil).

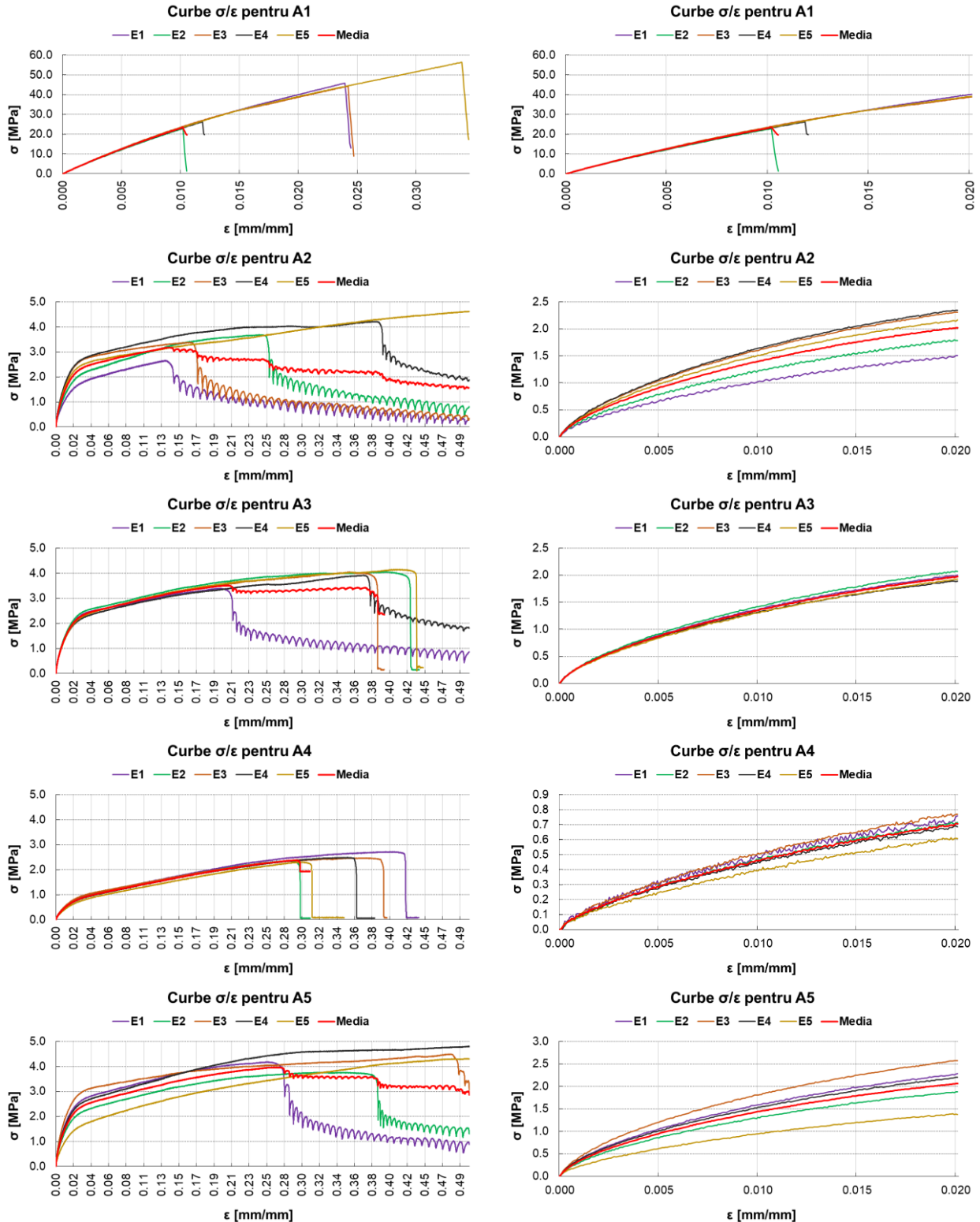


Fig.4.11. Curbele σ/ε – materiale A. În dreapta detaliu al curbelor globale în domeniul micilor deformații

Ceea ce este important de remarcat este faptul că rășina epoxidică (A1) are un răspuns liniar la întindere (tracțiune) până la rupere. Se poate observa, de asemenea că nu toate epruvetele se rup la aceeași deformație relativă (sau la aceeași tensiune) acest aspect este legat de neomogenitățile de formare ale materialelor – apariția unor defecte de tip intruziuni gazoase, sau faptului că, pe durata polimerizării, dat fiind faptul că reacțiile chimice sunt însoțite de degajare de căldură, poate avea loc o deformare a tubului de polipropilenă (datorită creșterii temperaturii) cu consecințe asupra formei epruvetei (abateri de la cilindricitate).

Dispersia curbelor individuale ar putea fi explicată, în cazul A2, prin aceea că agentul de modificare (soluția agenților anorganici în NMP) nu este încă stabil și constituenții acestuia interacționează cu substanțele din formularea rășinii epoxidice conducând la probe neomogene. Pe măsură ce amestecul modificator se maturează (A3 și A4) dispersia curbelor este mai mică, pentru ca, în cazul A5 să devină iarăși semnificativă (am precizat la analiza rezultatelor testelor anterioare că acesta ar putea fi un efect al unei cantități mai mici de NMP).

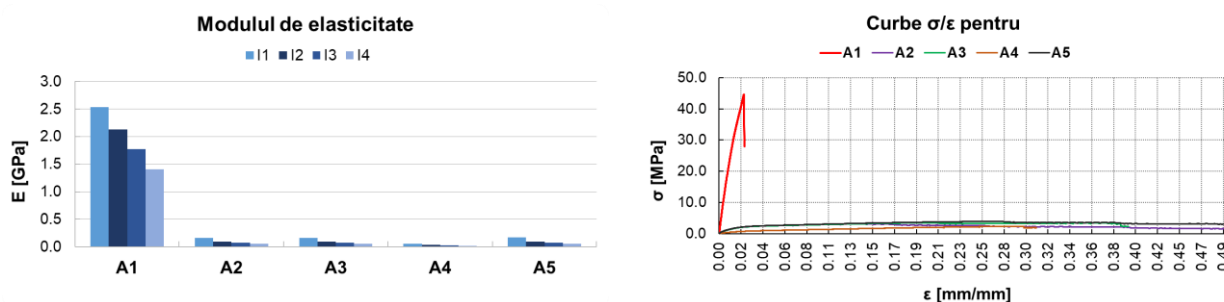


Fig.4.12. Modulele de elasticitate la întindere și comportamentele medii la întindere - A

Cel mai slab răspuns este cel al materialului A4, adică tocmai materialul care prezintă cea mai mare valoare a conductivității electrice și cea mai mare valoare a coeficientului de dilatare termică liniară. În ipoteza vaporizării solventului (pe durata menținerii soluției de agenți anorganici în NMP în condiții de agitație), cantitatea de NMP din A4 ar trebui să fie cuprinsă între cea din A3 și cea din A5. În acest sens, comportamentul mediu la întindere al lui A4 ar trebui să fie cuprins între comportamentul mediu al lui A3 și cel al lui A5, ceea ce, în mod evident, nu este adevărat. Pentru elucidarea acestei situații ar fi necesar un studiu separat al unor amestecuri de tip A3, A4, A5, cu accentul pe A4, modificând intervalele de timp dintre formările probelor.

În fig.4.12. sunt prezentate valorile modulelor de elasticitate la întindere ale materialelor – calculate pe patru intervale de variație ale deformației specifice (este vorba despre comportamentele medii – prezentate în reprezentarea grafică din dreapta): (0, 0.005), (0.005, 0.01), (0.01, 0.015) și (0.015, 0.02) notate, în această ordine, I1, I2, I3 și I4.

4.4.2. Teste de tracțiune ale probelor de tip A – concluzii

- toate materialele modificate au un comportament mecanic la întindere complet diferit de comportamentul rășinii epoxidice;
- pe măsura creșterii tensiunii, în cazul materialelor modificate, are loc angajarea unor porțiuni de material prinse în bacuri și, când acestea scapă din prindere, se produc salturi semnificative ale deformației specifice la variații foarte mici ale tensiunii și apare aspectul vălurit al unor curbe;

- acest aspect nu apare, în mod evident la toate curbele ci, probabil, numai la cele care nu au fost foarte bine strâse în bacuri (strângerea este manuală și este dificil de controlat nivelul acesteia);
- valorile modulelor de elasticitate ale materialelor modificate sunt mult mai mici decât valoarea modulului de elasticitate al rășinii epoxidice;
- materialul A4, cel cu cea mai mare valoare a conductivității electrice, prezintă cea mai mică valoare a modulului de elasticitate la întindere;
- contrar așteptărilor, analiza variației modulului de elasticitate pe intervale de deformații specifice, arată că și în cazul materialelor modificate valoarea parametrului scade.

4.4.3. Teste de încovoiere ale probelor de tip A

Acum știm că materialele de tip A (cu excepția lui A1) sunt materiale moi. Este de așteptat ca și răspunsurile la flexiune să fie mult inferioare răspunsului rășinii epoxidice. După cum aminteam testele au fost realizate pe epruvete cilindrice cu lungimea (generatoarea) 100mm plasate echilibrat pe suporturi cilindrice cu diametrul de 8mm distanțați la 70mm cu poansonul acționând la mijlocul epruvetei și având profil circular cu diametrul de 8mm.

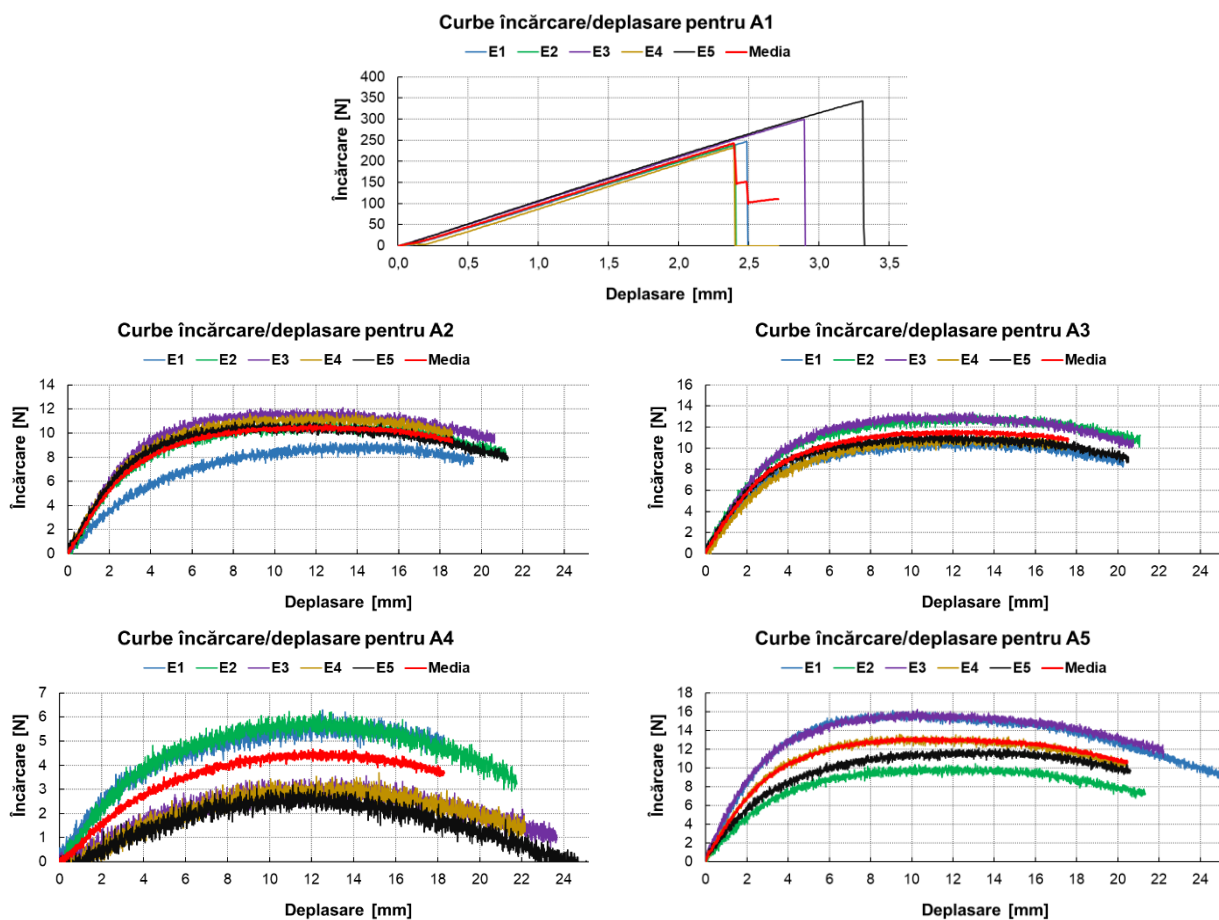


Fig.4.13. Curbele încărcare/deplasare, teste de încovoiere în trei puncte - A

Aceste precizări sunt necesare deoarece, materialele fiind moi, pe măsură ce încărcarea crește epruvetele se reazăză pe suporturi. Astfel, așa cum se poate observa în fig.4.13. aspectul curbelor (cu excepția curbelor corespunzătoare rășinii epoxidice – A1) este, din nou tremurat.

Se poate observa, cu ușurință, faptul că A4 este materialul cel mai moale (deformarea epruvetelor are loc la încărcări foarte mici). Se poate observa un răspuns elastic al materialelor modificate (un pasaj liniar al curbei încărcare/deplasare), chiar dacă acesta nu are o lungime foarte mare – analiza lungimii acestui palier pe curba medie este mai facilă, așa după cum se poate observa în reprezentările grafice de mai sus. Trebuie să menționăm și faptul că pentru materialele A2-A5 epruvetele nu s-au rupt și testele au fost oprite, în general, când deplasarea poansonului a depășit 22mm.

Aminteam, anterior, că această constantă – k – este proporțională cu modulul de elasticitate al materialului coeficientul de proporționalitate fiind dependent de dimensiunile geometrice ale probei. În concluzie, evaluarea constantei k , din reprezentările grafice, este echivalentă cu determinarea modulului de elasticitate.

Tabelul 2. Coordonatele punctelor de capăt și valorile constantei k

A1		A2		A3		A4		A5	
(x^* , F^*)	k [kN/m]	(x , F)	k [kN/m]	(x , F)	k [kN/m]	(x , F)	k [kN/m]	(x , F)	k [kN/m]
(2,8, 248)	88.57	(2, 5)	2.5	(2, 6)	3.0	(2, 1.5)	0.75	(2, 6.5)	3.25

* x [mm]; F [N]

Este cât se poate de evident că valorile constantei elastice a materialelor modificate sunt mult mai mici decât valoarea constantei elastice a rășinii epoxidice.

4.4.4. Teste de încovoiere ale probelor de tip A – concluzii

- toate materialele testate la încovoiere în trei puncte prezintă valori mult mai mici ale modulului de elasticitate, comparativ cu valoarea modulului de elasticitate al rășinii epoxidice;
- materialul A4 este, ca și în cazul testelor de tracțiune, cel mai moale material și, cu excepția sa, se poate observa o ușoară creștere a valorii modulului de elasticitate cu creșterea duratei de menținere a agitației amestecului polimerizabil (adică, reducerea cantității de NMP prin vaporizare);
- invariabilitatea condițiilor din laborator nu poate fi garantată așa încât, este posibil, ca materialul A4 să fie diferit de celelalte, totuși, faptul că materialul A5 respectă regula și, aceasta, contrazice ipoteza unui accident provocat de condițiile din laborator.

4.5. Caracterizarea probelor de tip A – concluzii

- materialele modificate cu soluția agenților anorganici (metavanadat de amoniu, molidat de amoniu și clorură de mangan în NMP) au fotoconductivități electrice ușor mai mari decât fotoconductivitatea rășinii epoxidice;
- evaluarea fotoconductivității în trei puncte diferite ale epruvetei testate (s , m , i) nu a relevat efecte datorate precipitării agenților anorganici;
- în cazul materialelor consolidate, fotoconductivitatea electrică este mai mare decât în cazul materialelor omoloage neconsolidate;
- cea mai mare creștere a fotoconductivității corespunde materialului A4, format după 96 de ore de la realizarea amestecului polimerizabil;
- în ceea ce privește căldura specifică a materialelor analizate, în general se poate spune că nu există diferențe foarte mari în comparație cu căldura specifică a rășinii epoxidice și nici curbele de variație ale acestui parametru cu temperatura nu sunt foarte diferite;
- pierderile de masă înregistrate pe parcursul analizei DSC, calculate ca media valorilor pierderilor de masă ale celor trei epruvete analizate din fiecare material, sunt proporționale cu conținutul de NMP, cu excepția materialului A4 și, evident, cu excepția rășinii epoxidice;

- pierderile de masă constau, pe lângă vaporizarea substanțelor volatile (inclusiv apă atmosferică) de pe suprafețele probelor și din vaporizarea NMP, în cazul probelor de rășină epoxidică modificată cu soluția agenților anorganici în NMP;
- materialul cu cel mai diferit comportament termic, în comparație cu rășina epoxidică, este materialul A3;
- materialul cu cea mai mare valoare a coeficientului de dilatare termică liniară este A4, care prezintă cea mai mare valoare a conductivității electrice.

Capitolul 5.

Caracterizarea materialelor de tip B

Așa după cum a fost precizat, materialele de tip A, au reprezentat o modalitate de testare a unei ipoteze – aceea a eventualei creșteri a conductivității electrice a rășinii epoxidice datorită prezenței unor elemente de tip d în matricea epoxidică. În același timp, formarea și caracterizarea materialelor de tip A, a însemnat, pentru mine, o pregătire absolut necesară pentru dezvoltarea temei de cercetare, atât din punct de vedere practic, cât și din punct de vedere teoretic. În plus, testele efectuate pentru caracterizarea materialelor de tip A, mi-au oferit posibilitatea de a mă acomoda cu echipamentele utilizate și cu maniera de prelucrare și interpretare a datelor experimentale.

Pentru materialele de tip B, am reluat, în urma discuțiilor cu conducătorul de doctorat și cu membri comisiei de îndrumare, o temă cercetată, propusă de Mihaela-Claudia Gorovei (*op. cit.*), privind posibilitatea obținerii unor nanostructuri prin dezvoltarea unor reacții chimice locale în volumul rășinii epoxidice. Mihaela Gorovei a folosit, în acest scop, soluțiile în NMP, stabilizate cu PVP, ale azotaților de yttriu, cupru și bariu.

Pentru această cercetare, testând solubilitatea clorurilor metalice, am constatat că N,N-dimetilformamida este un solvent eficient și o soluție complexă ar putea fi utilizată pentru modificarea unei rășini epoxidice. În capitolul 3, au fost prezentate cantitățile de substanțe utilizate și a fost descrisă metoda de lucru folosită pentru obținerea materialelor.

Pentru probele B1x – formarea amestecului polimerizabil a fost realizată imediat după omogenizarea amestecului de rășină și soluție a agenților anorganici în DMF prin adăugarea cantităților necesare de întăritor al sistemului epoxidic. Volumele exacte au fost prezentate, deja, în capitolul trei. Astfel, B1 reprezintă materialele formate în acest mod. Variabila x (cu valorile 1, 2 sau 3) este un indicator al condițiilor speciale aplicate înainte de realizarea amestecului polimerizabil – 1 fără condiții speciale, 2 – aplicarea unui câmp electric sinusoidal, în volumul amestecului de rășină și soluție a precursorilor anorganici în DMF, prin intermediul a doi electrozi de cupru, 3 – aplicarea unui câmp electric sinusoidal, în volumul amestecului de rășină și soluție a precursorilor anorganici în DMF, prin intermediul a doi electrozi de carbon. Pentru materialele B12 și B13 câmpul alternativ sinusoidal a fost generat de o sursă cu tensiunea și frecvența menționate în capitolul 3, iar curentul prin amestec a avut intensitatea precizată, de asemenea, în capitolul 3.

După aplicarea câmpului electric sinusoidal, în fiecare caz, în amestec a fost adăugată cantitatea necesară de întăritor al sistemului epoxidic și a fost respectată procedura descrisă la formarea materialului B1.1.

Materialele B.2.x și B.3.x au fost formate după 31 și, respectiv, 61 de zile de păstrare a amestecurilor de rășină și soluție a agenților anorganici în DMF (în condițiile descrise în capitolul 3), dar respectând aceleași etape ca și în cazul materialelor B1x.

5.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip B

În cazul acestor materiale, deoarece compusul YBCO este un supraconductor, au fost realizate și analize ale dependenței de temperatură a conductivității electrice a materialelor analizate. Măsurătorile au fost făcute la întuneric – probele închise într-o incintă, cu electrozii poziționați pentru măsurare – și la temperaturi care corespund valorilor casnice: - 19°C – temperatura în congelatorul de uz casnic; 3°C – temperatura obișnuită în frigiderul de uz casnic; 21°C – temperatura ambientală într-o locuință.

În fig.5.1. sunt redată conductivitățile electrice ale materialelor de tip B în funcție de temperatură. Determinările au fost realizate, după cum am precizat anterior, la temperaturile de -19°C, 3°C și, respectiv, 21°C. În condițiile în care, în interiorul congelatorului sau frigiderului nu

se poate controla umiditatea relativă, este foarte posibilă existența unui strat de condens pe suprafețele probelor testate. Măsurătorile au fost făcute după ce probele au fost curățate cu izopropanol și păstrate timp de 24 de ore în condițiile în care au fost realizate determinările electrice. În plus, măsurătorile au fost realizate cu un TerraOhmMetru, cu protecție la scurtcircuit (valorile tensiunii aplicate fiind de 5kV) și, la niciuna dintre măsurători, nu am avut incidente de descărcare electrică necontrolată.

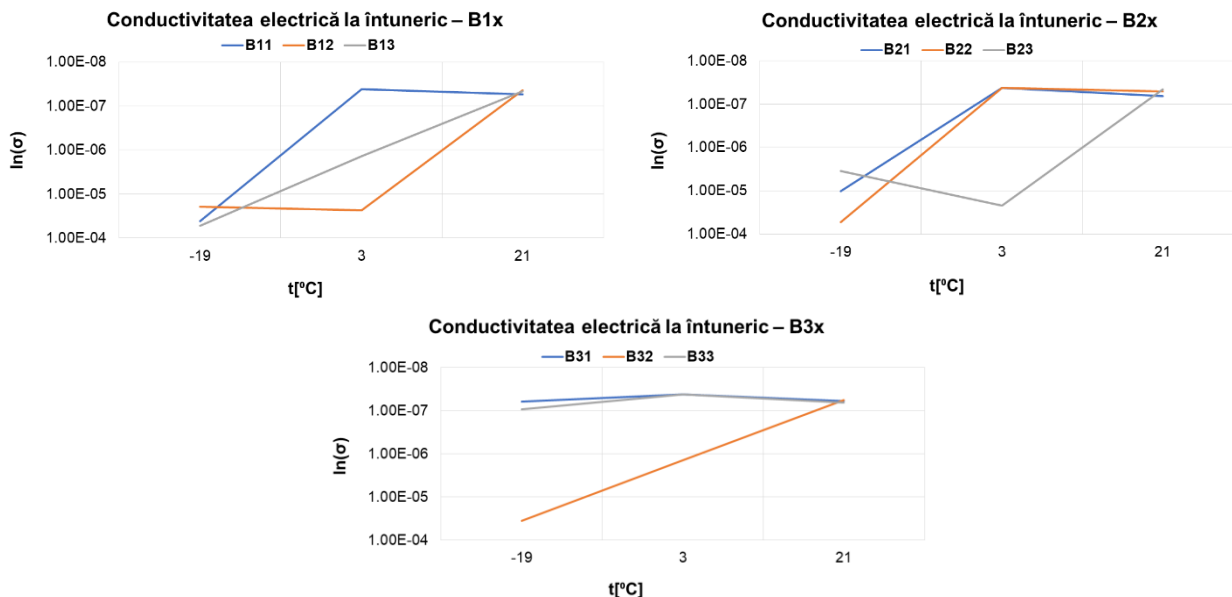


Fig.5.1. Conductivitatea electrică în funcție de temperatură - B

În cazul materialelor formate după 61 de zile se poate constata comportamentul identic al materialelor B31 și B33 – conductivitate electrică independentă de temperatură și comportamentul diferit al materialului B23 – instabilizat prin aplicarea câmpului electric alternativ sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru. O explicație suficient de puternică (menționată și de Mihaela Gorovei, *op. cit.*) este aceea a realizării unor structuri complexe, stabile, în timpul mixării în condiții controlate pe durate lungi de timp a soluției agenților anorganici. Faptul că numai materialul B32 are comportament diferit s-ar datora, în acest caz, numai prezenței cuprului în structurile complexe menționate.

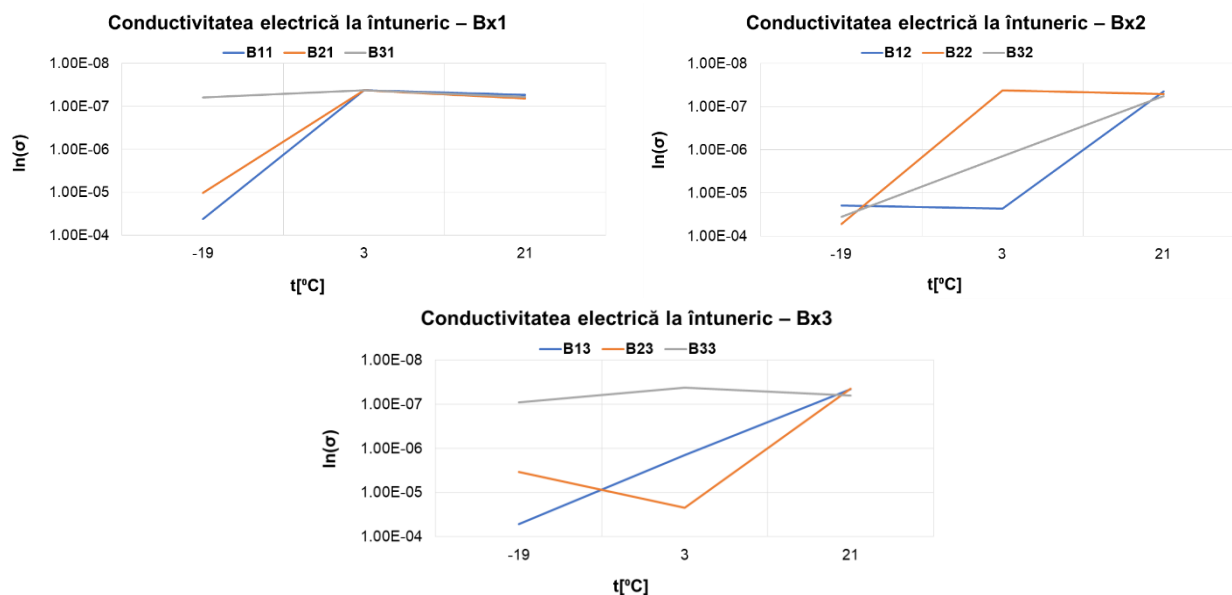


Fig.5.2. Conductivitățile electrice pentru probele B – funcție de condițiile pre-turnare

În fig.5.2. sunt prezentate dependențele de temperatură ale conductivităților electrice ale materialelor de tip B, în funcție de condițiile aplicate (sau nu – Bx1) amestecului de rășină epoxidică și soluție a agenților anorganici în DMF. Se poate observa că materialul B31 (realizat direct, fără condiții speciale, dar după o maturare de 61 de zile a amestecului de rășină epoxidică și soluție în DMF a agenților anorganici) nu prezintă dependență a conductivității electrice de temperatură, dar comparativ cu rășina epoxidică, are o conductivitate electrică cu patru ordine de mărime mai mare. Celelalte două materiale par a avea același comportament, deși materialul B21 are o conductivitate electrică de două ori mai mică decât cea a materialului B11.

În fig.5.3. sunt redate (ca și în cazul dependenței conductivității electrice de temperatură) fotoconducțiile materialelor B în funcție de durata menținerii amestecului de rășină epoxidică și soluție în DMF a agenților anorganici în condiții controlate de mixare – B1 turnare imediată, B2 – turnare după 30 de zile, B3 – turnare după 61 de zile.

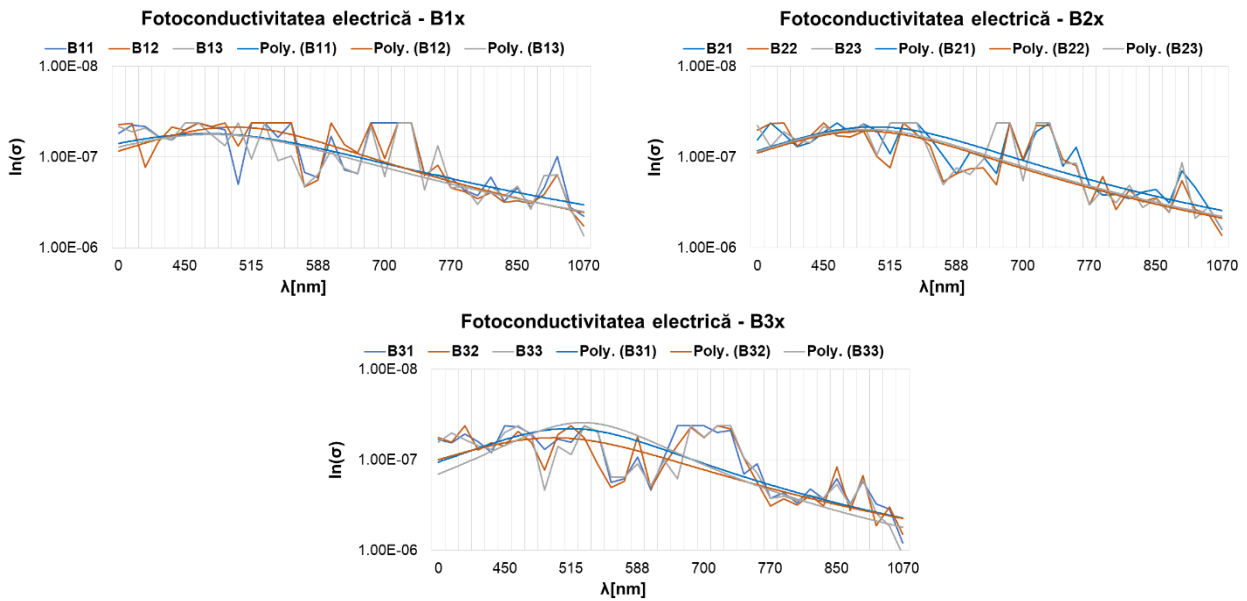


Fig.5.3. Fotoconducitivitatea electrică a materialelor B – funcție de durata pregătirii

Ca și în cazul analizei dependenței conductivității electrice de temperatură, în fig.5.4. este prezentată fotoconducitivitatea materialelor în funcție de aplicarea (sau nu) câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru (Bx2), sau electrozilor de carbon (Bx3).

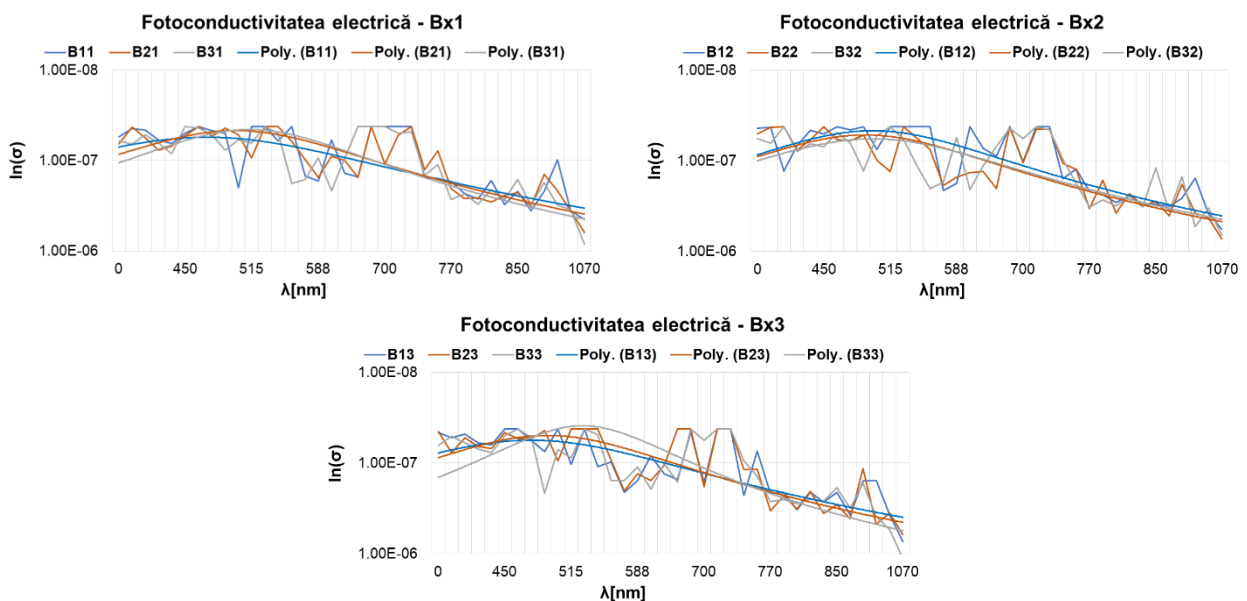


Fig.5.4. Fotoconducitivitatea electrică în funcție de condițiile pre-turnare

Din analiza datelor rezultă că, atunci când nu se aplică niciun câmp electric sinusoidal, materialele se comportă aproape identic. Există totuși o mică diferență între B11 (turnat imediat) și B12, respectiv, B13. Fotoconductivitatea în domeniul vizibil al radiației electromagnetice pare a fi dependentă de durata pregătirii materialelor înainte de turnare. În cazul materialelor formate după aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru, valorile mai mari ale conductivității în domeniul vizibil coincid pentru materialele cu durată mare de pregătire, în timp ce, fotoconductivitatea materialului turnat imediat este mai mică decât a materialului omolog pentru care nu s-a aplicat câmpul electric.

Este, de asemenea, de observat faptul că fotoconductivitățile medii ale materialelor B11 și B21 (fără câmp electric, dar formate unul imediat și celălalt după 31 de zile) nu sunt foarte diferite. În cazul materialelor formate după 31 de zile, efectul aplicării câmpului electric prin intermediul electrozilor de cupru este cel mai mare. În cazul materialelor cărora li se aplică câmpul electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de carbon, efectul depinde de durata pregătirii.

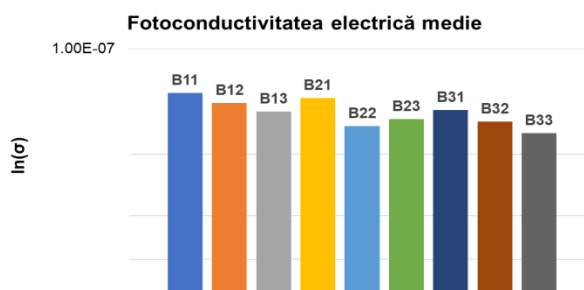


Fig.5.5. Fotoconductivitatea electrică medie

5.1.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip B – concluzii

- analiza variației conductivității electrice a materialelor B indică o creștere cu patru până la șase ordine de mărime ale acestui parametru, comparativ cu rășina epoxidică;
- în cazul analizei variației conductivității cu temperatura două materiale (B13 și B32) indică o creștere a conductivității cu temperatura, ceea ce înseamnă un comportament de tip metalic;
- aplicarea câmpului electric sinusoidal, înainte de turnarea amestecurilor polimerizabile în matrice, produce efecte asupra fotoconductivității materialelor analizate, atât atunci când este aplicat prin intermediul electrozilor de cupru, cât și atunci când este aplicat prin intermediul electrozilor de carbon (grafit);
- cel mai mic efect al aplicării câmpului sinusoidal apare în cazul materialelor formate după aplicarea câmpului prin intermediul electrozilor de cupru și indiferent de durata pregătirii;
- pentru materialele cu cea mai mare durată de pregătire, B31 (format direct) și B33 (format după aplicarea câmpului electric prin intermediul electrozilor de carbon) nu există dependență a conductivității electrice de temperatură (pe domeniul de temperaturi analizat);
- fotoconductivitatea materialelor scade atunci când acestea sunt iradiate cu radiații cu lungimi de undă din domeniul vizibil și crește atunci când sunt iradiate cu radiații electromagnetice din domeniul IR;
- un studiu privind conductivitatea și fotoconductivitatea filmelor subțiri realizate din aceste materiale ar putea fi făcut în condiții mai bune (metode de determinare mult mai precise care utilizează valori mici ale tensiunilor și curenților) ar putea oferi un răspuns cu privire la utilizarea acestor materiale pentru aplicații fotovoltaice – din nefericire, până acum, nu am reușit să obțin filme subțiri (încercările făcute la CCDCOMT au fost, de asemenea, nereușite indiferent de metoda utilizată pentru obținerea filmelor).

5.2. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip B

După cum am precizat în capitolul 3, pentru materialele din clasa B am intenționat să verific dacă aplicarea unui câmp magnetic pe durata polimerizării materialelor are vreo influență asupra proprietăților acestora. Câmpul magnetic a fost aplicat prin intermediul unor folii magnetice, autocolante, plasate pe fața uneia dintre cele două foi de sticlă care alcătuiesc o matriță în care se formează o placă de material.

În fig.5.6. sunt redată dependențele de temperatură ale căldurilor specifice ale materialelor turnate fără aplicarea unui câmp electric sinusoidal în funcție de durata menținerii condițiilor de mixare a amestecului de rășină epoxidică și soluție a agenților anorganici, adică materialele B1x și B1xm.

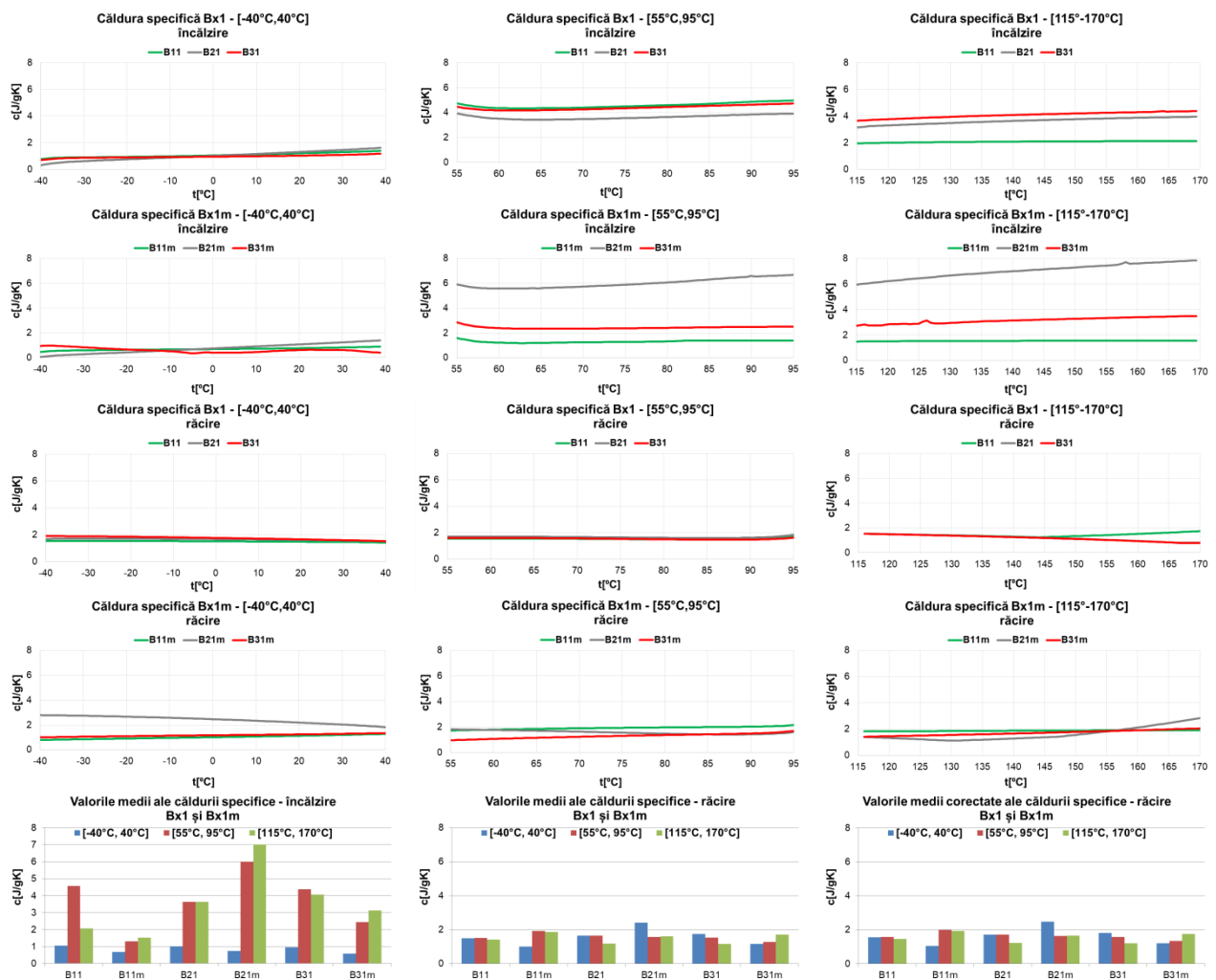


Fig.5.6. Evoluția căldurii specifice și mediile valorilor căldurii specifice – Bx1 și Bx1m

Ceea ce se poate observa cu ușurință este valoarea foarte mare a căldurii specifice a materialului B21m pe intervalele de temperatură corespunzătoare încălzirii, dar nu și, pe același interval, în cazul răcirii. Aceasta înseamnă că la încălzire încă se mai produc modificări structurale ale materialului, deși acesta a fost deja consolidat termic.

Tabelul 3. Pierderile de masă ale materialelor Bx1 și Bx1m, în timpul testelor DSC

material	B11	B11m	B21	B21m	B31	B31m
Δm [mg]	1.13	1.0	1.17	1.23	1.2	1.23

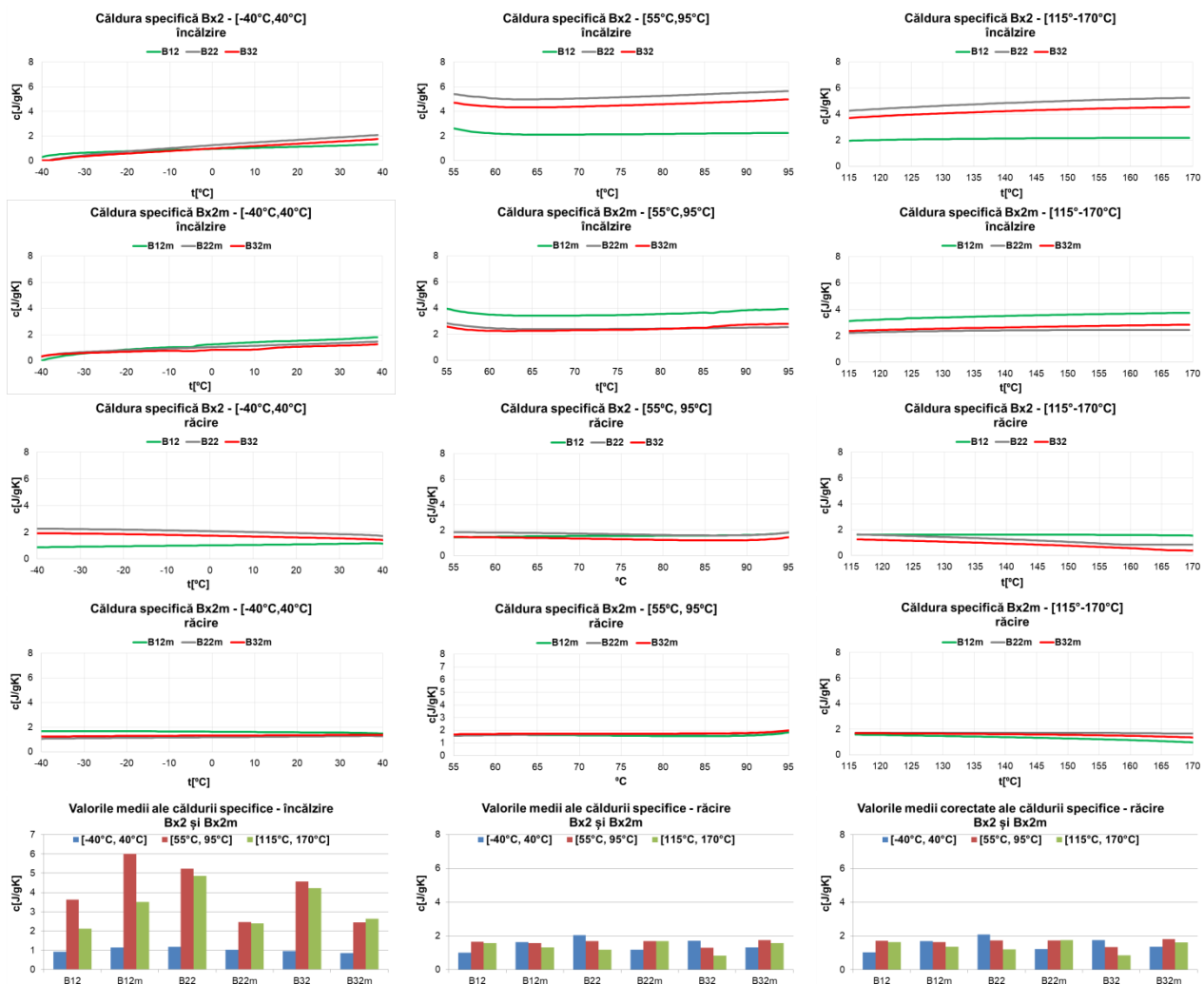


Fig.5.7. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip B, cu câmp electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de cupru

În fig.5.7. sunt redată curbele care descriu dependența valorii căldurii specifice de valoarea temperaturii, pe cele trei intervale de analiză, atât pe segmentele de încălzire, cât și pe segmentele de răcire. La fel ca în cazul materialelor Bx1 și Bx1m, valorile căldurilor specifice (pe segmentele de încălzire) sunt mult mai mari decât valorile căldurilor specifice pe răcire, ceea ce semnalizează modificări structurale la nivelul materialului. Cele mai mari valori corespund materialelor B22 și B32, dar după aplicarea câmpului magnetic aceste valori sunt reduse și materialele B22m și B32m au valori ale căldurii specifice inferioare valorii corespunzătoare pentru materialul B21m..

În tabelul 4. sunt prezentate și pierderile de masă înregistrate pe durata testelor derulate pentru determinarea căldurii specifice a materialelor.

Tabelul 4. Pierderile de masă ale materialelor Bx2 și Bx2m, în timpul testelor DSC

material	B12	B12m	B22	B22m	B32	B32m
Δm [mg]	0.9	0.93	1.0	1.0	1.23	1.2

Datele indică, din nou, pierderi mai mici de substanță decât în cazul materialelor din clasa A (analizate în capitolul anterior), dar comparabile cu cele ale materialelor de tip Bx1 și Bx1m.

În fig.5.8. sunt redată (pe modelul utilizat și până acum) rezultatele testelor termice efectuate pe materialele obținute prin aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de grafit (carbon), adică materialele de tip Bx3 și Bx3m.

Încă o dată, se poate observa, că materialele B23 și B23m prezintă cele mai mari valori ale căldurii specifice (pe intervalele corespunzătoare valorilor pozitive ale temperaturii) însemnând că durata pregătirii amestecului este cea care contează.

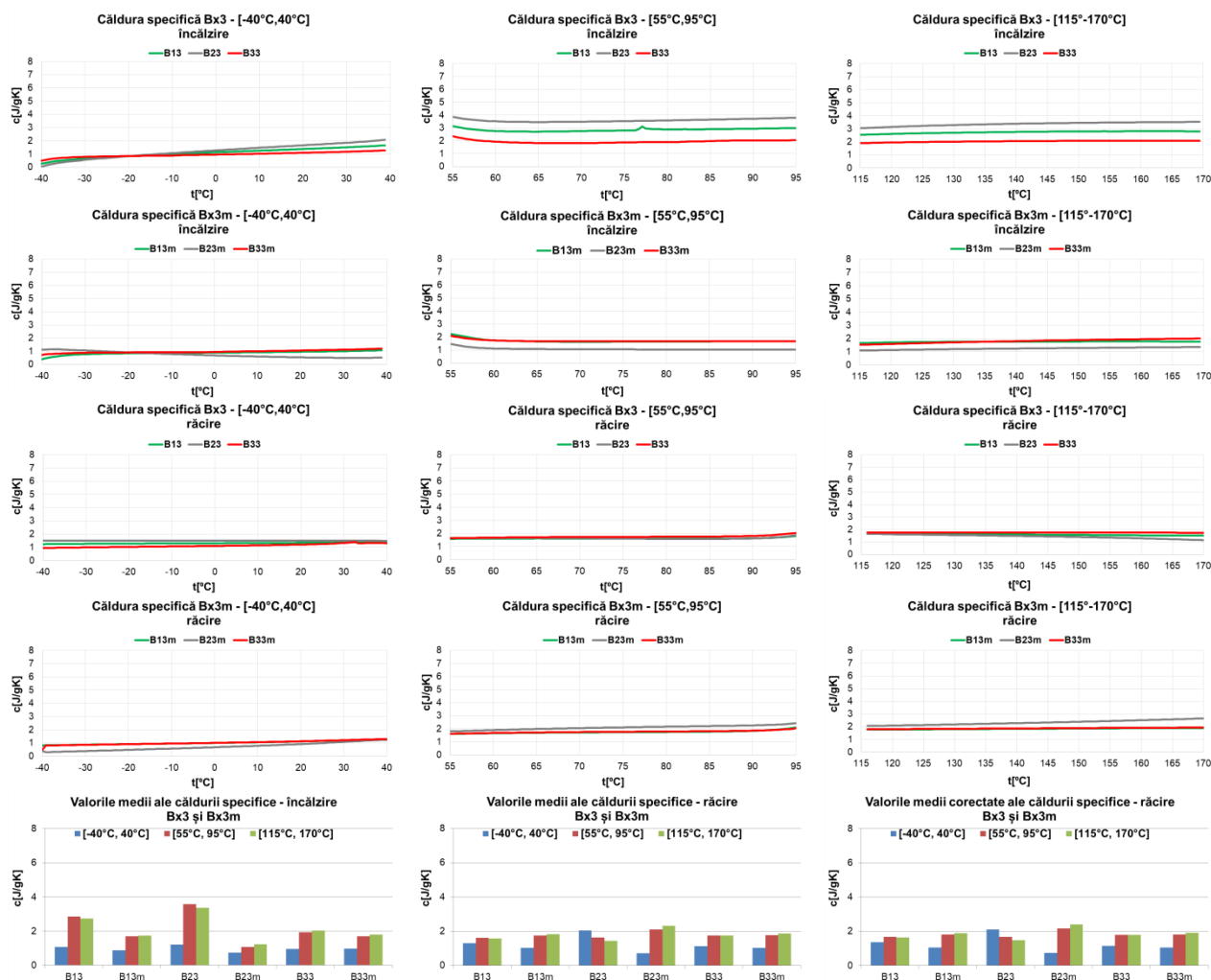


Fig.5.8. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip B, cu câmp electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de grafit

Ca și în cazul celorlalte materiale din aceeași clasă, pe durata efectuării testelor DSC, a fost monitorizată și pierderea de substanță (rezultatele au fost folosite pentru corectarea valorii căldurii specifice pe răcire). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Pierderile de masă ale materialelor Bx3 și Bx3m, în timpul testelor DSC

material	B13	B13m	B23	B23m	B33	B33m
Δm [mg]	1.3	1.13	1.27	1.13	1.17	1.07

5.2.1. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip B – concluzii

- se poate observa comportamentul termic special al materialelor B21m și B31m, caracterizat de valori foarte mari ale căldurii specifice (pe segmentele de încălzire), dar acest comportament nu mai este observabil și pe segmentele de răcire;
- un alt comportament remarcabil este acela al materialului B32 care prezintă valori ale căldurii specifice mai mari pe segmentele de răcire față de valorile pe segmentele de încălzire;

- în cazul materialelor formate după cea mai lungă durată de pregătire (Bx3) pierderile de masă ale materialelor formate în prezența câmpului magnetic sunt mai mici decât pierderile de substanță ale materialelor omoloage formate fără prezența câmpului magnetic;
- valori relativ mari ale căldurii specifice (pe segmentele de încălzire și pe cele două domenii de valori pozitive ale temperaturii) se pot observa și în cazul materialelor Bx2 (B22 și B32), dar acestea nu sunt la fel de mari ca cele înregistrate în cazul materialelor B21 și B31;

5.3. Analiza proprietăților mecanice ale probelor de tip B

5.3.1. Teste de tracțiune ale probelor de tip B

Ca și în cazul materialelor din clasa A, materialele din clasa B, au fost testate, din punct de vedere mecanic, atât la întindere, cât și la încovoiere în trei puncte. În cazul materialelor din clasa A, am văzut că acestea aveau un comportament diferit de cel al rășinii epoxidice (tranziția de la comportamentul rigid la cel elasto-plastic), indiferent de durata pregătirii amestecului pentru formare.

În fig.5.9. Sunt redată curbele individuale ale celor cinci epruvete testate la întindere pentru fiecare material de tipul Bx1 (formate imediat după realizarea amestecurilor polimerizabile modificate).

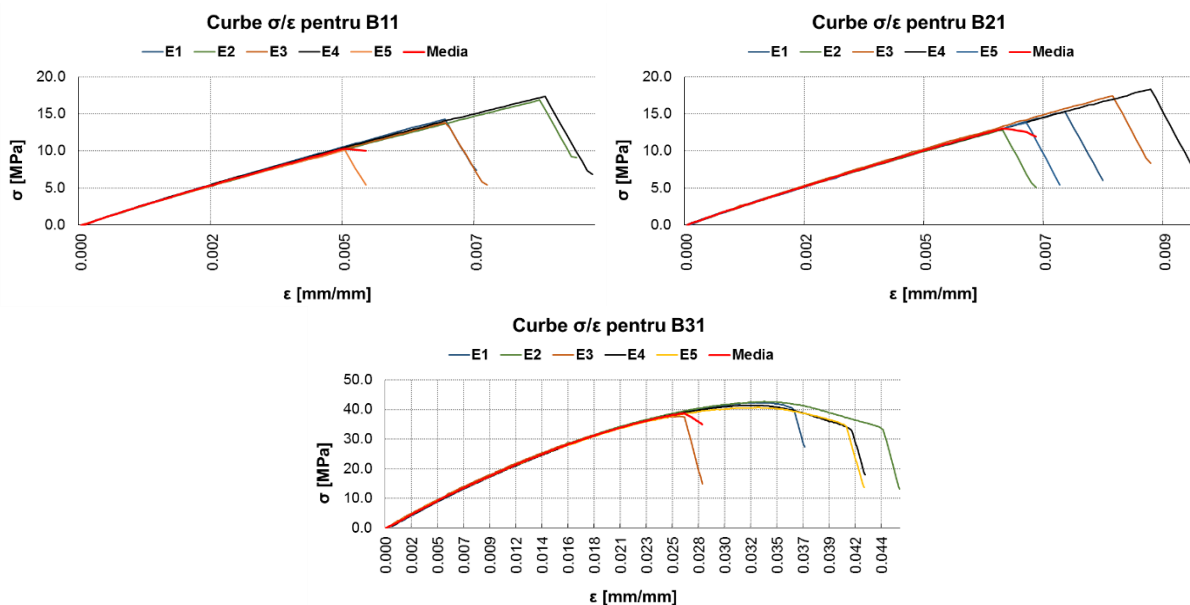


Fig.5.9. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF

Se poate observa faptul că materialele B11 și B12 prezintă, practic, același comportament, de tip rigid. Materialul B13 are un comportament ușor diferit (se poate observa ușoara curbură a curbei medii) aceasta însemnând că aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de grafit produce modificări calitative ale materialului format.

Deformația specifică la rupere, de asemenea, pare a depinde de aplicarea sau nu a câmpului electric sinusoidal. Astfel, în cazul materialului B11 (fără câmp electric), deformația specifică la rupere (prima epruvetă) are valoarea de 0.005. În cazul materialului B21 (câmp electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de cupru) valoarea acestui parametru este de aproximativ 0.0065. Pentru materialul realizat după aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de grafit – B31 – deformația specifică la ruperea primei epruvete este de aproximativ 0.026 (de patru-cinci ori mai mare decât în cazul celorlalte două materiale analizate).

Curbele redată cu roșu, în reprezentările de mai sus, reprezintă curbele medii, care

descriu comportamentul fiecărui material în ansamblu. Acestea sunt calculate până la ruperea primei epruvete și sunt reprezentările valorilor medii ale tensiunii vs. valorile medii ale deformației specifice (valorile medii sunt calculate ca medii aritmetice).

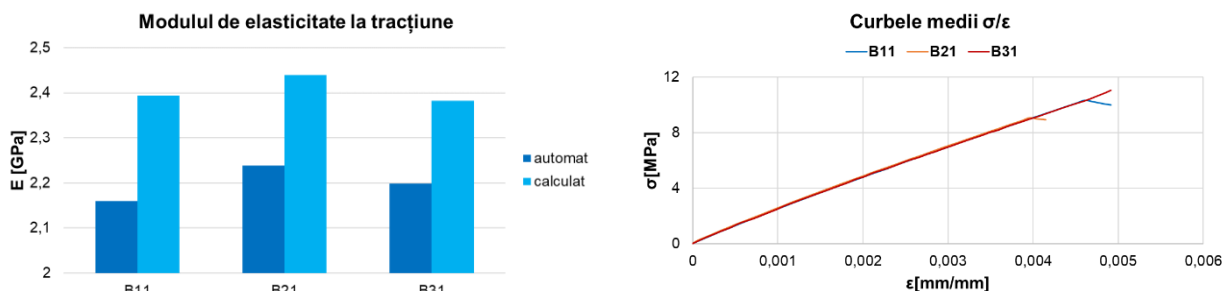


Fig.5.10. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx1

În Fig.5.10. sunt redată modulele de elasticitate și curbele tensiune/deformație specifice medii ale materialelor Bx1. Modulele de elasticitate determinate automat sunt cele furnizate de aplicația software care controlează mașina de teste și permite determinarea valorilor unor parametri de interes. Aceste valori medii sunt determinate ca medie aritmetică a valorilor modulelor de elasticitate măsurate pentru fiecare epruvetă în parte. În plus aceste valori individuale sunt determinate pentru lungimea întregii curbe individuale.

Valorile calculate – reprezentate și ele în Fig.5.10. – sunt determinate conform legii fundamentale a elasticității pe curbele medii corespunzătoare fiecărui material și pe intervalul de deformații specifice [0.000, 0.003].

De remarcat faptul că, pentru toate cele trei materiale, modulele de elasticitate calculate sunt comparabile cu valoarea modulului de elasticitate calculat pentru rășina epoxidică (fig.4.12.). Acest rezultat este așteptat, deoarece concentrația soluției de agenți anorganici în DMF este foarte mică în materialul format.

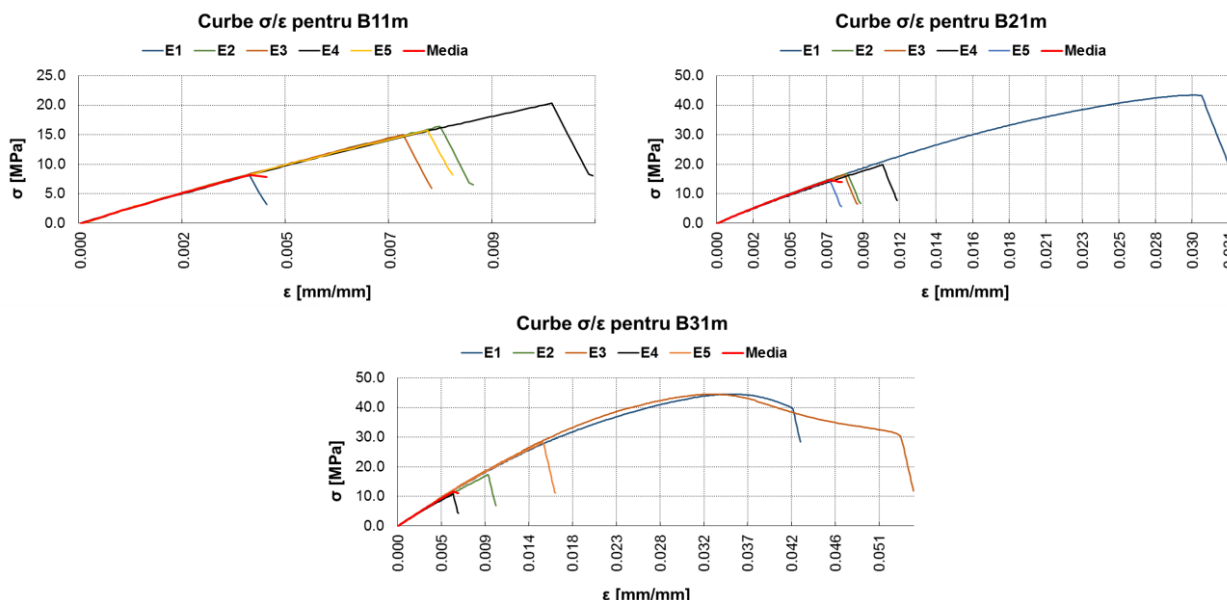


Fig.5.11. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și câmp magnetic aplicat în timpul polimerizării

În fig.5.11. sunt prezentate curbele individuale tensiune/deformație specifică pentru epruvetele testate (câte cinci) din materialele Bx1m, adică polimerizate în prezența câmpului magnetic extern.

Se poate observa că pentru fiecare caz în parte există cel puțin o epruvetă al cărei răspuns la întindere este diferit de celalalte. E4 pentru B11m, E1 pentru B21m și, respectiv, E1 și E3 pentru B31m.

O analiză de acest fel nu este, totuși, una care să permită decelarea unor concluzii ca cele de mai sus. Faptul că există acele epruvete cu comportament diferit reprezintă un semn referitor la neomogenitatea materialelor (datorată câmpului magnetic extern aplicat în timpul polimerizării) așa încât, datele prezentate mai sus, referitoare la rezistența la rupere, nu sunt reprezentative pentru analiza materialelor.

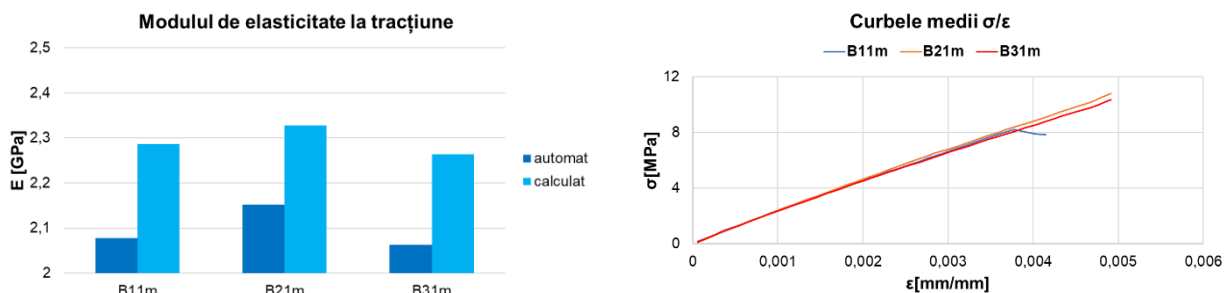


Fig.5.12. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx1m

În fig.5.12. sunt prezentate valorile modulelor de elasticitate la întindere și comportamentele medii (curbele tensiune/deformație specifică medii) ale materialelor Bx1m, adică materiale formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică și soluție a agenților anorganici în DMF.

O analiză comparativă a informațiilor prezentate în fig.5.10. și fig.5.12. conduce la concluzia că aplicarea câmpului magnetic extern pe durata polimerizării produce o reducere a valorilor modulelor de elasticitate la întindere, atât în ceea ce privește valorile determinate automat, cât și cele evaluate pe curbele medii.

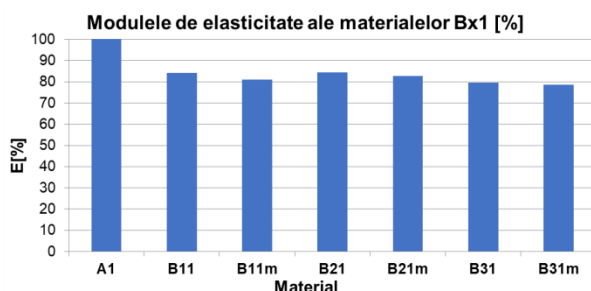


Fig.5.13. Reducerea procentuală a modulelor de elasticitate în raport cu rășina epoxidică – materiale Bx1y

În fig.5.13. sunt redade valorile procentuale (relativ la valoarea modulului de elasticitate al rășinii epoxidice) ale materialelor Bx1 și Bx1m. După cum am arătat mai sus există reduceri ale valorilor modulelor de elasticitate ale materialelor analizate, datorate adaosului de soluție a precursorilor anorganici în DMF. Aceste reduceri sunt mai mari în cazul materialelor polimerizate în câmp magnetic extern. Pentru fiecare pereche de materiale se poate constata faptul că diferența dintre valorile procentuale ale modulelor de elasticitate este: 3.18 pentru perechea B11, B11m; 1.78 pentru perechea B21, B21m; 0.87 pentru perechea B31, B31m.

În Fig.5.14. sunt redade curbele individuale (curbele corespunzătoare fiecărei epruvete testate) pentru materialele formate la 31 de zile de la realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF, adică materialele Bx2. Reamintesc faptul că x=1 reprezintă materialul format fără nicio altă intervenție; x=2 materialul format după aplicarea, timp de 30 de minute, a unui câmp electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru; x=3

materialul format după aplicarea, timp de 30 de minute, a unui câmp electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de grafit. Câmpurile electrice sinusoidale au fost aplicate amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și apoi a fost adăugată cantitatea necesară de întăritor.

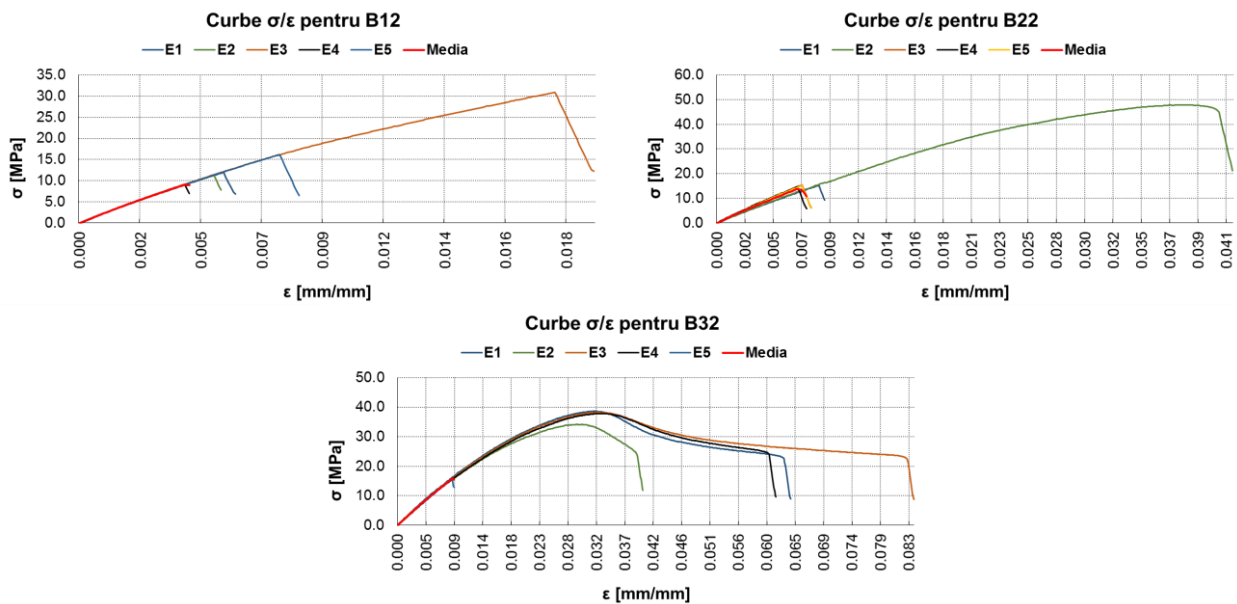


Fig.5.14. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 31 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF

Păstrarea amestecului de rășină epoxidică și soluție a agenților anorganici în DMF pentru 31 de zile în stare de agitare mecanică determină realizarea unor materiale mai moi. În acest caz reducerile rezistențelor la rupere cresc odată cu aplicarea câmpului electric sinusoidal. Efectul este mai accentuat în cazul aplicării câmpului prin intermediul electrozilor de grafit. Și de această dată precizez faptul că ruperea primei epruvete nu reprezintă un eveniment semnificativ pentru analiza materialelor, ci este doar un indicator de neomogenitate sau un indicator al prezenței defectelor în materialul format.

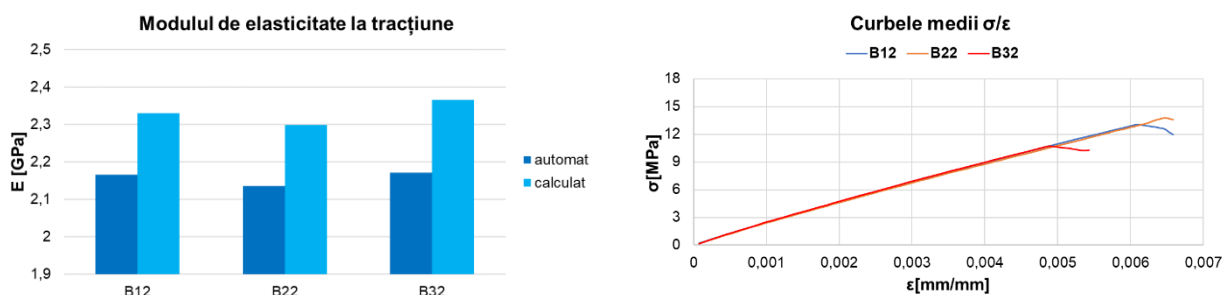


Fig.5.15. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx2

În fig.5.15. sunt redată valorile modulelor de elasticitate ale materialelor de Bx2 și curbele medii care descriu comportamentul global la întindere al acestor materiale, în domeniul micilor deformații (domeniul elastic). Valorile modulelor de elasticitate sunt ușor reduse față de cele corespunzătoare materialelor Bx1 (fig.5.10.).

În fig.5.16. sunt redată curbele tensiune/deformație specifică individuale pentru epruvetele materialelor Bx2m, adică omoloagele materialelor Bx2, dar polimerizate în prezența câmpului magnetic extern. Se poate observa dispersia relativ mare a datelor experimentale

pentru materialul B22m. De asemenea, se poate observa o reducere a tensiunii la rupere a acestui material raportat la omologul său – B22.

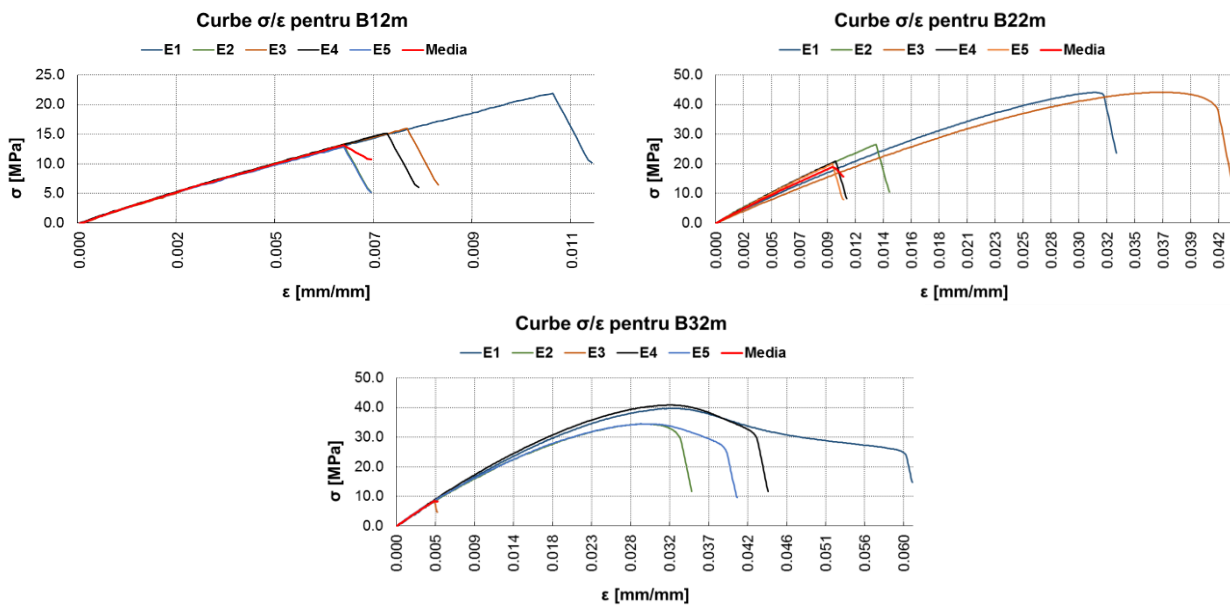


Fig.5.16. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 31 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și câmp magnetic aplicat în timpul polimerizării

În condițiile menționate deja anterior, s-ar putea concluziona că, pentru probele polimerizate în prezența câmpului magnetic extern, performanța mecanică a materialelor este îmbunătățită pentru materialul format fără alte intervenții și pentru cel în cazul căruia se aplică un câmp electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru.

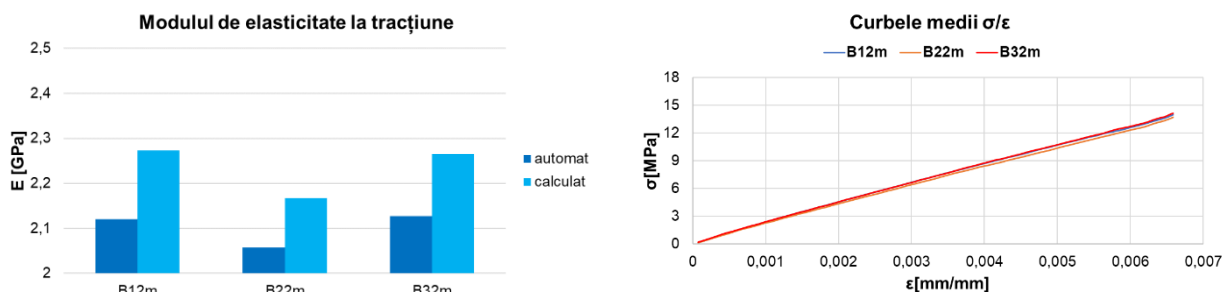


Fig.5.17. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx2m

În fig.5.17. sunt redate modulele de elasticitate (automate și calculate) pentru materialele Bx2m și curbele medii tensiune/deformație specifică pentru aceste materiale. Este evidentă reducerea valorilor modulelor de elasticitate în raport cu materialele omoloage (Bx2) și, în mod evident, în raport cu materialele Bx1m.

Ca și în cazul materialelor analizate în subcapitolul anterior, în fig.5.18. sunt redate reducerile procentuale ale valorilor modulelor de elasticitate (calculate) în raport cu valoarea modulului de elasticitate al rășinii epoxidice (A1).

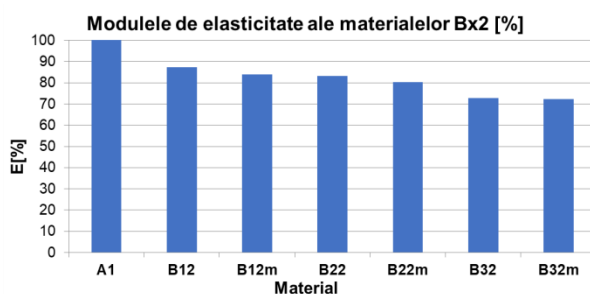


Fig.5.18. Reducerea procentuală a modulelor de elasticitate în raport cu rășina epoxidică – materiale Bx2y

Ca și în cazul materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție a agenților anorganici în DMF, câmpul magnetic produce o depreciere a răspunsului elastic la tracțiune al materialelor. În acest caz excepția este perechea B32, B32m.

În fig.5.19. sunt redată curbele tensiune/deformație specifică pentru fiecare epruvetă testată, alături de media acestor curbe. O modificare observabilă este aceea legată de profilul curbelor pentru materialul B13, care devine mai curbat decât în cazul materialelor B11 și B12.

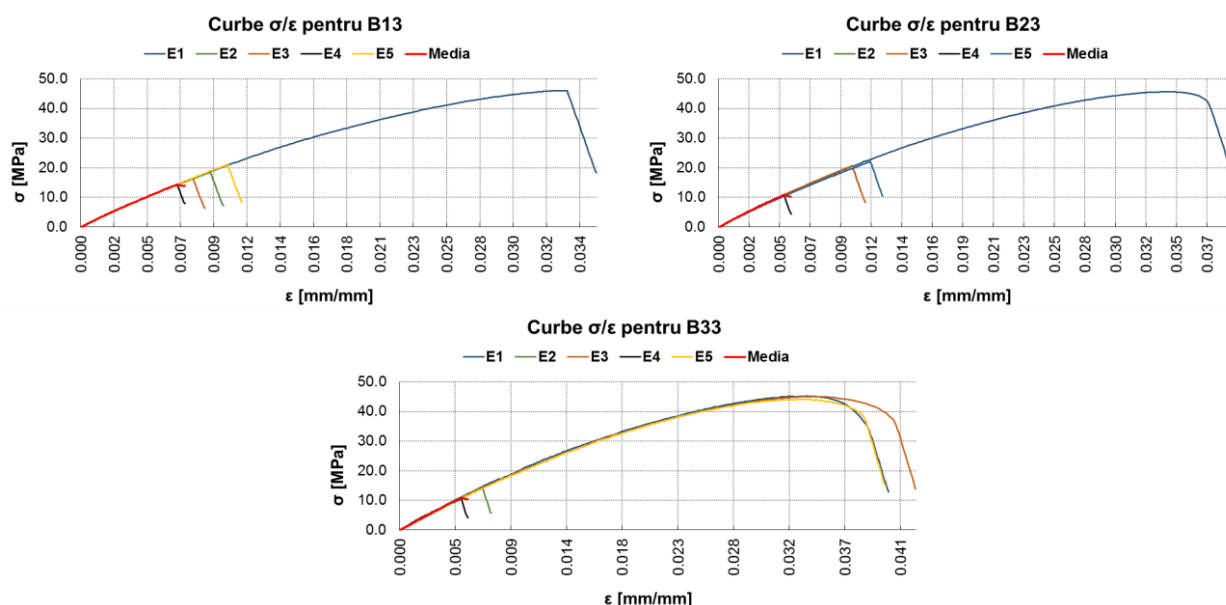


Fig.5.19. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF

Valoarea calculată a modulelor de elasticitate la întindere a fost determinată din legea fundamentală a elasticității pe domeniul de deformații specifice (0.000, 0.003) și rezultatele sunt redată în Fig.5.20., alături de comportamentul mediu al epruvetelor fiecărui material, de asemenea, în domeniul micilor deformații (se poate observa că ruperea primei epruvete pentru toate materialele, apare după ce deformația specifică depășește valoarea de 0.005, adică acestea sunt mai moi decât cele analizate până acum).

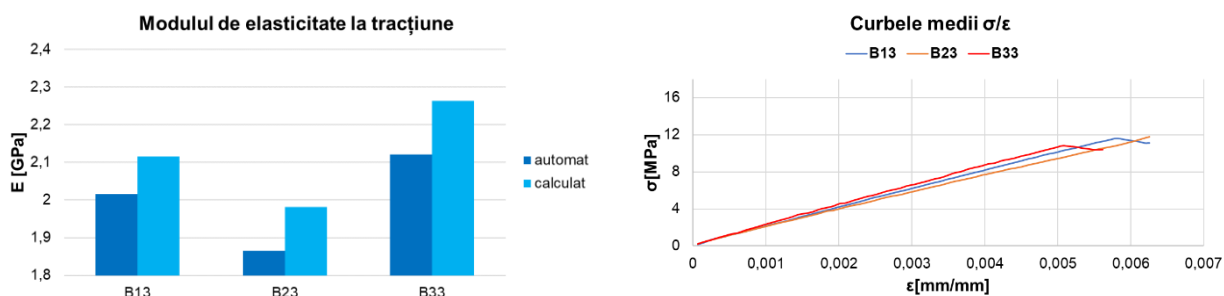


Fig.5.20. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx3

În fig.5.20. se poate constata reducerea semnificativă a modulului de elasticitate al materialului B23, dar și pentru celelalte două materiale se înregistrează scăderi ale valorii parametrului (este vorba de valoarea determinată în mod automat). Pentru valoarea calculată a parametrului, în domeniul micilor deformații, de asemenea se observă reduceri ale valorii modulului de elasticitate la întindere – cea mai mică reducere corespunzând materialului format după aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de grafit.

În ceea ce privește materialele polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – fig.5.21. – se poate observa faptul că materialul B13m are răspunsuri liniare (B13 prezenta un profil curbat al răspunsului).

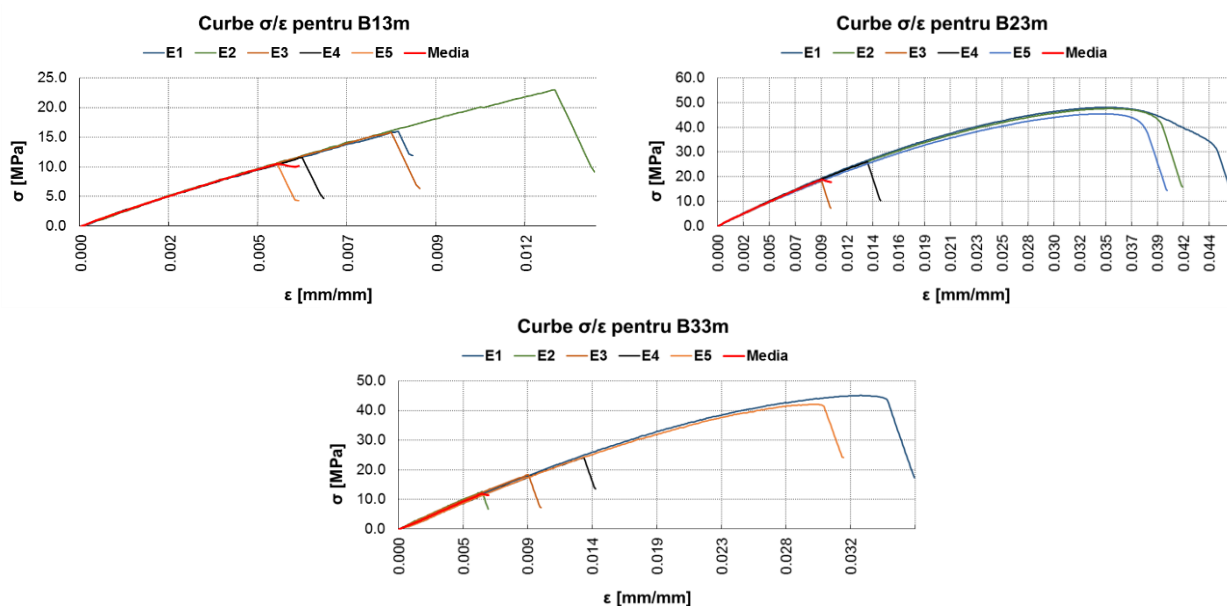


Fig.5.21. Curbele tensiune/deformație ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și câmp magnetic aplicat în timpul polimerizării

În acest caz, coordonatele ruperii primelor epruvete sunt: (0.03, 34MPa), pentru B13m; (0.035, 7MPa) pentru B23m; (0.006, 12MPa) pentru B33m.

Valorile modulelor de elasticitate, prezentate în fig.5.22., indică faptul că valorile determinate pe domeniul micilor deformații sunt mai mici decât cele determinate în mod automat, pentru materialele B31m și B33m.

De asemenea se poate observa faptul că valorile modulelor de elasticitate la întindere sunt substanțial diminuate, pentru materialul B33m, în raport cu omologul său, B33. În cazul materialelor B13 și B13m se observă, de asemenea, reducerea valorii modulului de elasticitate în urma aplicării câmpului magnetic extern, în timp, ce pentru perechea B23, aplicarea câmpului magnetic pare a produce o ușoară creștere a valorii modulului de elasticitate la întindere.

Ceea ce este cel mai important este că materialele Bx3m sunt cele mai moi.

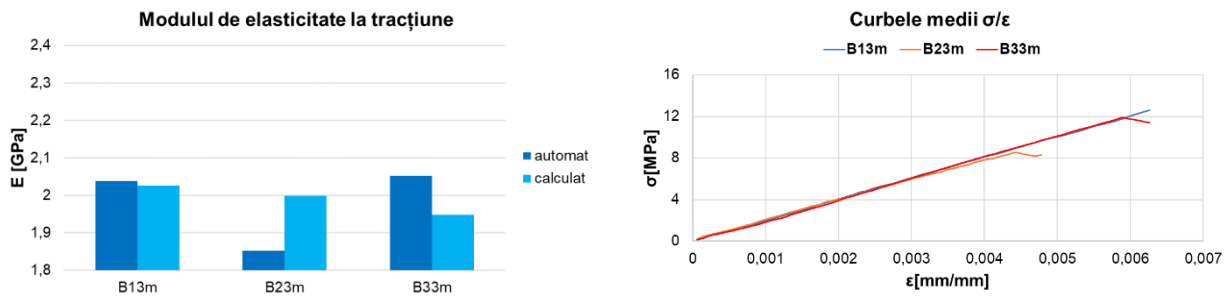


Fig.5.22. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx3m

5.3.2. Teste de tracțiune ale probelor de tip B - concluzii

- cantitatea de soluție a precursorilor anorganici în DMF adăugată în rășina epoxidică este suficient de mică pentru a nu produce modificări radicale ale proprietăților matricei;
- aplicarea câmpului electric sinusoidal (fie prin intermediul electrozilor de cupru, fie prin intermediul electrozilor de grafit) contribuie la reducerea modulului de elasticitate al materialelor;
- păstrarea amestecului rășină epoxidică/soluție a agenților anorganici în DMF în condiții de agitație continuă pentru perioade mai lungi de timp, conduce la obținerea unor materiale cu modul de elasticitate la întindere cu valori mai mici (proporțional cu durata menținerii);
- pentru o analiză mai amănunțită, în cadrul acestor concluzii, în fig.5.24. sunt redate date comparative privind modulele de elasticitate la întindere (tracțiune) ale materialelor obținute în diferite condiții;
- durata pregătirii amestecului conduce la obținerea unor materiale cu modul de elasticitate la tracțiune mai mare decât valoarea modulului de elasticitate al materialului format imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF, cu valoarea maximă, după 31 de zile de pregătire;
- în aceleași condiții, polimerizarea în câmp magnetic extern conduce la obținerea unor materiale cu modul de elasticitate redus;

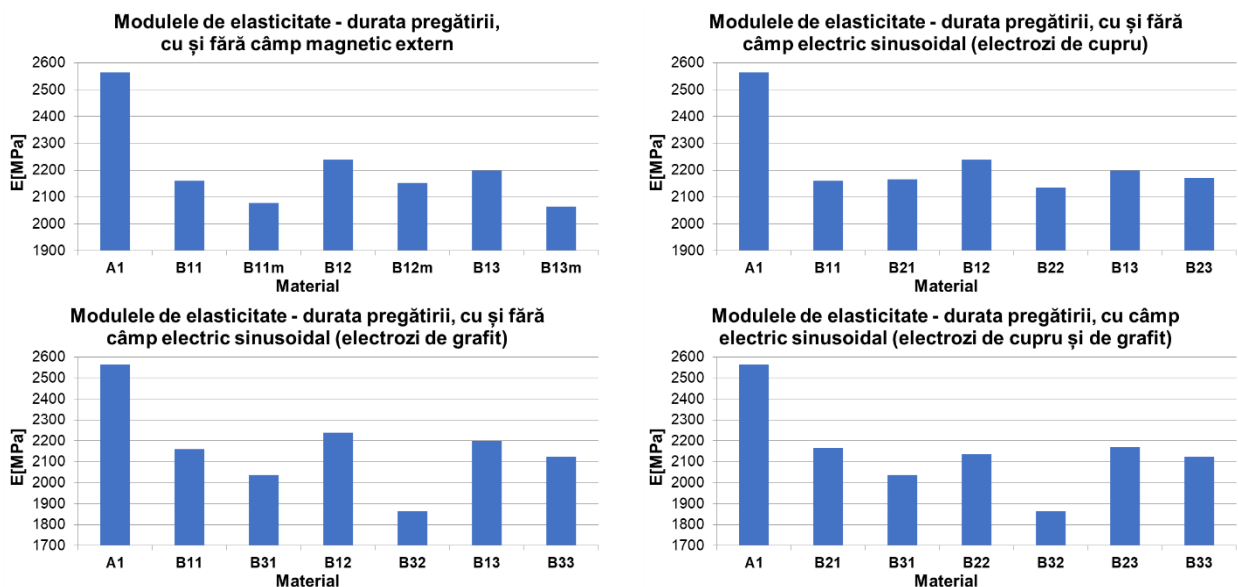


Fig.5.24. Analiză comparativă a rezultatelor aplicării tehnicilor de control - întindere

- aplicarea câmpului electric sinusoidal, prin intermediul electrozilor de cupru, produce o ușoară creștere a modulului de elasticitate numai în cazul materialului format imediat după realizarea amestecului polimerizabil;

- aplicarea câmpului electric sinusoidal, prin intermediul electrozilor de grafit, determină reducerea valorilor modulelor de elasticitate pentru toate materialele analizate;
- reducerea valorilor modulelor de elasticitate la întindere ale materialelor formate este mai mare pentru amestecurile supuse câmpului electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de grafit, decât în cazul aplicării câmpului prin intermediul electrozilor de cupru.

5.3.3. Teste de încovoiere ale probelor de tip B

Testele de încovoiere în trei puncte au fost realizate pe epruvete rectangulare, folosind aceeași mașină *Instron*, în cadrul CCDCOMT. Viteza de înaintare a consolei orizontale (viteză de încărcare) a fost setată la 5mm/min pentru toate probele și au fost testate câte cinci epruvete din fiecare material.

Procesul de elaborare a materialelor a fost unul laborios pe care am încercat să-l controlez etapă cu etapă și, din acest motiv, nu am putut forma mai multe materiale (plăci) din care să extrag mai multe epruvete pentru teste. Astfel, acest studiu poate fi considerat, în această etapă, un prim pas care să permită dezvoltarea unor studii viitoare.

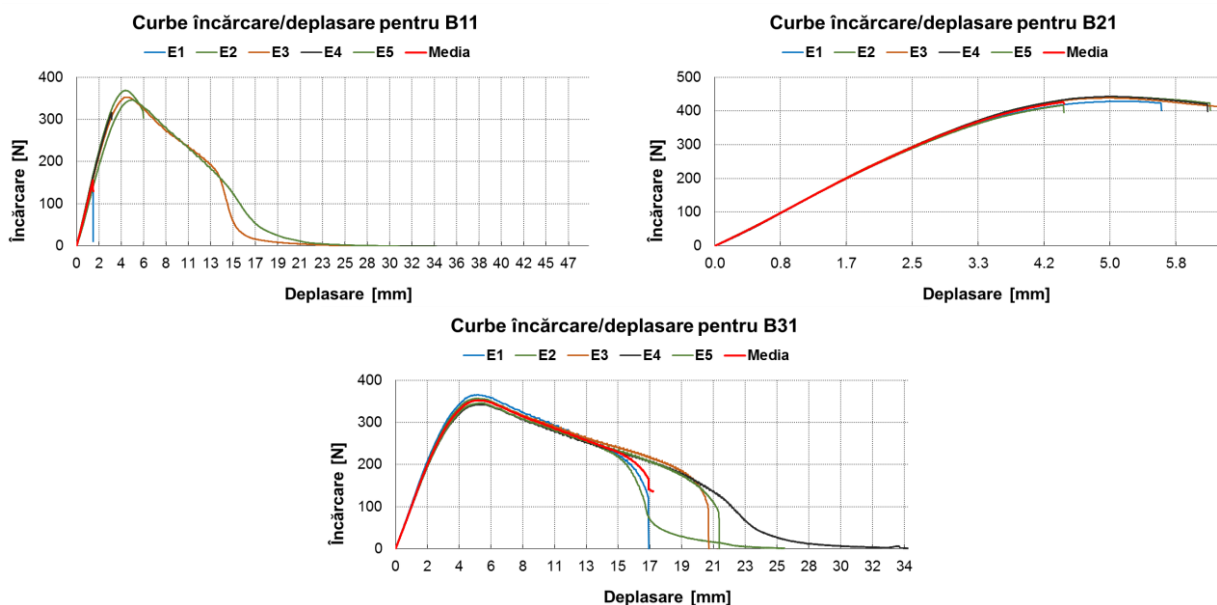


Fig.5.25. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF

În Fig.5.25. sunt redate curbele individuale și curbele medii (de această dată curbele încărcare/deplasare) pentru materialele formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție a agenților anorganici în DMF, adică – pe modelul utilizat la prezentarea rezultatelor testelor de tracțiune – materialele Bx1. Pentru x=1 materialul este format direct, fără alte intervenții, pentru x=2 materialul este format după supunerea amestecului influenței câmpului electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de cupru, pentru x=3 materialul este format după supunerea amestecului influenței câmpului electric sinusoidal aplicat prin intermediul electrozilor de grafit (carbon).

După cum se poate observa cu ușurință răspunsurile epruvetelor sunt mult mai diverse decât cele înregistrate în cazul testelor de întindere. În cazul materialului B11 două epruvete prezintă rupere rigidă (E1 și E4) pe când, celelalte trei prezintă un comportament elasto-plastic. Epruvetele materialelor B21 și B31 prezintă răspunsuri mai apropiate. Din acest motiv, spre deosebire de analiza rezultatelor testelor de întindere, comportamentul mediu (prezentat în Fig.5.26.) este determinat ca medie pentru epruvetele cu comportament asemănător – în cazul

materialului B11, epruvetele E2, E3 și E5 – și voi păstra această regulă și pentru următoarele materiale.

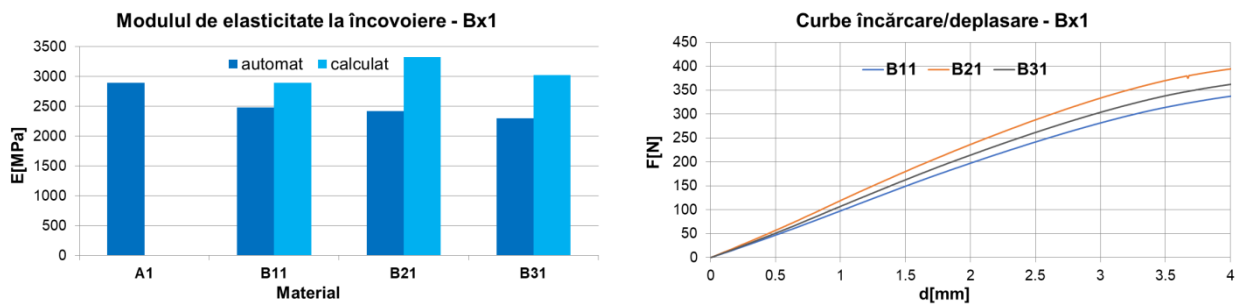


Fig.5.26. Modurile de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx1 – încovoiere în trei puncte

Pentru determinarea modului de elasticitate la încovoiere al rășinii epoxidice (A1), testele au fost efectuate, așa cum am arătat în capitolul 4, pe epruvete cilindrice. În aceste condiții nu pot prezenta decât valoarea modului determinat în mod automat.

Pentru materialele polimerizate în prezența câmpului magnetic extern, materiale de tip Bx1m, situația este prezentată în Fig.5.27, în ceea ce privește curbele individuale și curbele medii ale epruvetelor testate.

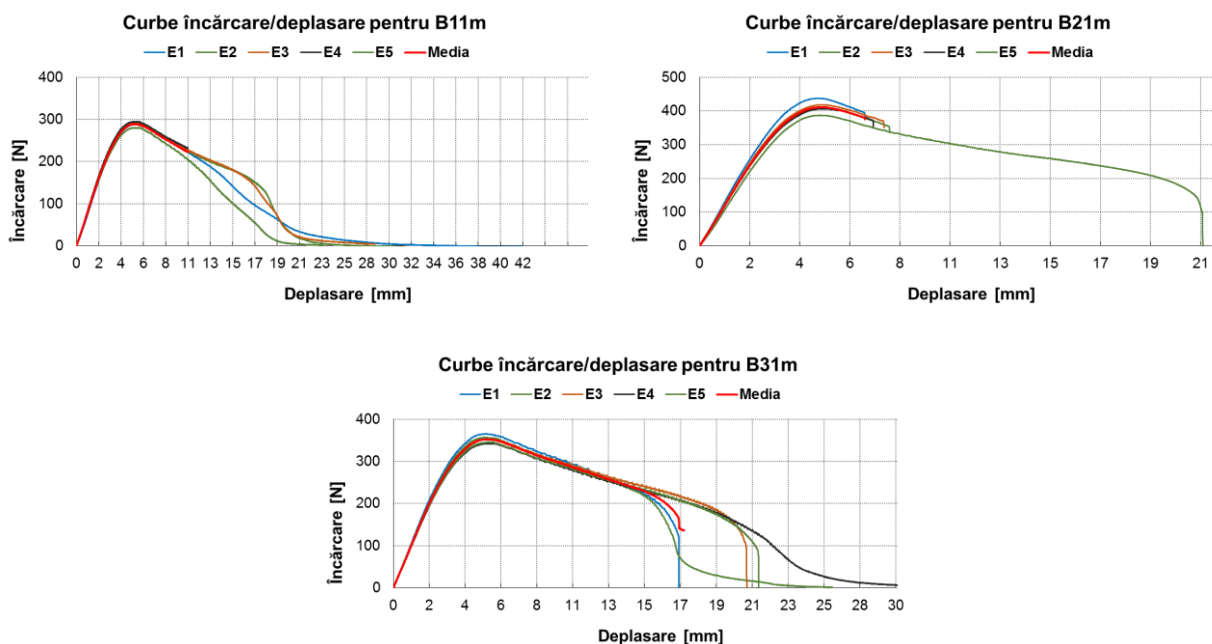


Fig.5.27. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF și polimerizate în câmp magnetic

În fig.5.31. sunt redată rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte pentru materialele Bx2m, adică materiale formate după 31 de zile de la realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție a precursorilor anorganici în DMF și care au fost polimerizate în prezența câmpului magnetic. Nu se pot remarca modificări foarte mari în raport cu comportamentul la încovoiere al materialelor prezentate anterior (Bx2).

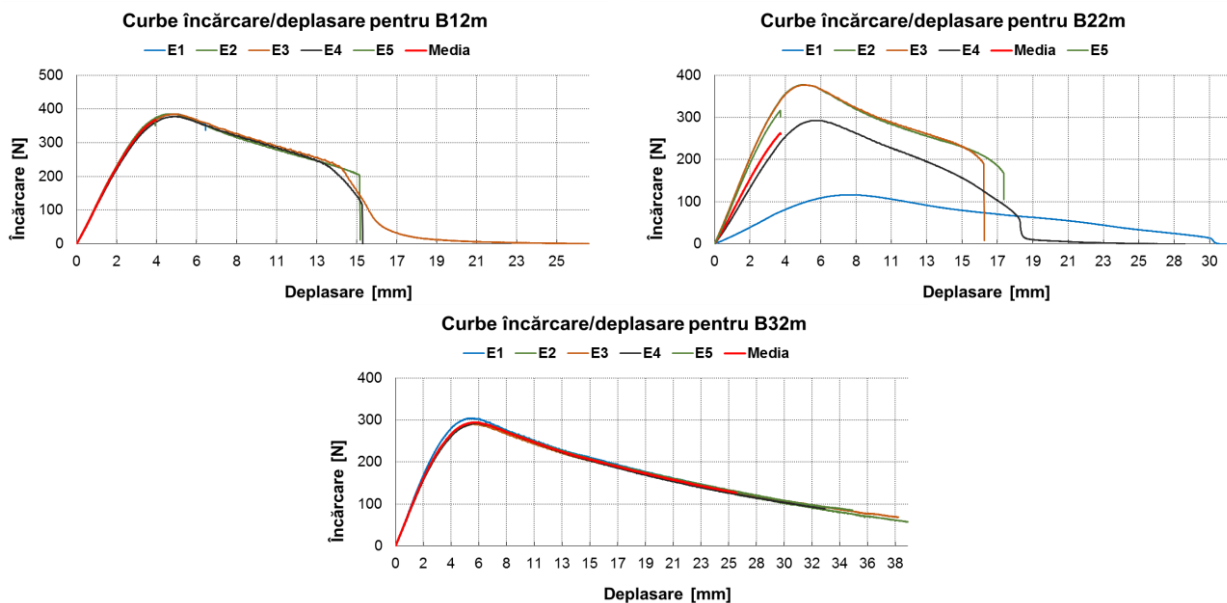


Fig.5.31. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate la 31 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF în prezența câmpului magnetic

În cazul materialelor formate fără prezența câmpului magnetic extern în timpul polimerizării, în fig.5.33., se poate observa faptul că nu mai există rupe rigide ale epruvetelor (cu o singură excepție – epruveta E1 a materialului B23) și valorile maxime ale încărcărilor epruvetelor sunt deplasate spre deformări mai mari (comparativ cu materialele analizate anterior). Valorile maxime ale încărcării epruvetelor corespund materialului format după aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru.

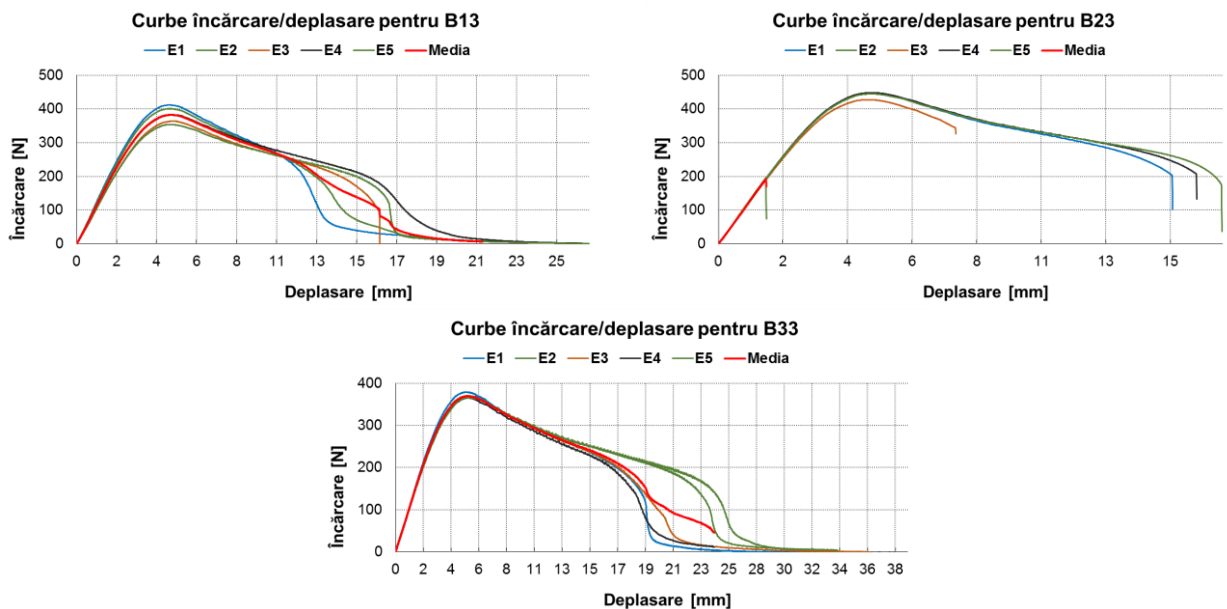


Fig.5.33. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF

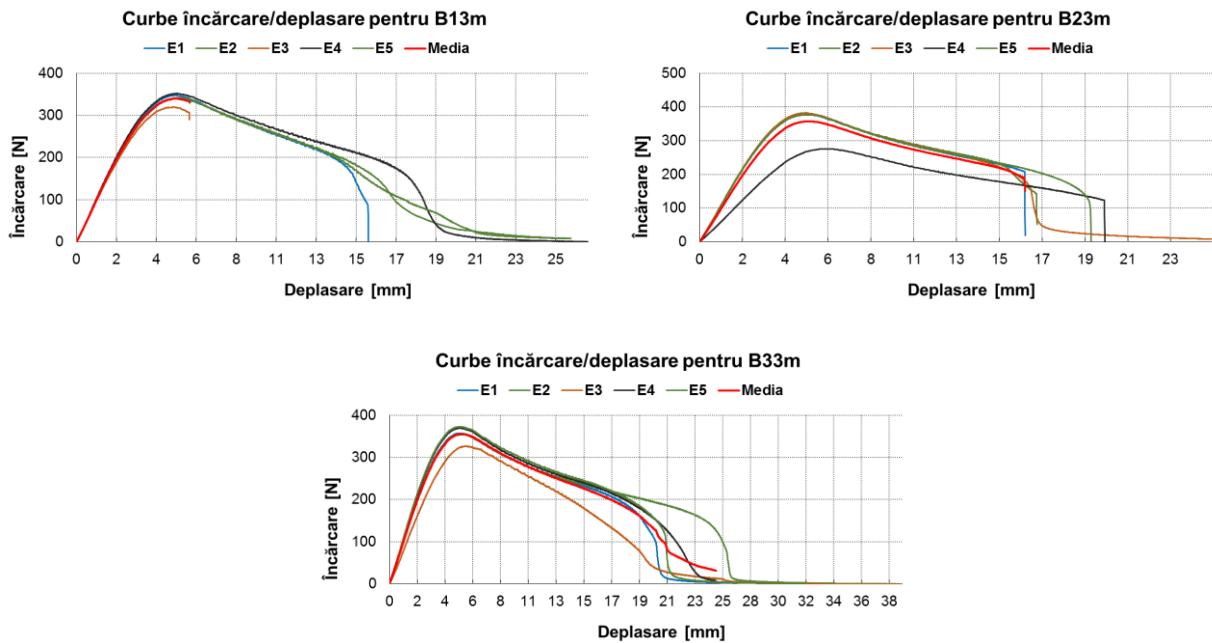


Fig.5.35. Curbele încărcare/deplasare ale materialelor formate la 61 de zile după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF în prezența câmpului magnetic

În fig.5.35. sunt prezentate curbele încărcare/deplasare pentru epruvetele testate ale materialelor polimerizate în prezența câmpului magnetic – Bx3m, după 61 de zile de menținere a amestecului rășină epoxidică/soluție în DMF a clorurilor metalice în condiții controlate de agitare. În acest caz se poate observa o reducere a încărcării maxime a epruvetelor (comparativ cu materialele omoloage, prezentate anterior).

Aceste maxime sunt deplasate către deformații mai mari decât în cazul materialelor omoloage. Cea mai mică astfel de deplasare se observă în cazul materialului B33m.

În ceea ce privește curbele medii încărcare/deplasare și valorile modulelor de elasticitate la încovoierea în trei puncte, acestea sunt prezentate în fig.5.36. și se pot constata ușoare reduceri ale valorilor modulelor, comparativ cu materialele Bx3.

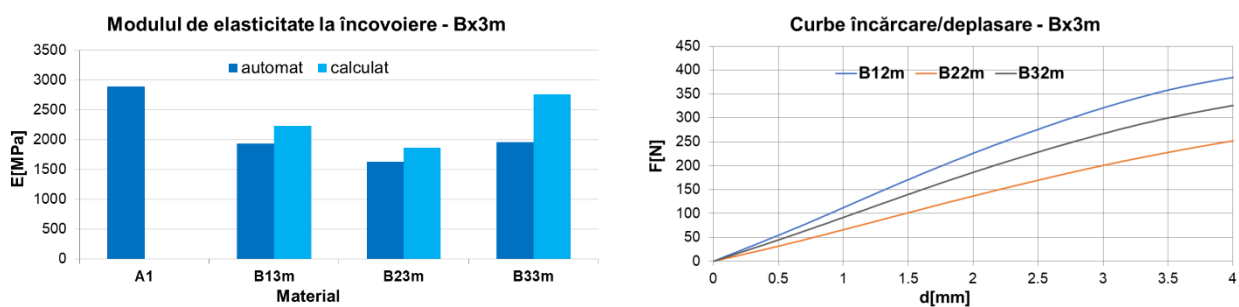


Fig.5.36. Modulele de elasticitate și evoluțiile medii ale materialelor Bx3m – încovoiere în trei puncte

5.3.4. Teste de încovoiere ale probelor de tip B – concluzii

- toate materialele polimerizate în prezența câmpului magnetic extern prezintă module de elasticitate la încovoiere cu valori mai mici decât cele ale modulelor de elasticitate ale materialelor omoloage, dar formate în absența câmpului magnetic extern;

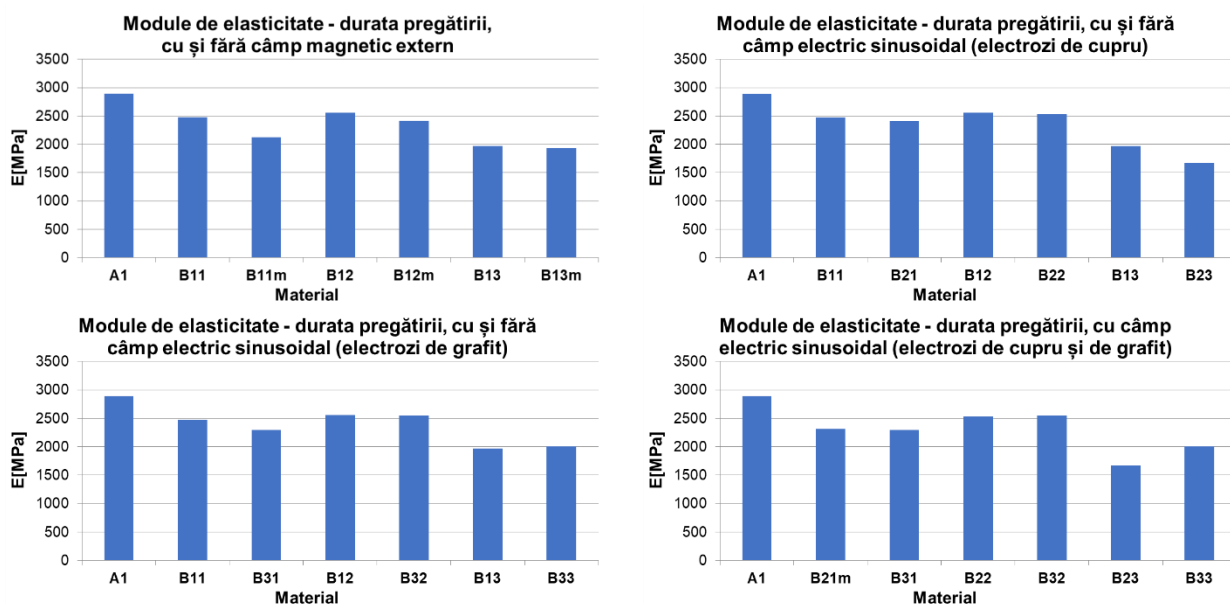


Fig.5.37. Analiză comparativă a rezultatelor aplicării tehnicilor de control – încovoiere în trei puncte

- aplicarea câmpului electric sinusoidal, prin intermediul electrozilor de grafit, are cel mai mare efect în cazul materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție a agenților anorganici în DMF;
- aplicarea câmpului electric sinusoidal, prin intermediul electrozilor de cupru, nu are efect asupra modului de elasticitate la încovoiere pentru materialul cu durată de pregătire intermediară (31 de zile);
- aplicarea tehnicilor propuse de control produce – totdeauna – reducerea valorilor modulelor de elasticitate la încovoiere ale materialelor cărora le-au fost aplicate.

5.4. Caracterizarea materialelor de tip B – concluzii

- analiza variației conductivității electrice a materialelor B indică o creștere cu patru până la șase ordine de mărime ale acestui parametru, comparativ cu rășina epoxidică;
- în cazul analizei variației conductivității cu temperatura două materiale (B13 și B32) indică o creștere a conductivității cu temperatura, ceea ce înseamnă un comportament de tip semiconductor;
- aplicarea câmpului electric sinusoidal, înainte de turnarea amestecurilor polimerizabile în matrice, produce efecte asupra fotoconductivității materialelor analizate, atât atunci când este aplicat prin intermediul electrozilor de cupru, cât și atunci când este aplicat prin intermediul electrozilor de carbon (grafit);
- cel mai mic efect al aplicării câmpului sinusoidal apare în cazul materialelor formate după aplicarea câmpului prin intermediul electrozilor de cupru și indiferent de durata pregătirii;
- pentru materialele cu cea mai mare durată de pregătire, B31 (format direct) și B33 (format după aplicarea câmpului electric prin intermediul electrozilor de carbon) nu există dependență a conductivității electrice de temperatură (pe domeniul de temperaturi analizat);
- fotoconductivitatea materialelor scade atunci când acestea sunt iradiate cu radiații cu lungimi de undă din domeniul vizibil și crește atunci când sunt iradiate cu radiații electromagnetice din domeniul IR;
- materialele B21m și B31m au un comportament termic special, caracterizat de valori foarte mari ale căldurii specifice (pe segmentele de încălzire), dar acest comportament nu mai este observabil și pe segmentele de răcire;
- un alt comportament remarcabil este acela al materialului B32 care prezintă valori ale căldurii specifice mai mari pe segmentele de răcire față de valorile pe segmentele de încălzire;

- pierderile de substanță înregistrate în timpul efectuării testelor termice relevă faptul că acestea sunt mai mici decât în cazul materialelor din clasa A, deși NMP are o valoare a punctului de fierbere superioară valorii punctului de fierbere al DMF;
- în cazul materialelor formate după cea mai lungă durată de pregătire (Bx3) pierderile de masă ale materialelor formate în prezența câmpului magnetic sunt mai mici decât pierderile de substanță ale materialelor omoloage formate fără prezența câmpului magnetic;
- valori relativ mari ale căldurii specifice (pe segmentele de încălzire și pe cele două domenii de valori pozitive ale temperaturii) se pot observa și în cazul materialelor Bx2 (B22 și B32), dar acestea nu sunt la fel de mari ca cele înregistrate în cazul materialelor B21 și B31;
- analizând datele din această perspectivă, aparent, prelungirea duratei de pregătire pre-formare conduce la reducerea valorii căldurii specifice (pe segmentele de încălzire) ale materialelor supuse câmpurilor electrice sinusoidale (fie cu electrozi de cupru, fie cu electrozi de carbon);
- cantitatea de soluție a precursorilor anorganici în DMF adăugată în rășina epoxidică este suficient de mică pentru a nu produce modificări radicale ale proprietăților matricei;
- aplicarea câmpului electric sinusoidal (fie prin intermediul electrozilor de cupru, fie prin intermediul electrozilor de grafit) contribuie la reducerea modulului de elasticitate al materialelor;
- păstrarea amestecului rășină epoxidică/soluție a agenților anorganici în DMF în condiții de agitație continuă pentru perioade mai lungi de timp, conduce la obținerea unor materiale cu modul de elasticitate la întindere cu valori mai mici (proporțional cu durata menținerii);
- durata pregătirii amestecului conduce la obținerea unor materiale cu modul de elasticitate la tracțiune mai mare decât valoarea modulului de elasticitate al materialului format imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție de agenți anorganici în DMF, cu valoarea maximă, după 31 de zile de pregătire;

Capitolul 6.

Caracterizarea materialelor de tip C

În urma analizelor efectuate asupra materialelor de tip B, în special analizele privind fotoconducția, am proiectat materialele de tip C, pentru care am dublat cantitățile de agenți anorganici (cloruri metalice) urmând să verific dacă valoarea fotoconductivității are legătură cu concentrația agenților anorganici sau numai cu prezența acestora.

În plus, am proiectat materiale modificate cu cantități crescătoare de soluție a agenților anorganici în DMF și, deși nu am mai așteptat perioade foarte lungi de timp, am prevăzut și analiza dependenței proprietăților de durata de pregătire a materialelor înainte de formare. Ca și în cazul materialelor de tip B, am prevăzut și analiza efectului prezenței câmpului magnetic în timpul polimerizării.

6.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip C

În fig.6.1. sunt redate dependențele de temperatură ale materialelor de tip C în funcție de momentul turnării și se poate observa faptul că materialele Cx3 (cele cu cel mai mare conținut de agenți de modificare) prezintă cele mai mari valori ale conductivității electrice și au un comportament de tip semiconductor (creșterea valorii conductivității electrice odată cu creșterea temperaturii). Mai mult decât atât, aceste materiale prezintă o variație liniară a conductivității electrice cu temperatura (excepția este materialul C33).

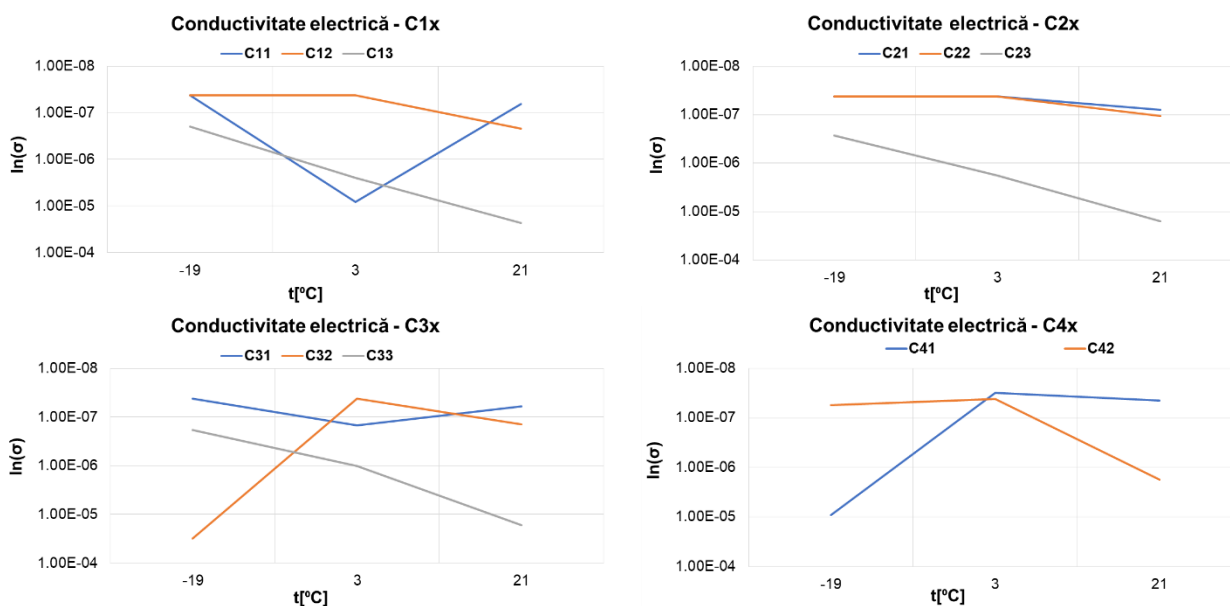


Fig.6.1. Dependența de temperatură a conductivității electrice a materialelor de tip C în funcție de momentul turnării

În fig.6.2. se poate observa și mai bine ceea ce am descris mai sus. Comportamentul tuturor materialelor de tip C1x este aproape identic (excepția fiind C41) – este vorba despre rășină epoxidică cu aceeași cantitate de soluție de agenți anorganici în DMF – există un punct de maxim al conductivității (nu neapărat la 3°C).

Este surprinzător și faptul că valorile conductivității electrice a materialelor formate cu 50ml de soluție în DMF a clorurilor metalice, respectă aproape aceeași dependență de temperatură indiferent de momentul turnării (excepția, de această dată este materialul C32).

Cu o asemenea varietate a rezultatelor este foarte greu de precizat ce anume se întâmplă. Am construit cercetarea pe ipoteza că durata pregătirii materialului (asociată cu efectul aplicării câmpului electric sinusoidal – de această dată doar prin intermediul electrozilor de grafit) ar putea determina formarea unor nanostructuri ceramice cu conductivitate electrică ridicată – această ipoteză este clar invalidată de materialele Cx3 care au același comportament la aceeași cantitate de soluție de săruri metalice în DMF.

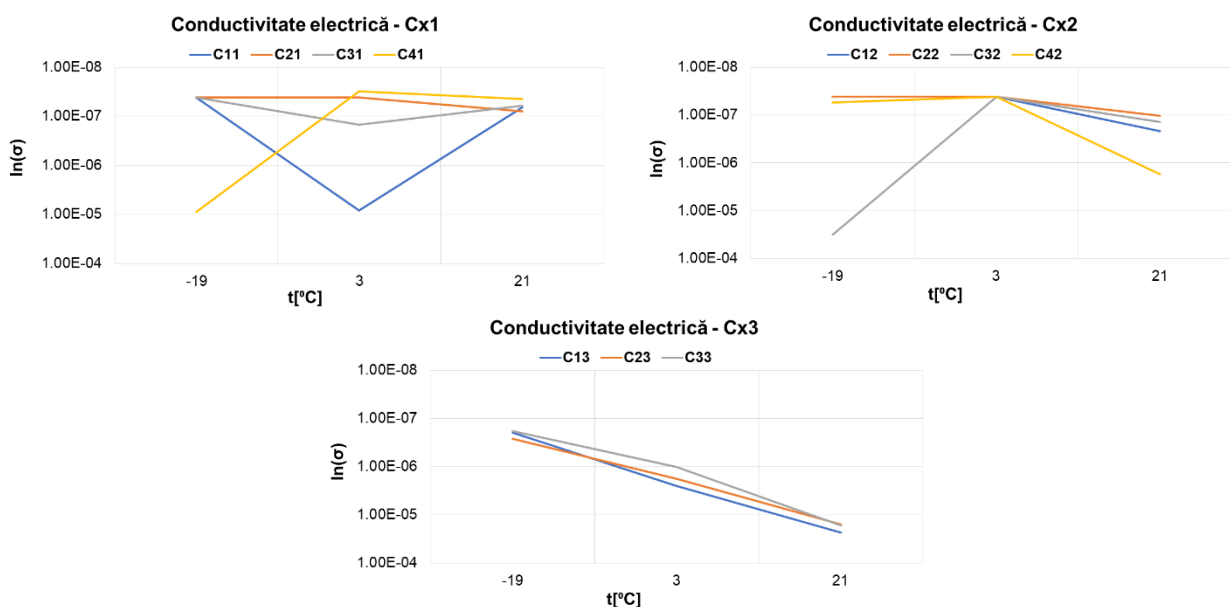


Fig.6.2. Dependența de temperatură a conductivității electrice a materialelor de tip C în funcție de cantitatea de soluție a agenților anorganici în DMF

În ceea ce privește fotoconductivitatea materialelor, aceasta a fost determinată în aceleași condiții folosite și în cazul materialelor de tipurile A și B. Așteptările au fost legate de creșteri ale valorilor acestui parametru datorită concentrației mai mari a agenților anorganici. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în fig.6.3.

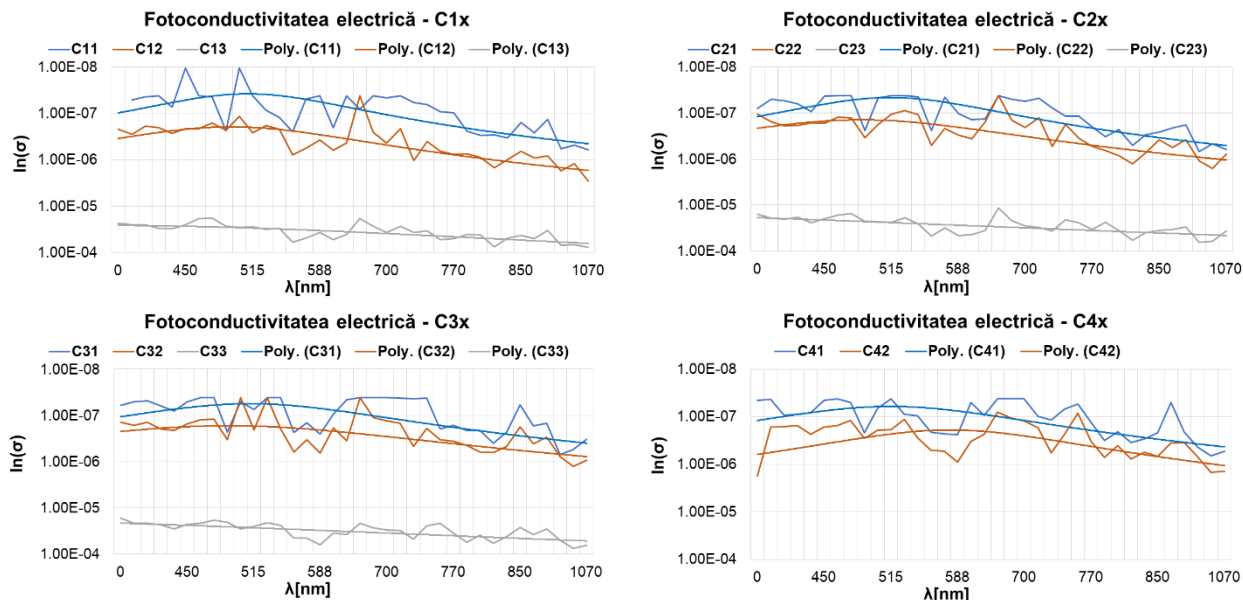
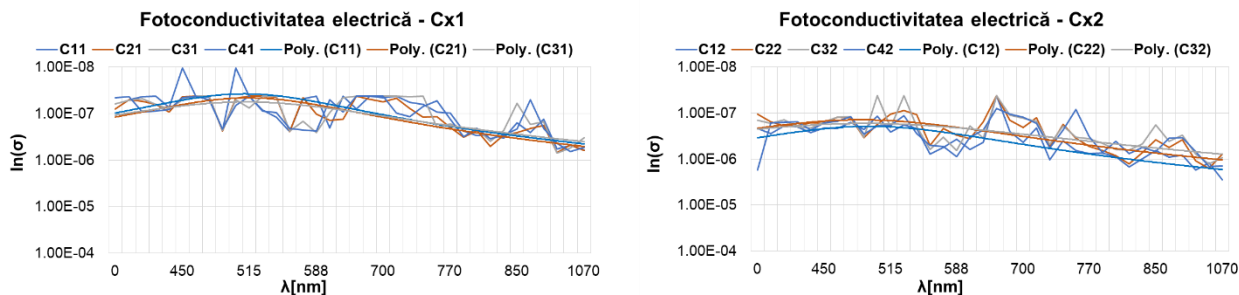


Fig.6.3. Fotoconductivitatea electrică a materialelor de tip C în funcție de momentul turnării

În afara comportamentului de tip semiconductor constat la analiza datelor prezentate anterior (dependența conductivității electrice de valoarea temperaturii) analiza datelor prezentate în fig.6.3. indică faptul că materialele de tip x3 (realizate cu 75ml soluție a agenților anorganici în DMF) prezintă cele mai mari valori ale fotoconductivității electrice și, dacă analizăm și fitările polinomiale, aceste valori cresc liniar odată cu creșterea lungimii de undă a radiației electromagnetice incidente. Și de această dată trebuie să spun că îmi pare foarte rău că nu am putut forma și materialele C43 și C43m.

Dacă asociem acest fapt cu observația legată de lipsa efectelor datorate aplicării câmpului electric sinusoidal, prin intermediul electrozilor de grafit, în timpul pregătirii s-ar putea concluziona că, în cazul materialelor Cx3, s-au obținut structuri stabile (nu sunt afectate de aplicarea câmpului electric sinusoidal) cu proprietăți remarcabile.



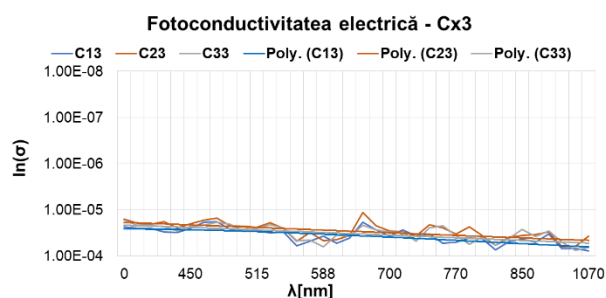


Fig.6.4. Fotoconducitivitatea electrică a materialelor funcție de concentrația agenților anorganici

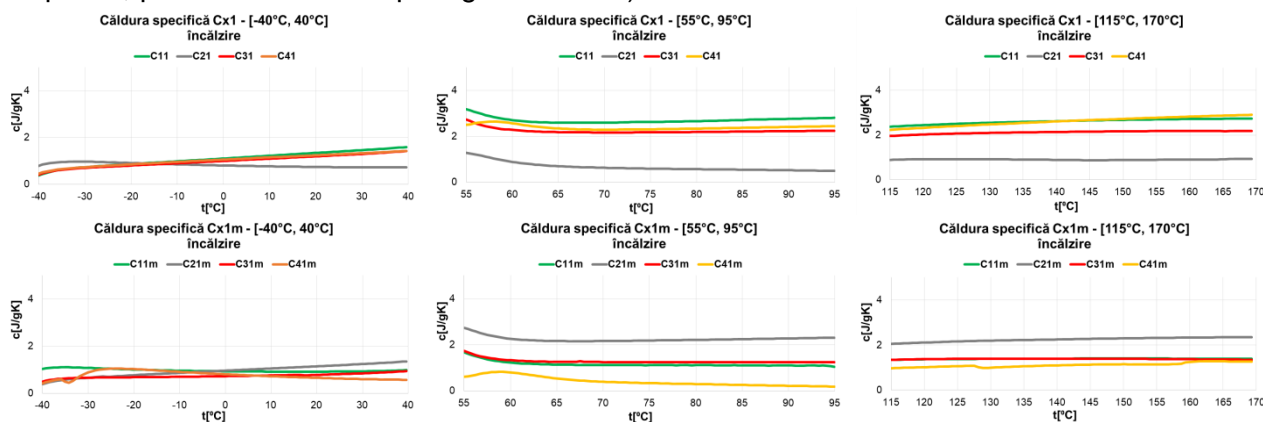
Analizând datele prezentate în fig.6.4. se poate observa faptul că cea mai mare fotoconducitivitate o prezintă materialul C13, urmat de C33 și, în final, C23. În condițiile în care fitările polinomiale sunt, practic, drepte paralele și aproape echidistante, concluzia ar fi că cel mai fotoconducitiv material este cel format după o săptămână de pregătire a amestecului polimerizabil modificat.

6.1.1. Analiza proprietăților electrice ale probelor de tip C – concluzii

- materialele Cx1 prezintă o concentrație dublă agenților anorganici, comparativ cu materialele de tip B (prezentate în capitolul 5) și comportamentul lor, din punctul de vedere al dependenței conductivității electrice de temperatură și din cel al fotoconducitivității, este asemănător celui al materialelor de tip B;
- fotoconducitivitatea electrică a materialelor de tip Cx2 este ușor mai ridicată decât cea a materialelor de tip Cx1, dar nu atât de mare cât să se poată concluziona că există o legătură de directă proporționalitate a fotoconducției electrice cu concentrația agenților anorganici (de patru două ori mai mare, în cazul materialelor Cx2, față de Cx1);
- pentru materialele de tip C se poate spune că nu există dependență a conductivității electrice sau a fotoconducitivității electrice de durata procesului de pregătire a amestecului polimerizabil;

6.2. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip C

În fig.6.6. sunt redate curbele care descriu valorile căldurii specifice ale materialelor Cx1 (care au o concentrație dublă a agenților anorganici, comparativ cu materialele B) și care au fost formate la diverse momente, după cum arătat mai sus. Astfel, în loc de câte trei materiale analizate, de această dată sunt prezentate câte patru materiale (câte opt dacă ținem cont de faptul că fiecare dintre materialele analizate au fost realizate în varianta polimerizare naturală, respectiv, polimerizare în câmp magnetic extern).



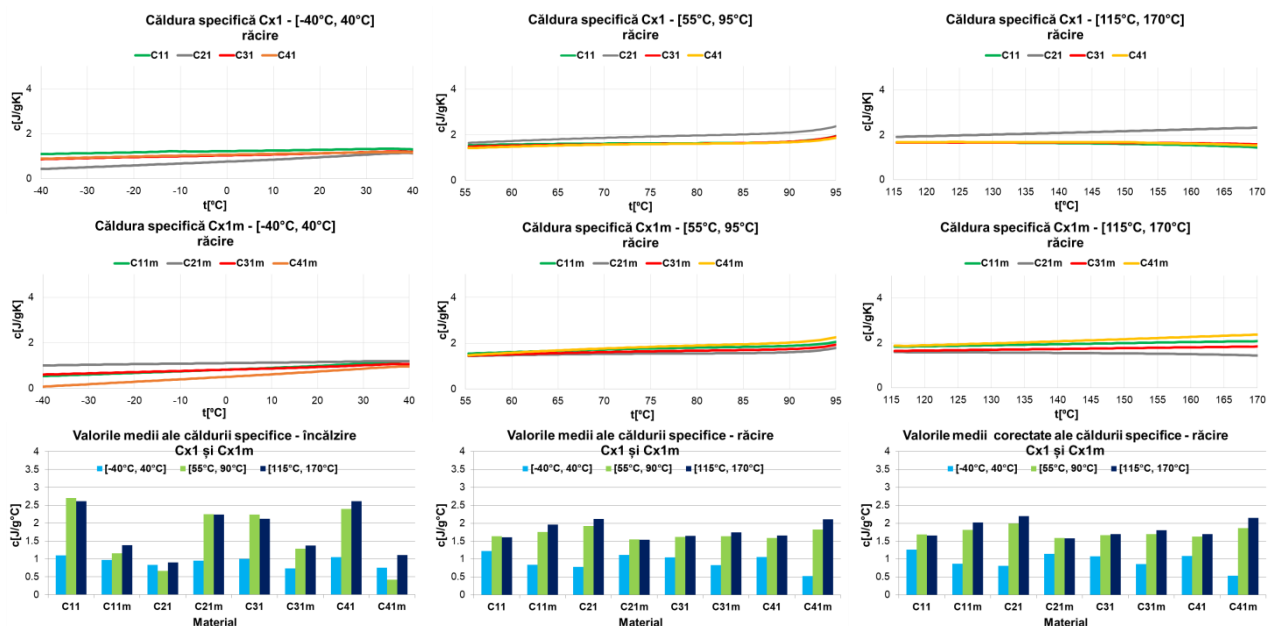


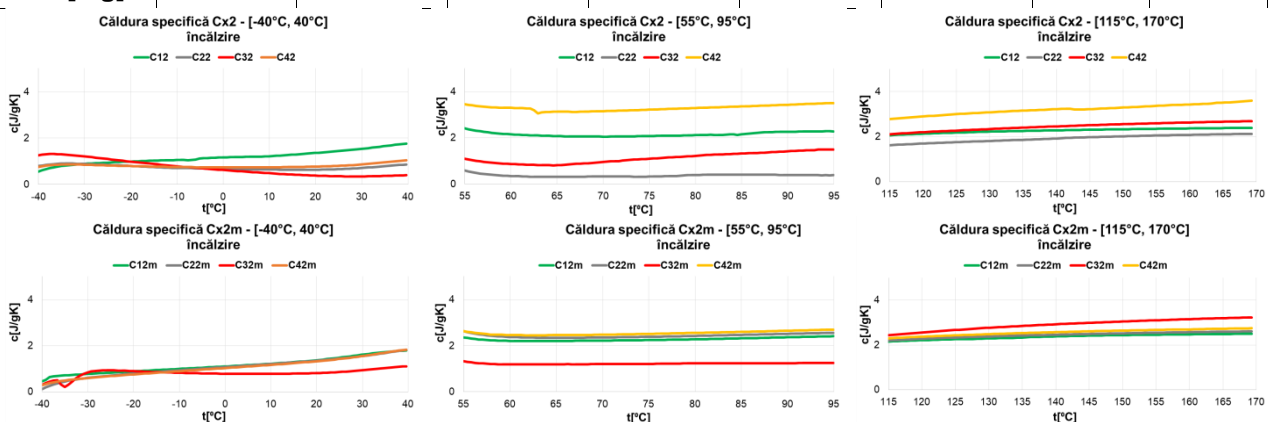
Fig.6.6. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip C, cu cea mai mică valoarea a concentrației de agenți anorganici, formate după cele patru perioade de pregătire

În cazul materialelor de tip B am arătat că există un material cu o valoare extrem de mare a căldurii specifice (raportat la valorile specifice rășinii epoxidice). În cazul materialelor de tip Cx1 (fig.6.6.) singurul material cu comportament interesant este C12 (turnat după pregătire a amestecului timp de o săptămână), care prezintă o valoare mare a căldurii specifice pe curbele de încălzire (la temperaturi pozitive) față de celelalte trei materiale, dar o valoare mai mică a căldurii specifice, pe aceleași intervale de temperatură) raportat la aceleași celelalte trei materiale.

În tabelul 6. sunt redate, ca și în cazul analizei materialelor de tip B, pierderile de masă înregistrate la efectuarea testelor DSC (valori medii ale pierderilor de masă ale celor trei epruvete analizate din fiecare material). Se poate observa o scădere a cantității pierdute la materialele formate în câmp magnetic extern, comparativ cu omoloagele polimerizate natural. Excepția este perechea C31, C31m.

Tabelul 6. Pierderile de masă ale materialelor Cx1 și Cx1m, în timpul testelor DSC

material	C11	C11m	C21	C21m	C31	C31m	C41	C41m
Δm [mg]	1.27	1.17	1.47	1.07	1.27	1.30	1.03	0.83



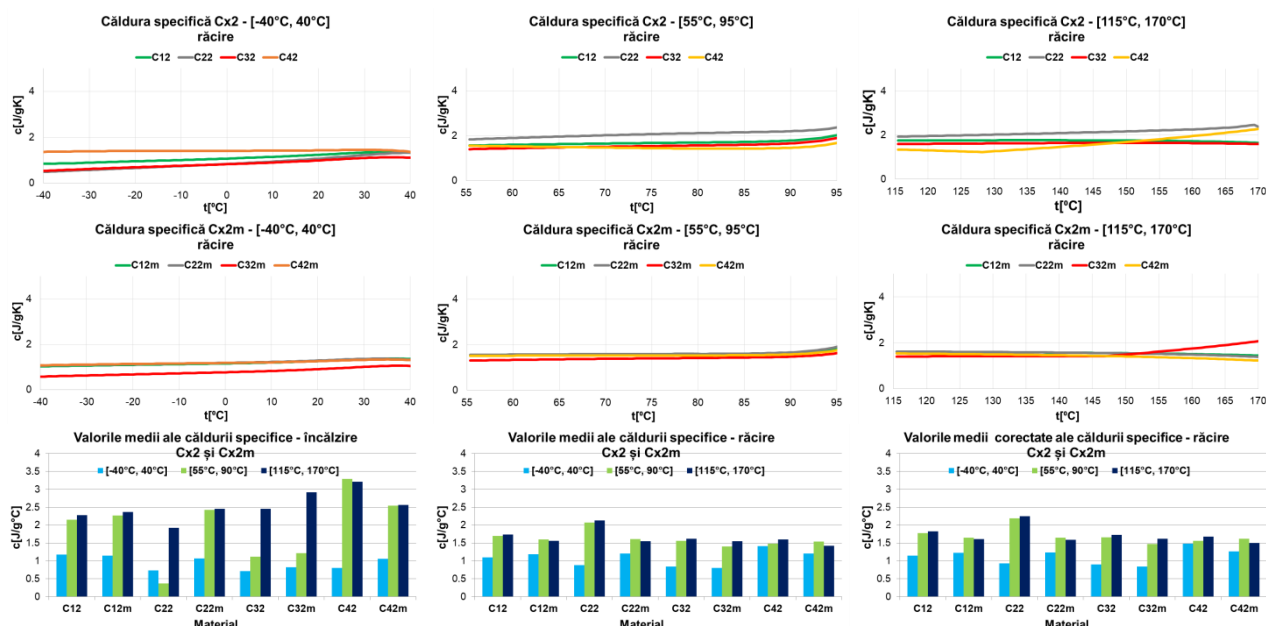


Fig.6.7. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip C, cu valoarea intermediară a concentrației de agenți anorganici, formate după cele patru perioade de pregătire

În ceea ce privește materialele cu fracție volumică 0.10 a soluției de agenți anorganici în DMF – materiale de tip Cx2 – situația evoluției căldurii specifice (pe intervalele de temperatură alese) este prezentată în fig.6.7. Între materiale pot exista diferențe de concentrație a agenților anorganici, dat fiind faptul că în perioada de pregătire dintre turnări, probabil, anumite cantități de solvent s-au vaporizat. Cum eu am preluat 50ml de soluție (de fiecare dată), dacă o anumită cantitate de solvent s-a vaporizat, concentrația agenților anorganici a crescut.

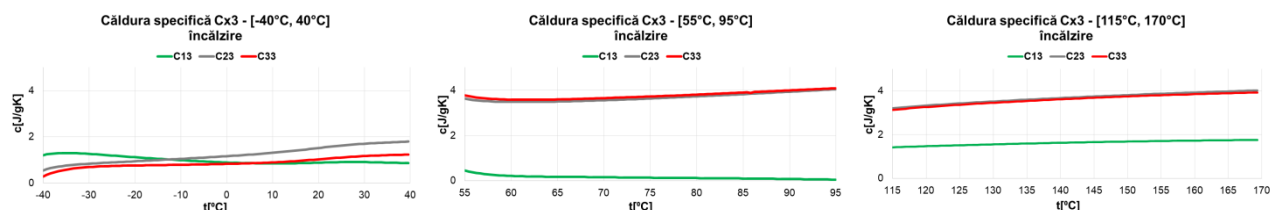
În ceea ce privește pierderile de substanță înregistrate în timpul realizării testelor DSC – tabelul 7. – se poate observa, din nou, faptul că aplicarea câmpului magnetic extern determină reducerea pierderilor de substanță. Materialele pereche sunt formate în același moment și, deci, au același conținut de DMF și, respectiv, de agenți anorganici. Cantitatea de DMF este dublă, comparativ cu materialele de tip Cx1 (la același x).

Tabelul 7. Pierderile de masă ale materialelor Cx2 și Cx2m, în timpul testelor DSC

material	C12	C12m	C22	C22m	C32	C32m	C42	C42m
Δm [mg]	1.97	1.17	2.10	1.07	2.13	1.67	1.97	1.97

În aceste condiții era de așteptat ca pierderile înregistrate să fie mai mari decât în cazul materialelor de tip Cx1 și Cx1m – ceea ce este evident dacă analizăm comparativ datele din tabelele 6 și 7. Astfel se poate concluziona că pierderea de substanță este legată mai ales de vaporizarea solventului (DMF). Cum aplicarea câmpului magnetic extern în timpul polimerizării produce reducerea semnificativă a pierderii de masă (excepție perechea C42, C42m) se poate concluziona că prezența câmpului magnetic determină o legare mai bună a solventului în rășina epoxidică.

În fig.6.8. sunt redate datele experimentale obținute pentru cele trei perechi de materiale modificate cu cea mai mare cantitate de soluție – fracție volumică 0.15.



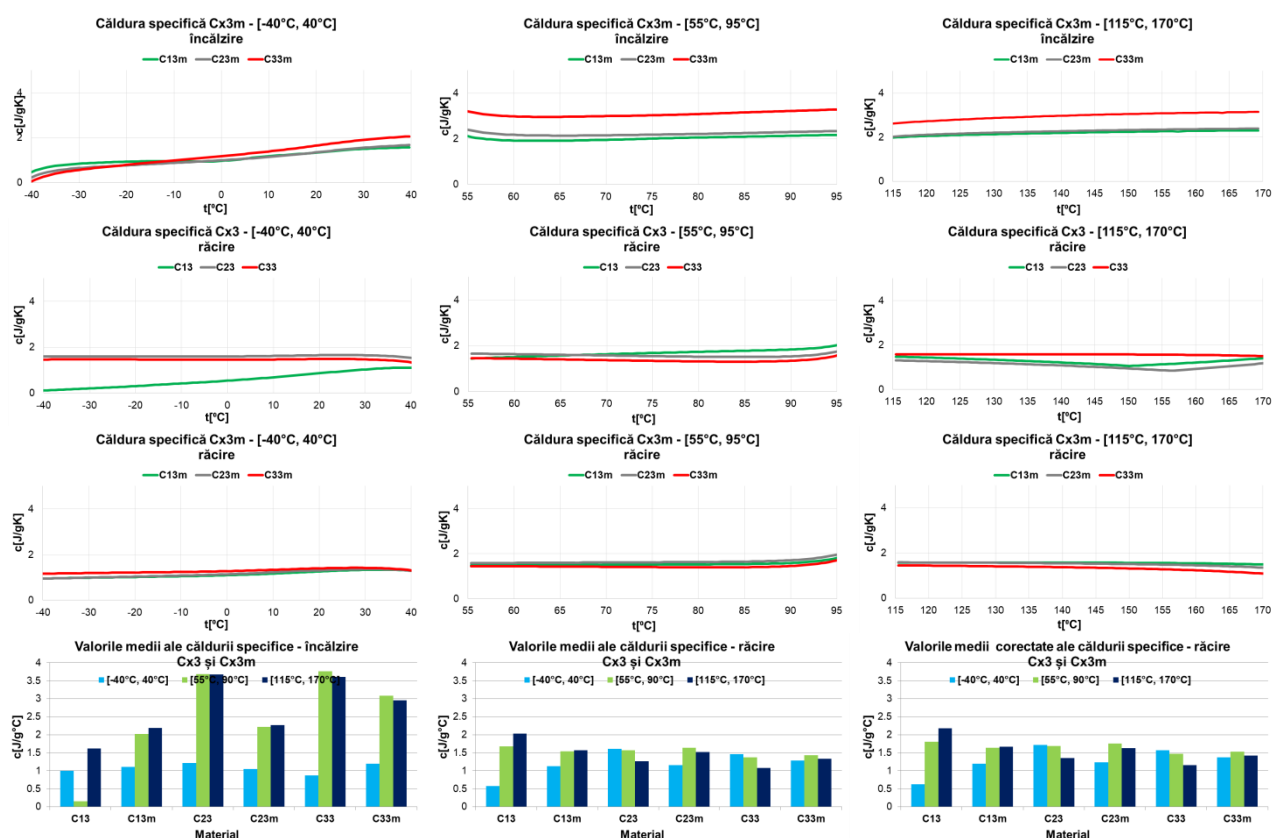


Fig.6.8. Căldura specifică a materialelor polimerice modificate tip C, cu cea mai mare valoarea a concentrației de agenți anorganici, formate după cele patru perioade de pregătire

Pe segmentele de încălzire, mai ales la valori pozitive ale temperaturii, se pot observa valori destul de mari ale căldurii specifice – nu atât de mari, totuși, ca cele observate în cazul materialelor de tip B.

Cum era de așteptat, în toate cazurile, valorile medii corectate ale căldurii specifice sunt superioare celor măsurate – este vorba numai despre segmentele de răcire. Nu se pot trage niciun fel de concluzii cu privire la efectul aplicării câmpului magnetic extern în timpul polimerizării.

Tabelul 8. Pierderile de masă ale materialelor Cx1 și Cx1m, în timpul testelor DSC

material	C13	C13m	C23	C23m	C33	C33m
Δm [mg]	3.27	2.77	2.90	3.07	2.57	3.07

În tabelul 8. sunt redate pierderile de masă medii înregistrate pentru materialele Cx3 și Cx3m și se poate observa că pierderile de substanță ale materialelor polimerizate în câmp magnetic sunt mai mari decât cele ale omoloagelor lor polimerizate natural (cu excepția perechii C13, C13m). Această situație este opusă celei constatate la materialele Cx1 și Cx2 și ar putea fi explicată prin prezența unei mai mari cantități de agenți anorganici în matricea epoxidică. Efectul câmpului magnetic s-ar datora acestei cantități mai mari, care ar contrabalansa cantitatea mai mare de DMF.

6.2.1. Analiza proprietăților termice ale probelor de tip C – concluzii

- pierderile de substanță, în urma efectuării testelor termice, sunt mai mari decât cele înregistrate în cazul materialelor de tip B;
- nu se înregistrează valori foarte mari ale căldurii specifice (ca în cazul materialelor de tip B), dar există materiale care prezintă (pe segmentele de încălzire) valori relativ mari ale acestui paramateru;
- pentru concentrații mici ale soluției agenților anorganici în DMF, câmpul magnetic extern (aplicat în timpul polimerizării) reduce pierderile de substanță, sugerând un efect de cuplare a DMF la rășina epoxidică;
- un studiu viitor ar trebui realizat cu câmp magnetic uniform, pentru a putea identifica efectul real al prezenței acestuia în timpul polimerizării.

6.3. Analiza proprietăților mecanice ale probelor de tip C

Pentru cele ce urmează, trebuie să precizez faptul că, în baza cercetărilor efectuate de Georgel Miha și Mihaela-Claudia Gorovei, este de așteptat ca materialele să fie mai moi (module de elasticitate cu valori mai mici) pe măsură ce crește cantitatea de solvent utilizată pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice, chiar dacă, în același timp, crește cantitatea de agenți anorganici.

6.3.1. Teste de tracțiune ale probelor de tip C

În fig.6.9. sunt prezentate curbele σ/ϵ individuale (pentru fiecare epruvetă) și curbele medii (roșu) σ/ϵ care descriu comportamentul la întindere al epruvetelor materialelor formate cu 25ml soluție a agenților anorganici în DMF, după aplicarea tratamentelor de pregătire a soluției înainte de turnarea amestecurilor polimerizabile.

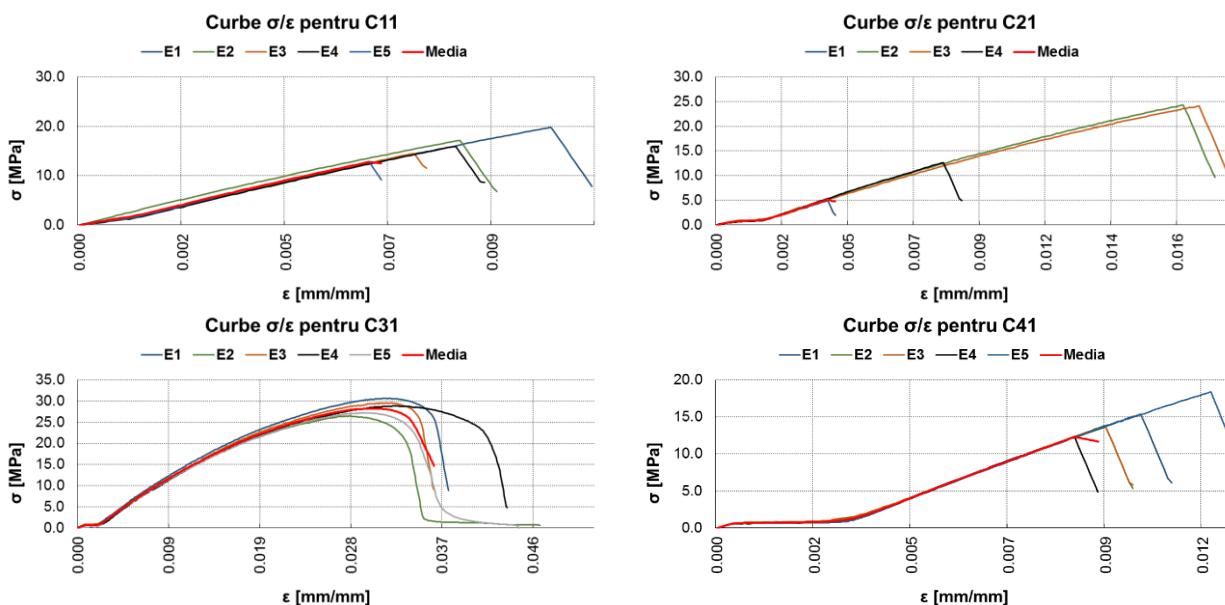


Fig.6.9. Curbele σ/ϵ ale materialelor modificate cu 25ml soluție a agenților anorganici în DMF

Cea mai evidentă observație este legată de aspectul diferit al curbelor individuale (și al curbei medii) corespunzătoare epruvetelor materialului C31. Sunt evidente pasajele, practic orizontale, care apar în profilurile curbelor σ/ϵ ale materialelor C21, C31 și C41. Aceste pasaje sunt mai ușor de observat în detaliile prezentate în fig.6.10.

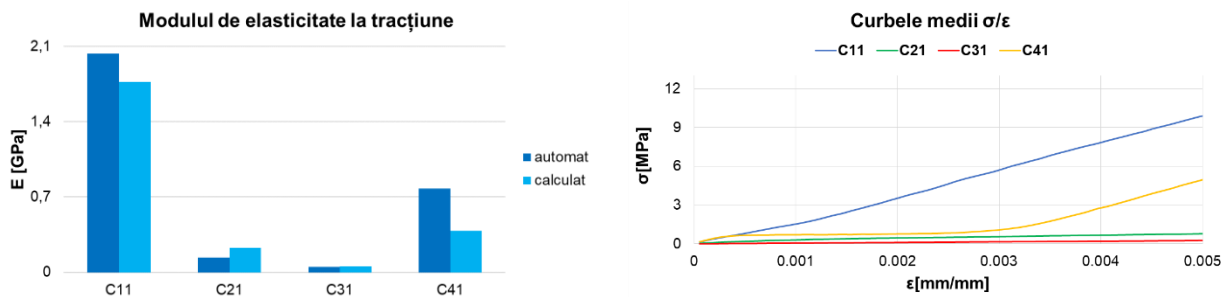


Fig.6.10. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx1

Este interesant faptul că materialele C21 și C31 prezintă (în domeniul micilor deformații specifice) același tip de comportament (cu un plus pentru C21), în timp ce, materialul C11 păstrează caracteristicile rășinii epoxidice (comportament rigid). În cazul materialului C41, care prezintă rupere rigidă, dar după depășirea palierului orizontal comportamentul este asemănător celui al materialelor C11 și C21. În ceea ce privește valorile modulelor de elasticitate la întindere, este evident că C31 prezintă cea mai mică valoare a parametrului.

În fig.6.11. sunt redată curbele individuale și curbele medii obținute la testarea epruvetelor materialelor Cx1m (omoloage materialelor Cx1, dar polimerizate în prezența câmpului magnetic extern).

Din analiza profilului curbelor se poate concluziona că prezența câmpului magnetic nu modifică tipul de răspuns al materialului. C31m are, ca și C31, comportament diferit față de celelalte trei materiale analizate care, la rândul lor nu prezintă modificări în comparație cu omoloagele lor.

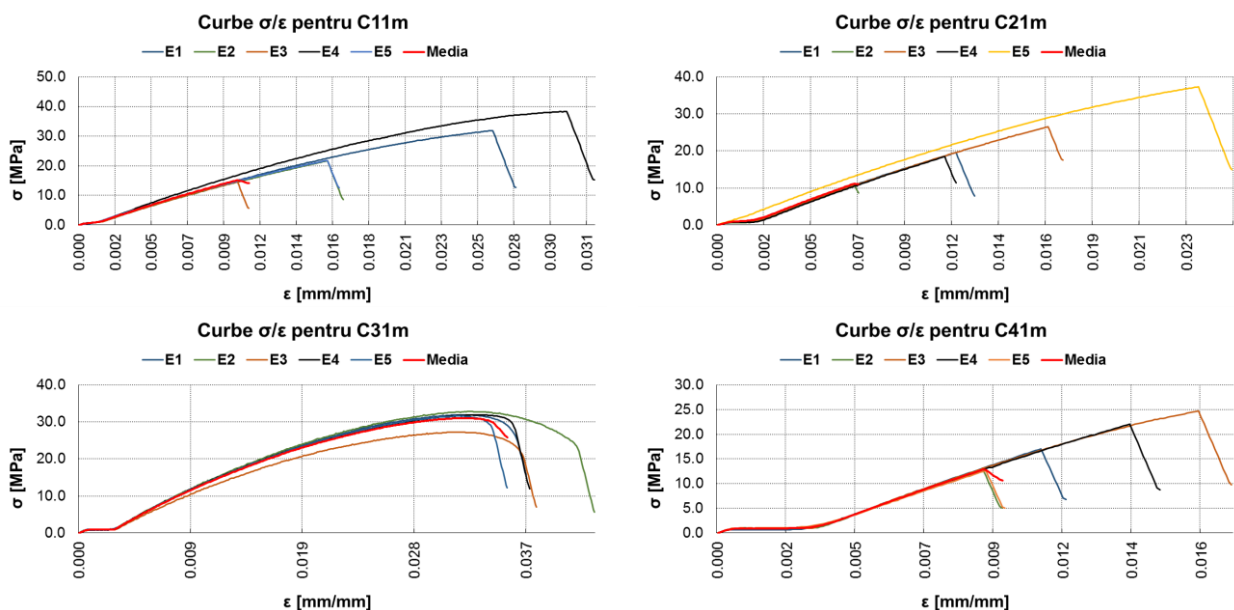


Fig.6.11. Curbele σ/ϵ ale materialelor modificate cu 25ml soluție a agenților anorganici în DMF, polimerizate în câmp magnetic extern

În ceea ce privește valorile modulelor de elasticitate ale materialelor Cx1m, acestea sunt prezentate în fig.6.12. și se poate observa o reducere a acestor valori comparativ cu cele înregistrate pentru materialele omoloage. În egală măsură, detaliile curbelor medii ale materialelor analizate confirmă enunțul de mai sus legat de asemănarea profilurilor curbelor cu profilurile curbelor omoloage (Cx1).

Reduceri ale valorilor modulelor de elasticitate la întindere, pentru materialele polimerizate în prezența câmpului magnetic extern, reamintesc, au fost observate și în cazul analizei materialelor de tip B.

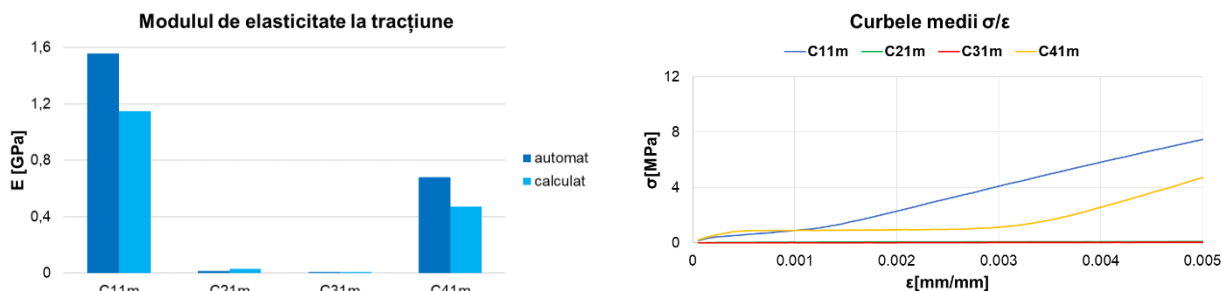


Fig.6.12. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx1 m

Următoarele materiale sunt cele modificate cu o fracție volumică de 0.10 a soluției în DMF a agenților anorganici în rășina epoxidică – Cx2 și Cx2m, cu x luând aceleași valori (de la 1 la 4) și reprezentând momentul formării materialului.

Relativ la prezența agenților anorganici în rășina epoxidică, aceasta este de patru ori mai mare decât cea corespunzătoare oricărui material de tip B. În același timp, prezența DMF este dublă și cum acesta este un plastifiant rezultatul ar trebui să fie materiale mai moi.

În fig.6.13. sunt prezentate curbele tensiune/deformație individuale și curbele tensiune/deformație medii pentru epruvetele testate ale materialelor Cx2. Schimbarea profilului curbelor (comparativ cu materialele Cx1) confirmă cele scrise mai înainte – materialele au un comportament diferit, aspect confirmat și de reducerea semnificativă a valorilor rezistențelor la rupere prin întindere.

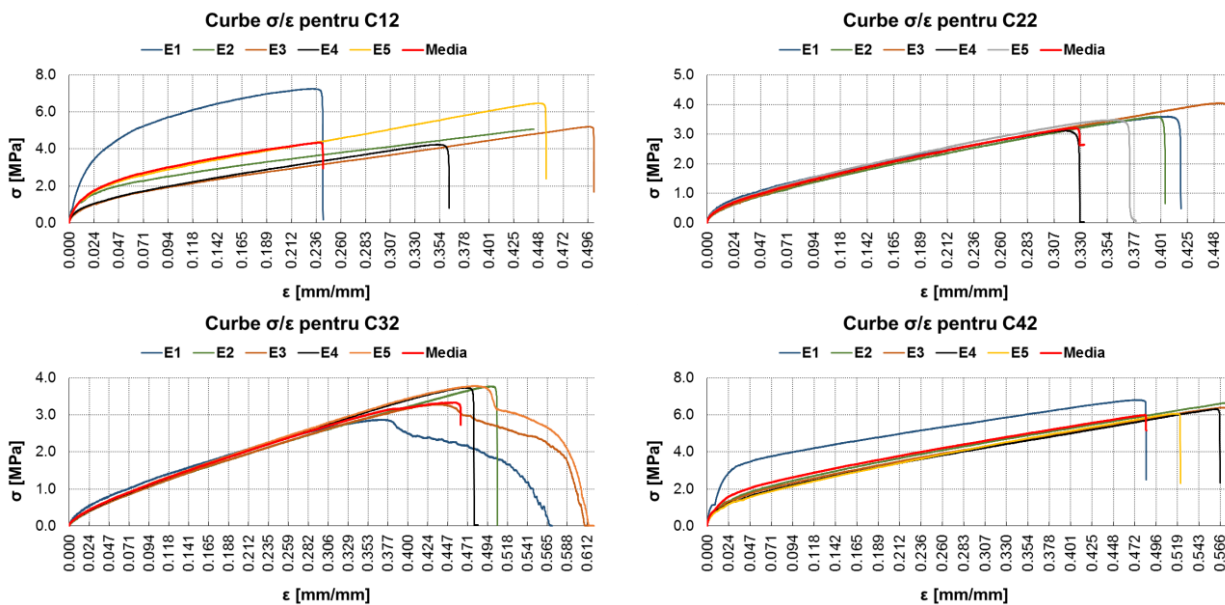


Fig.6.13. Curbele σ/ϵ ale materialelor modificate cu 50ml soluție a agenților anorganici în DMF

Se poate constata și faptul că, pentru materialul C32 (turnat după două săptămâni de pregătire) trei dintre epruvete nu se rup. Este interesant și faptul că, între materialele analizate, epruvetele corespunzând lui C22 și C32 prezintă răspunsuri apropiate (se poate include aici și materialul C42, cu excepția epruvetei E1), în timp ce, materialul C12 (turnat imediat după obținerea soluției agenților anorganici în DMF) prezintă o împrăștiere semnificativă a

rezultatelor. Aceasta ar putea constitui o dovadă a omogenității materialelor formate după pregătirea de lungă durată a soluției agenților anorganici în DMF.

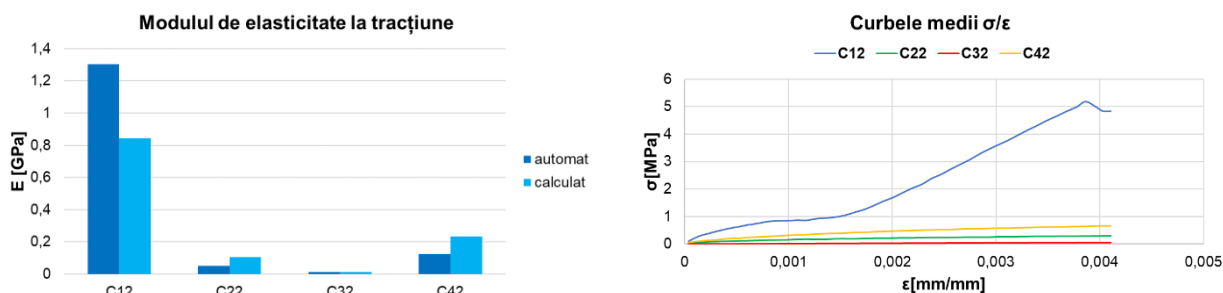


Fig.6.14. Modurile de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx2

În fig.6.14. sunt prezentate valorile modulelor de elasticitate și detaliile (în domeniul micilor deformații) curbelor medii tensiune/deformație ale materialelor analizate mai sus.

În fig.6.15. sunt redate curbele individuale și curbele medii (tensiune/deformație) ale materialelor modificate cu 50ml soluție a clorurilor metalice în DMF și polimerizate în prezența câmpului magnetic extern.

De această dată se poate constata faptul că toate epruvetele testate se rup. În cazul C42m (ca și în cazul C42) o singură epruvetă (și tot E1) are un comportament diferit. Răspunsurile epruvetelor sunt mai puțin împrăștiate pentru materialele C12m și C32m (materiale omogene?).

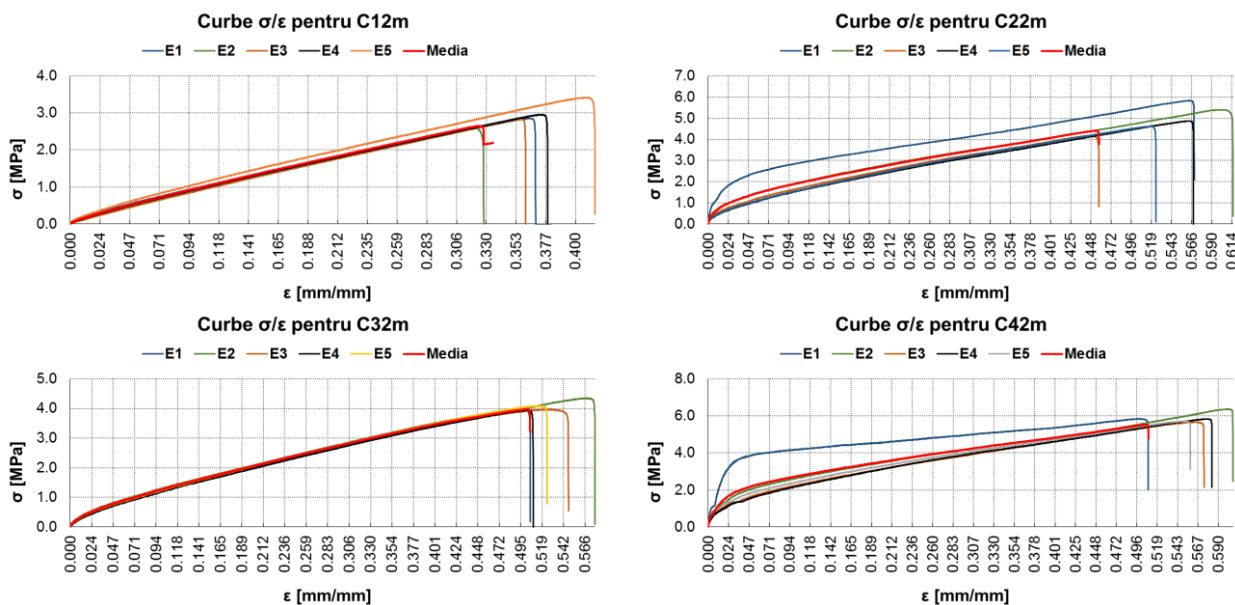


Fig.6.15. Curbele σ/ϵ ale materialelor modificate cu 50ml soluție a agenților anorganici în DMF, polimerizate în câmp magnetic extern

O analiză a rezistenței la rupere prin întindere relevă faptul că prezența câmpului magnetic extern în timpul polimerizării afectează materialul C12, dar are efecte pozitive pentru celelalte trei materiale.

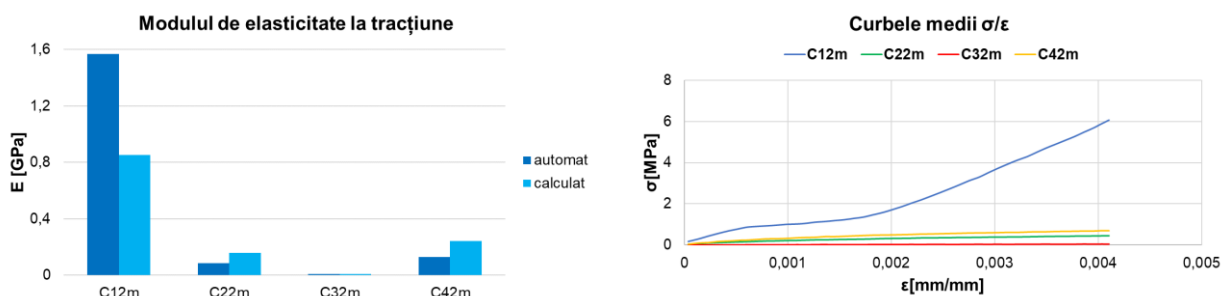


Fig.6.16. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx2m

În ceea ce privește valorile modulelor de elasticitate la întindere (fig.6.16.) se poate observa o ușoară creștere în ceea ce privește materialul C22m, cu valori mai mari decât omologul C22, dar și pentru C42m în comparație cu C42.

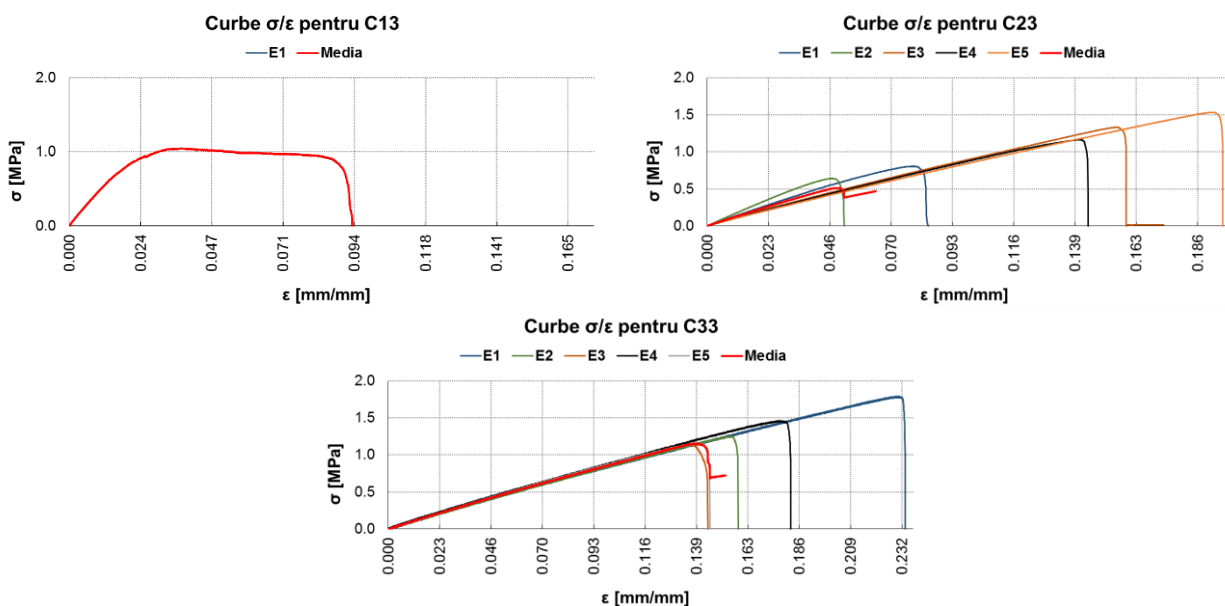


Fig.6.17. Curbele σ/ϵ ale materialelor modificate cu 75ml soluție a agenților anorganici în DMF

Curbele individuale și curbele medii corespunzătoare testelor de întindere efectuate pe epruvetele materialelor Cx3 sunt redată în fig.6.17. După cum se poate observa, în cazul materialului C13, din păcate, am avut la dispoziție o singură epruvetă. Din acest motiv, evident, în reprezentare apare o singură curbă. Această situație (nedorită) a fost generată de faptul că, în cazul acestui material am înregistrat pierderi de amestec polymerizabil datorită unei imperfecțiuni de închidere a matriței.

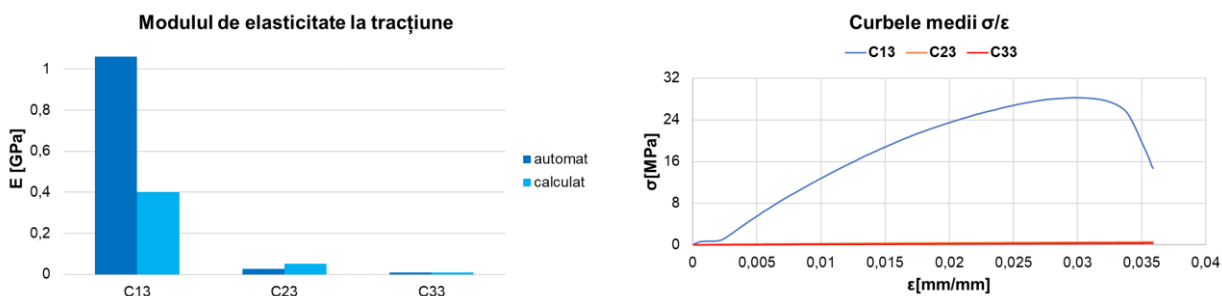


Fig.6.18. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx3

Valorile modulelor de elasticitate sunt mult reduse față de cele înregistrate în cazul materialelor Cx1 și Cx2 (din cauza cantității mari de DMF), așa după cum se poate remarca în fig.6.18. prin comparație cu fig.6.10. și fig.16.14.

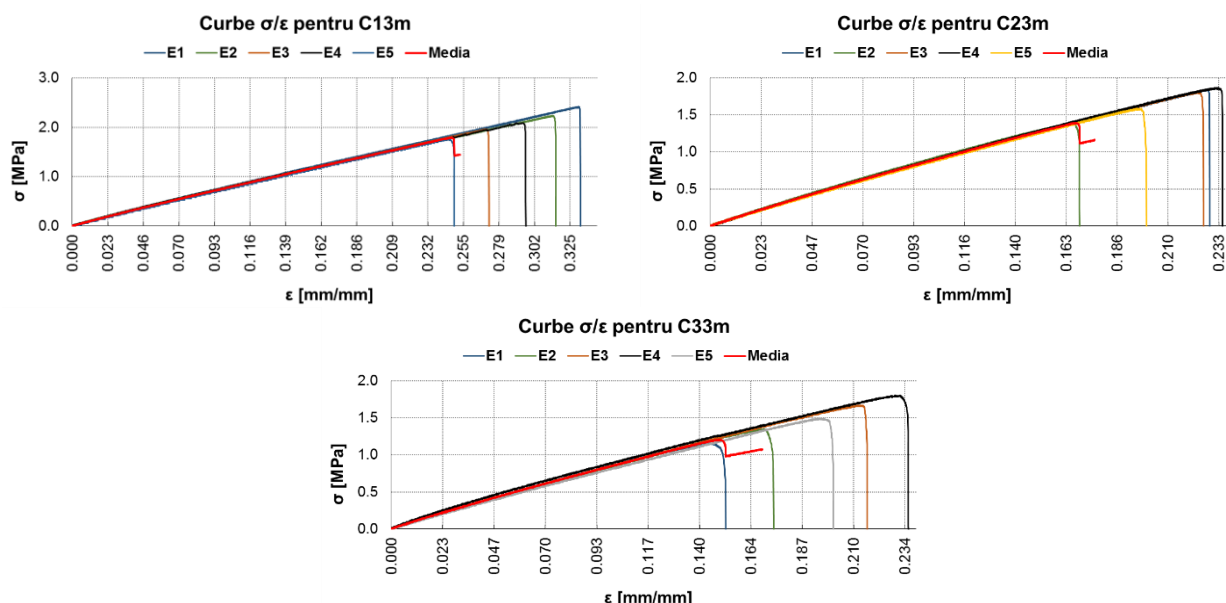


Fig.6.19. Curbele σ/ϵ ale materialelor modificate cu 75ml soluție a agenților anorganici în DMF, polimerizate în câmp magnetic extern

În mod surprinzător, polimerizarea materialelor Cx3 în câmp magnetic extern, adică materialele Cx3m au răspunsuri elastice asemănătoare (fig.6.19.). Se poate observa o reducere a rezistenței la rupere odată cu durata procesului de pregătire anterior turnării. Probabil că dacă aș fi avut suficient material și aș fi reușit să torn și ultimele două materiale C43 și C43m s-ar fi putut constata aceeași tendință (am făcut o observație asemănătoare și în cazul analizei fotoconductivității electrice a acestor materiale).

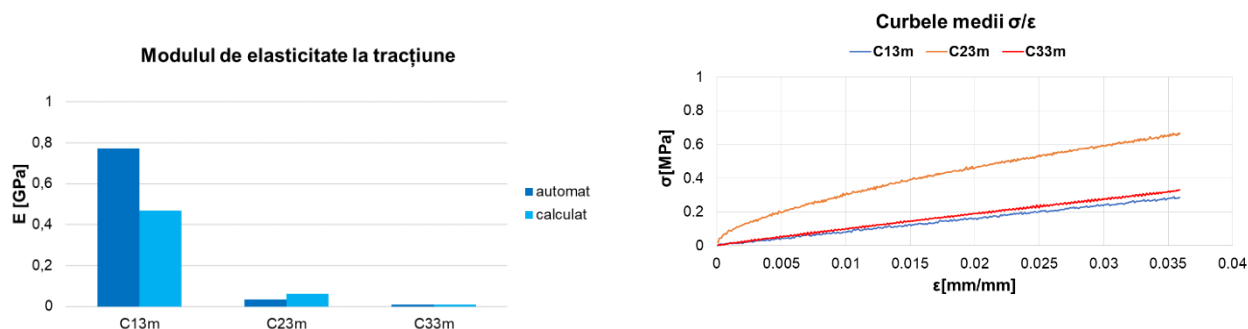


Fig.6.20. Modulele de elasticitate și detaliile curbelor tensiune/deformație – Cx3m

În fig.6.20. sunt redată valorile modulelor de elasticitate ale materialelor Cx3m (polimerizate în prezența câmpului magnetic) și detaliile curbelor tensiune/deformație pentru domeniul micilor deformații. Comparativ cu datele prezentate în fig.6.18. se poate observa reducerea valorilor modulelor de elasticitate.

6.3.2. Teste de tracțiune ale probelor de tip C - concluzii

- materialele cu cea mai bună fotoconductivitate electrică (Cx3) prezintă cele mai slabe performanțe mecanice;
- se poate constata o reducere a valorilor rezistențelor la rupere prin întindere și, corespunzător, o reducere a valorilor modulelor de elasticitate la întindere, odată cu creșterea cantității de soluție a agenților anorganici utilizată pentru modificarea rășinii epoxidice;

- nu se pot decela reguli cu privire la efectul duratei pregătirii soluției (la aceeași cantitate utilizată pentru modificarea rășinii epoxidice) asupra performanțelor mecanice ale materialelor obținute;
- odată cu creșterea cantității de soluție a clorurilor metalice în DMF, utilizată pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice, epruvetele testate au răspunsuri mecanice apropiate și acesta poate fi considerat un indiciu privind omogenitatea acestora.

6.3.3. Teste de încovoiere ale probelor de tip C

Ca și în cazul materialelor de tip B, testele de încovoiere în trei puncte au fost efectuate pe epruvete rectangulare având grosimea materialului (5mm), lățimea de 15mm sprijinite pe reazeme aflate la distanța de 60mm.

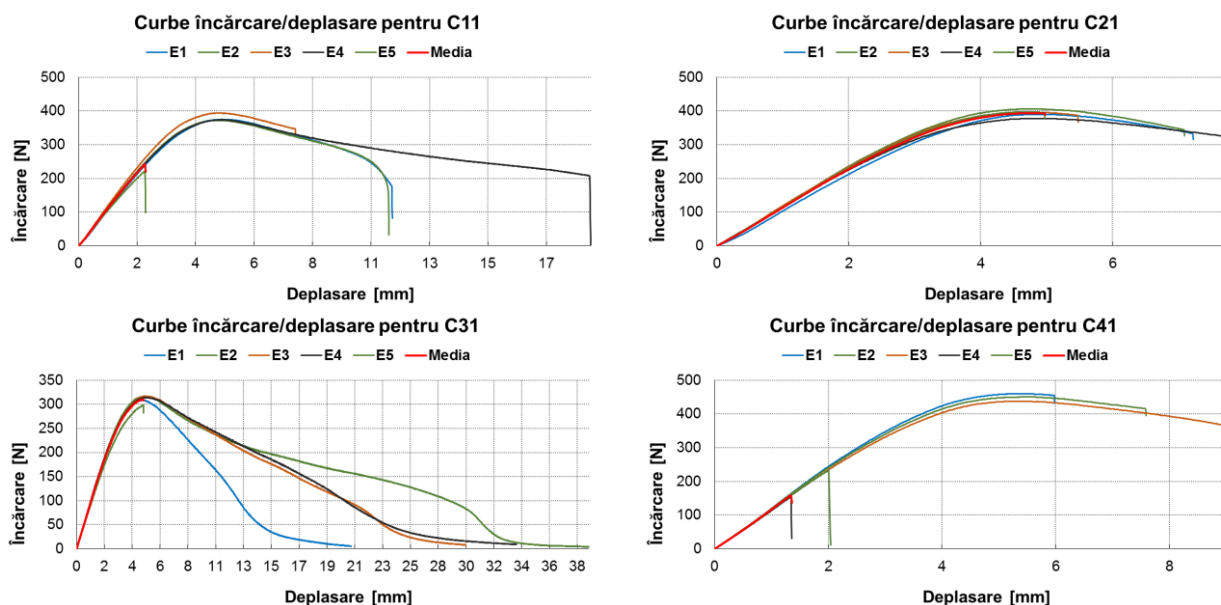


Fig.6.21. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 25ml soluție – Cx1

În fig.6.22. sunt prezentate modulele de elasticitate ale materialelor analizate și detaliile (în domeniul deplasărilor mici) ale curbelor medii încărcare/deplasare corespunzătoare materialelor Cx1.

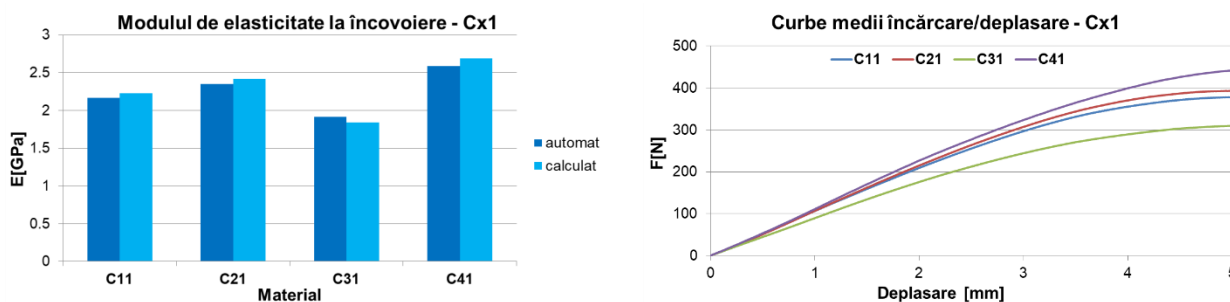


Fig.6.22. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx1

Valorile calculate ale modulelor de elasticitate la încovoiere au fost determinate așa cum am arătat la analiza materialelor de tip B, la o deplasare a poansonului de 2.5mm. Cele mai mari valori ale modulului de elasticitate corespund materialului C41 – cel pentru care procesul de pregătire a soluției a durat cel mai mult (trei săptămâni). Aceasta înseamnă că cei 25ml de soluție utilizați conțin o cantitate mai mare de agenți anorganici.

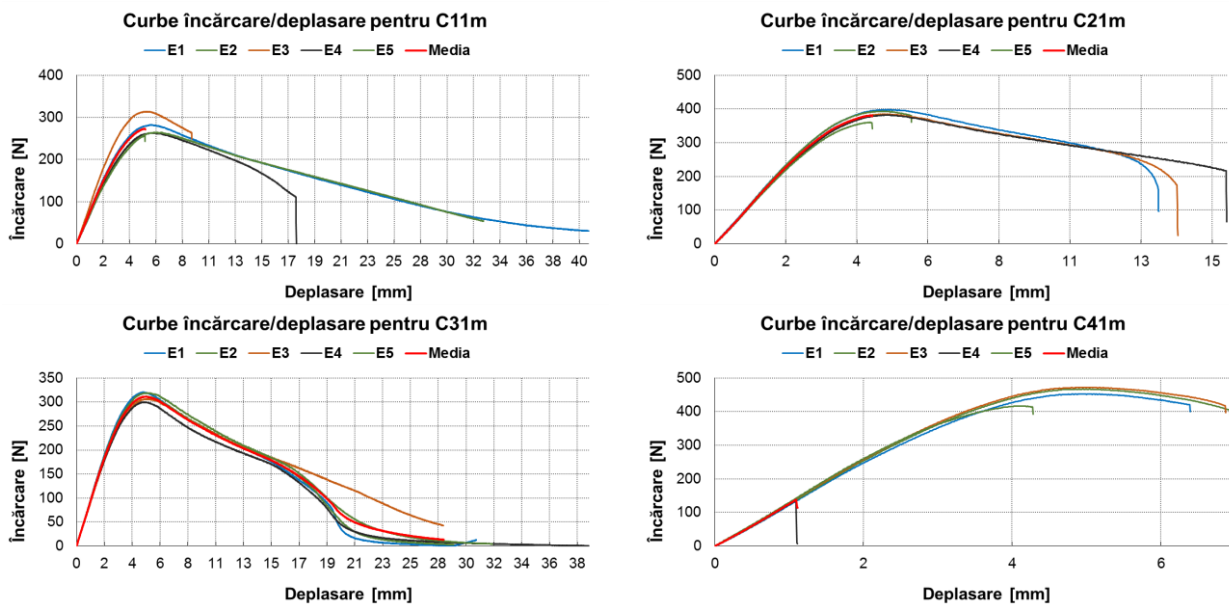


Fig.6.23. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 25ml soluție, polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – Cx1m

În fig.6.23. sunt redată curbele individuale și curbele medii corespunzătoare testelor de încovoiere în trei puncte efectuate pe epruvetele materialelor modificate cu 25ml soluție a agenților anorganici în DMF și polimerizate în câmp magnetic extern – Cx1m.

Prin comparație cu datele prezentate în fig.6.21. se poate observa că nu se modifică profilurile curbelor încărcare/deformare și nici nu se produc modificări în ceea ce privește valorile încărcărilor maxime.

În fig.6.24. sunt redată valorile modulelor de elasticitate și detaliile curbelor medii pentru materialele Cx1m și se poate observa că efectul aplicării câmpului magnetic extern este mai puternic asupra materialului C11m – o reducere de 0.7GPa a modulului de elasticitate în comparație cu omologul său C11. Pentru materialele turnate după o săptămână și, respectiv, două săptămâni de pregătire a soluției, aparent, aplicarea câmpului magnetic extern nu produce efecte asupra valorilor modulului de elasticitate la încovoiere. Pentru materialul turnat după trei săptămâni de pregătire a soluției, aplicarea câmpului magnetic extern conduce la creșterea valorii modulului de elasticitate la încovoiere.

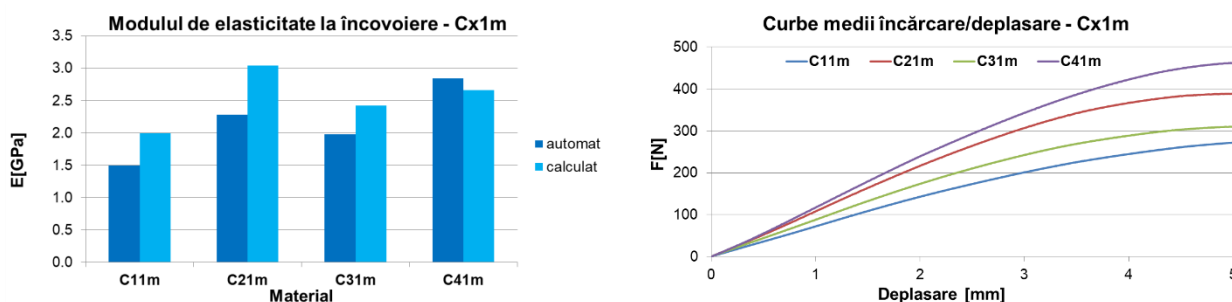


Fig.6.24. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx1m

Pentru materialele modificate cu 50ml soluție a clorurilor metalice în DMF, așa după cum am precizat și în cazul testelor de întindere, mă așteptam ca acestea să fie mai moi. În fig.6.25. sunt redată curbele individuale și mediile curbelor încărcare deplasare obținute în urma testelor de încovoiere în trei puncte.

Se poate deja observa faptul că – exceptând materialul C42 – curbele sunt mai groase. Fiind foarte moi aceste materiale se reazăză pe reazeme producând oscilații ale valorii

încărcării și conducând la acest aspect al curbelor.

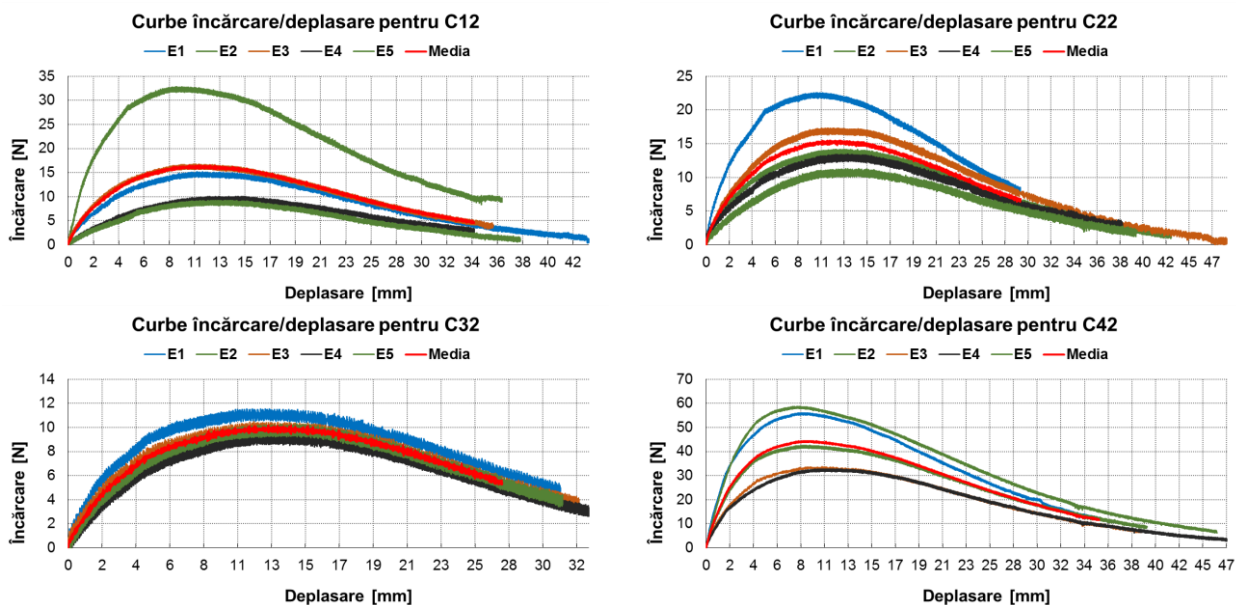


Fig.6.25. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 50ml soluție – Cx2

Este ușor de remarcat, prin comparație cu informațiile prezentate în fig.6.21., faptul că încărcarea maximă scade cu un ordin de mărime. Cu excepția materialului C32 ale cărui epruvete se comportă, practic, idenitic, pentru celelalte trei materiale datele experimentale sunt foarte dispersate. Aceasta ar putea fi o consecință a neomogenității materialelor sau consecința unei erori experimentale legate de neuniformitatea grosimilor epruvetelor testate. În egală măsură, este posibil ca – din pricina oboselii – unele epruvete să nu fi fost plasate cu axa lungă perpendiculară pe axele celor două reazeme. O astfel de eroare de plasare conduce la o eroare de evaluare a modulului de elasticitate din cauza lățimii aparente mai mari a epruvetei.

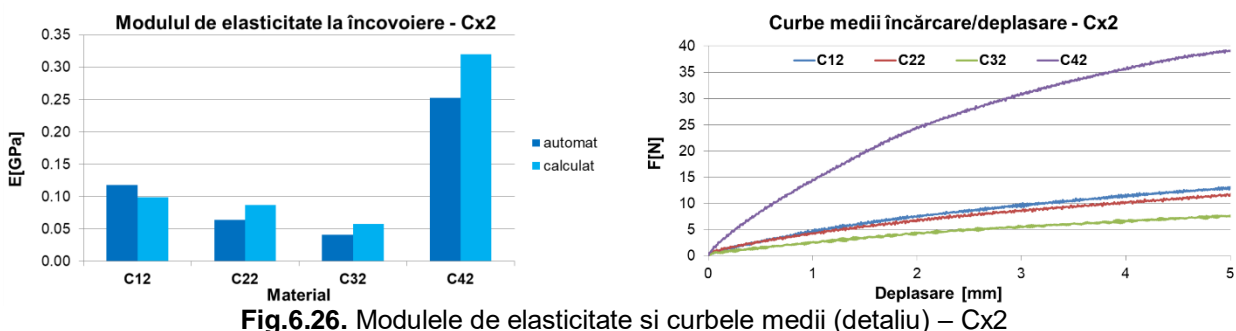


Fig.6.26. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx2

În fig.6.26. sunt redată valorile modulului de elasticitate la încovoiere și detaliile curbelor încărcare/deplasare pentru materialele Cx2. Dublarea cantității de soluție a agenților anorganici în DMF determină o reducere a valorilor modulului de elasticitate cu un ordin de mărime (cel puțin). Rămâne, în continuare, elasticitatea la încovoiere a materialului C42 – cu cea mai mare valoare a modulului de elasticitate. Situația este aceeași cu cea constatată la materialul C41 și, din acest punct de vedere, perioada de pregătire de trei săptămâni este cea care conduce la cele mai mari valori ale modulului de elasticitate.

În fig.6.27. sunt prezentate datele experimentale obținute în urma testelor de încovoiere în trei puncte ale materialelor modificate cu 50ml soluție de cloruri metalice în DMF și polimerizate în câmp magnetic extern. Curbele păstrează profilurile observate în cazul materialelor omoloage polimerizate natural (Cx2).

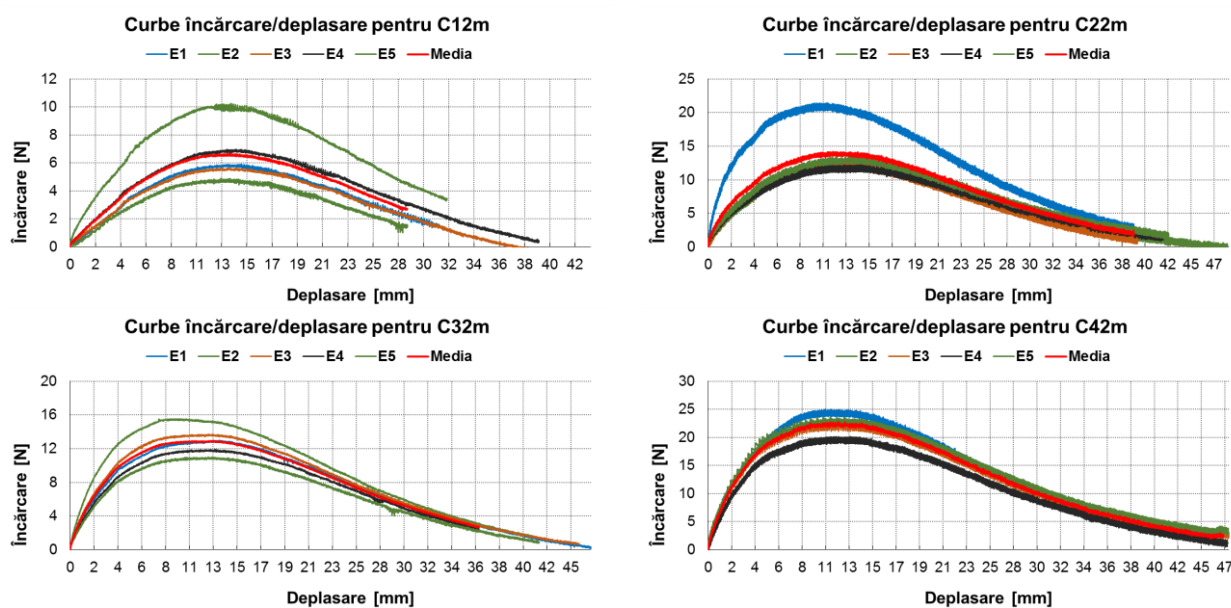


Fig.6.27. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 50ml soluție, polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – Cx2m

Analizând curbele se poate observa că în cazul materialului C32m liniile sunt mai subțiri decât cele observate la omologul polimerizat natural (C32) ceea ce ar putea însemna că stabilitatea materialului polimerizat în câmp magnetic extern este mai mare. Situația este inversă în cazul perechii C42, C42m.

În cazul acestor materiale (Cx2m) dispersia datelor experimentale este mai mică decât cea observată în cazul materialelor polimerizate natural (Cx2).

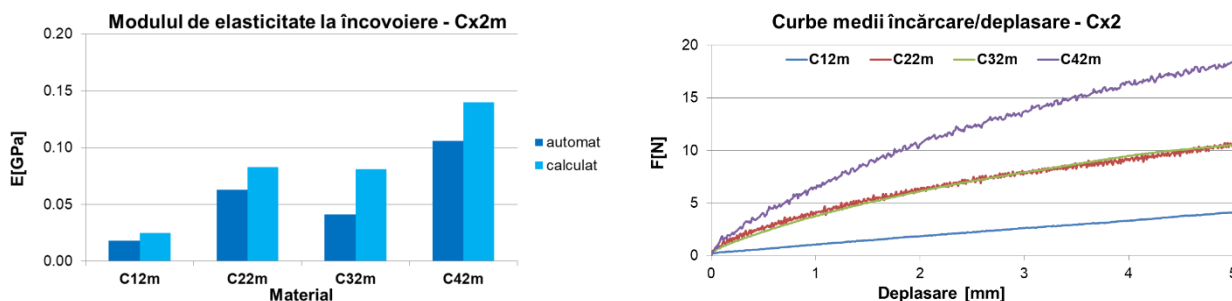


Fig.6.28. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx2m

Valorile modulelor de elasticitate la încovoiere și detaliile curbelor medii încărcare/deplasare ale materialelor sunt prezentate în fig.6.28. Se poate observa reducerea valorilor modulelor de elasticitate ale materialelor, comparativ cu materialele omoloage (fig.6.26.). Cel mai puternic efect al câmpului magnetic extern este vizibil asupra materialului C12m. Ca și în cazul materialelor Cx1 și Cx1m, aparent, polimerizarea în câmp magnetic, nu modifică semnificativ valorile modulului de elasticitate la încovoiere. Materialul cu cea mai mare durată a pregătirii soluției prezintă, din nou, cea mai mare valoare a modulului de elasticitate la încovoiere.

Pentru ultima parte a analizei rezultatelor testelor de încovoiere în trei puncte au rămas materialele Cx3 și Cx3m. Materialele Cx3 sunt cele care au prezentat comportament de tip semiconductor (dependență direct proporțională a conductivității electrice de temperatură) și cele mai mari valori ale fotoconductivității electrice.

După cum se poate constata din datele experimentale prezentate în fig.6.29. materialele sunt foarte moi. Pentru materialul C13 nu am avut decât două epruvete disponibile pentru

testare. Valorile încărcărilor maxime sunt reduse față de toate materialele analizate până acum și deplasările poansonului sunt enorme (practic epruvetele au format un U) fără însă a crăpa și revenind, după un interval de timp, la forma inițială.

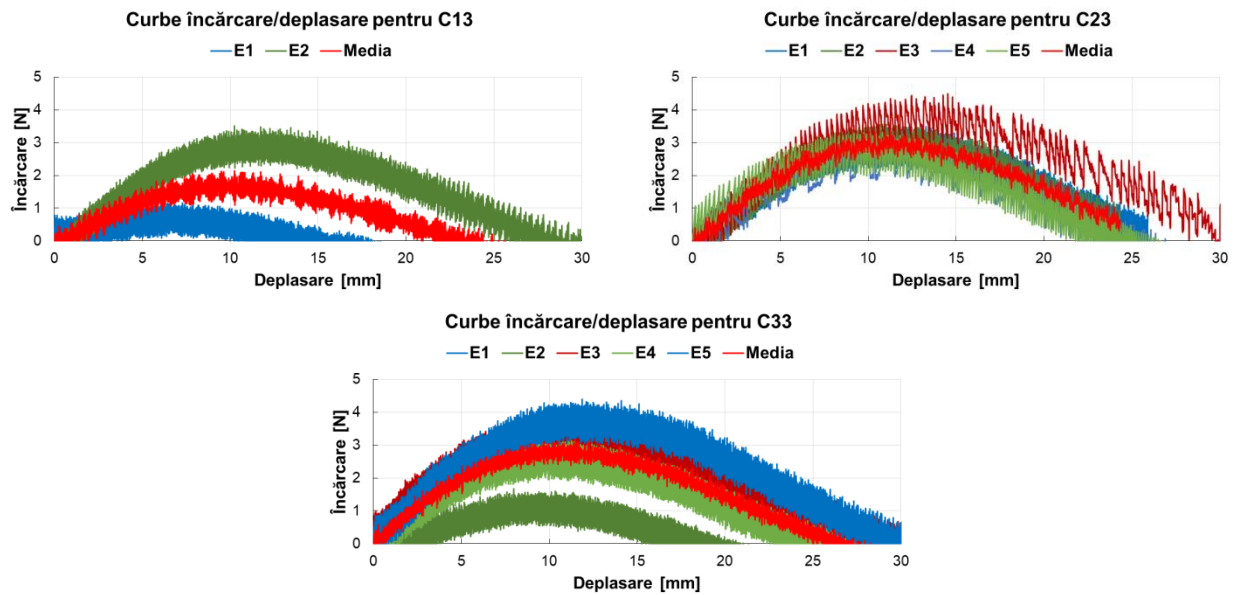


Fig.6.29. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 75ml soluție – Cx3

Dacă aș fi avut suficientă soluție pentru a forma și materialele C43 și C43m ar fi fost interesant de văzut dacă și în cazul lor s-ar fi păstrat valabilitatea observațiilor făcute mai sus. Adică acestea sunt (în clasa lor) materialele cu cel mai bun răspuns la încovoiere în trei puncte, evident cu superioritate pentru materialul polimerizat natural.

Pentru materialele modificate cu 75ml soluție a agenților anorganici în DMF și polimerizate în prezența câmpului magnetic extern, rezultatele experimentale sunt prezentate în fig.6.31. Aspectul lor nu este la fel de *tremurat* ca acela al omologelor polimerizate natural și valorile încărcărilor maxime sunt aproximativ egale.

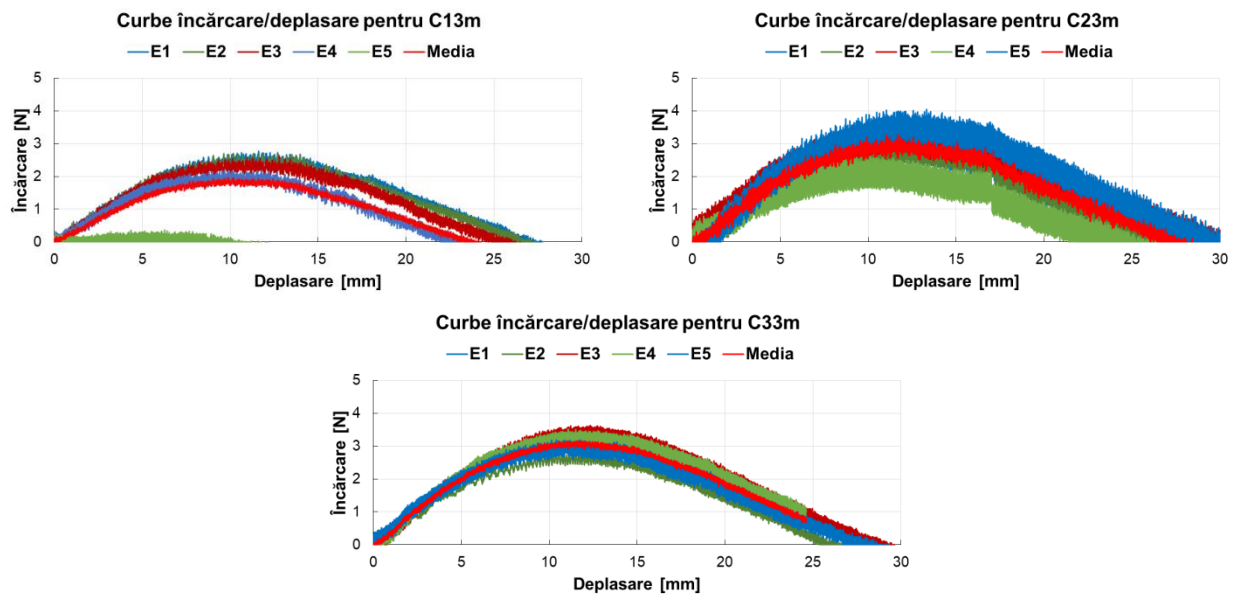


Fig.6.31. Curbele de încărcare/deplasare ale materialelor polimerice modificate cu 75ml soluție, polimerizate în prezența câmpului magnetic extern – Cx3m

Modulele de elasticitate la încovoiere sunt prezentate în fig.6.32. alături de detaliile curbelor încărcare/deplasare (pentru deplasări de până la 5mm) ale poansonului. Valorile modulelor de elasticitate la încovoiere sunt mai mici decât cele ale omoloagelor respective, dar polimerizate natural.

Efectul prezenței câmpului magnetic extern în timpul polimerizării este același pentru toate materialele. Este posibil ca luând în considerare acest aspect să înregistrăm valori mai mari ale fotoconductivității. Fotoconductivitatea a fost analizată, însă, pe epruvete cilindrice deoarece acestea asigură cel mai bine repetabilitatea condițiilor de măsurare.

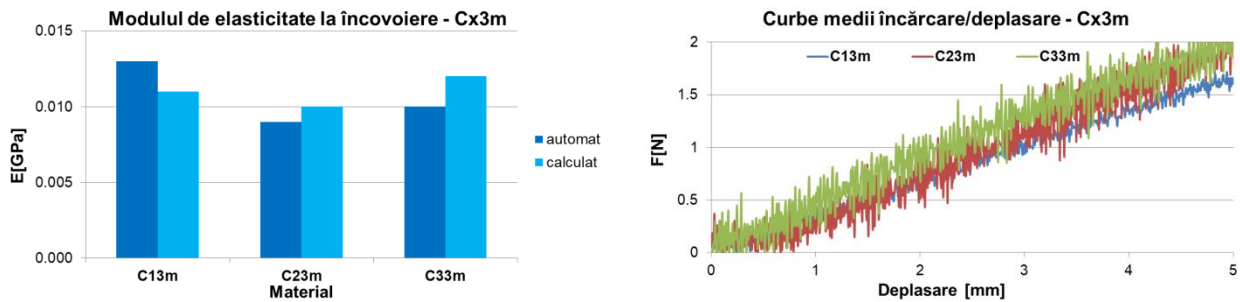


Fig.6.32. Modulele de elasticitate și curbele medii (detaliu) – Cx3m

6.3.4. Teste de încovoiere ale probelor de tip C – concluzii

- pe măsură ce crește cantitatea de soluție folosită pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice scade valoarea modulului de elasticitate la încovoiere;
- pentru materialele foarte moi – Cx3 și Cx3m – curbele sunt puternic afectate de nivelul preciziei de măsurare a încărcării;
- un studiu viitor ar trebui completat și cu materialele pe care nu am reușit să le formez din cauza lipsei soluției, mă refer la C43 și C43m, deși cred că utilizarea câmpului magnetic nu va produce alte efecte decât cele constatate aici.

6.4. Analiza proprietăților materialelor de tip C – concluzii

- materialele modificate cu 75ml soluție a clorurilor metalice în DMF au comportament semiconductor, indiferent de durata pregătirii soluției;
- aceleași materiale – Cx3 – prezintă o fotoconductivitate cu trei ordine de mărime mai mare decât celelalte materiale de tip C, din acest punct de vedere aceste materiale reprezintă un succes al cercetării;
- se poate constata o reducere a valorilor rezistențelor la rupere prin întindere și, corespunzător, o reducere a valorilor modulelor de elasticitate la întindere, odată cu creșterea cantității de soluție a agenților anorganici utilizată pentru modificarea rășinii epoxidice;
- nu se pot decela reguli cu privire la efectul duratei pregătirii soluției (la aceeași cantitate utilizată pentru modificarea rășinii epoxidice) asupra performanțelor mecanice ale materialelor obținute;
- odată cu creșterea cantității de soluție a clorurilor metalice în DMF, utilizată pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice, epruvetele testate au răspunsuri mecanice apropiate și acesta poate fi considerat un indiciu privind omogenitatea acestora;
- pe măsură ce crește cantitatea de soluție folosită pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice scade valoarea modulului de elasticitate la încovoiere;
- pentru materialele foarte moi – Cx3 și Cx3m – curbele sunt puternic afectate de nivelul preciziei de măsurare a încărcării;
- aplicarea câmpului magnetic extern pe durata polimerizării produce o reducere a valorii modulului de elasticitate la încovoiere, dar nu la fel de importantă ca cea produsă de mărirea cantității de soluție;

- valorile modulelor de elasticitate la încovoiere ale materialelor formate după o săptămână și, respectiv, două săptămâni de pregătire a soluției sugerează că aceste materiale au, practic, aceleași proprietăți.

Capitolul 7.

Contribuții personale, concluzii și propuneri pentru studii viitoare

Rezultatele prezentate în această lucrare reprezintă, și cred că observația este valabilă pentru orice teză de doctorat, doar partea măsurabilă a activității desfășurate de un student doctorand. Sigur că realizarea efectivă a testelor consumă enorm de mult timp (și nervi), dar prezentarea lor, în teză, concisă și scurtă nu poate include orele petrecute culegând date experimentale.

Am fost norocos, ca inginer în domeniul electric, tema mi s-a potrivit chiar dacă am făcut mari eforturi pentru a înțelege proprietățile electrice ale polimerilor. Studiul bibliografic realizat m-a ajutat foarte mult să înțeleg mecanisme ale conductivității electrice (altele decât cele pe care le cunoșteam). Vorbind de rășinile epoxidice am avut acces la cercetările altor colegi, la Centrul de Cercetare-Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide – CCDCOMT, și am reușit să încropesc un plan de cercetare.

Lucrul cu rășinile epoxidice nu este foarte comod și, din acest punct de vedere, realizarea materialelor de tip A a constituit un antrenament util, cu atât mai mult cu cât am format numai epruvete cilindrice. Ipoteza de lucru a fost aceea de a crește conductivitatea electrică a polimerului introducând în rețeaua acestuia metale de tip d, metale care au un număr mare de nivele energetice libere pe care s-ar putea deplasa electroni.

O mare provocare a fost legată de analiza proprietăților electrice a acestor materiale, am fost însă înțeles și am efectuat toate analizele acasă cu dispozitivele de măsurare puse la dispoziție de echipa de la CCDCOMT. Testele termice au fost realizate în laborator, ca și cele mecanice. Știam, la momentul formării materialelor, faptul că adăugarea NMP produce plastifierea rășinii epoxidice și NMP a fost solventul utilizat pentru obținerea soluțiilor sărurilor complexe de amoniu și a clorurii de mangan presupunând că în volumul soluției ar fi posibilă realizarea clorurii de amoniu. Principalele rezultate ale studiului materialelor A sunt:

- în ceea ce privește căldura specifică a materialelor analizate, în general se poate spune că nu există diferențe foarte mari în comparație cu căldura specifică a rășinii epoxidice și nici curbele de variație ale acestui parametru cu temperatura nu sunt foarte diferite;
- pierderile de masă înregistrate pe parcursul analizei DSC, calculate ca media valorilor pierderilor de masă ale celor trei epruvete analizate din fiecare material, sunt proporționale cu conținutul de NMP, cu excepția materialului A4 și, evident, cu excepția rășinii epoxidice;
- pierderile de masă constau, pe lângă vaporizarea substanțelor volatile (inclusiv apă atmosferică) de pe suprafețele probelor și din vaporizarea NMP, în cazul probelor de rășină epoxidică modificată cu soluția agenților anorganici în NMP;
- materialul cu cel mai diferit comportament termic, în comparație cu rășina epoxidică, este materialul A3;
- coeficientul de dilatare termică liniară al materialelor modificate prezintă valori mai mari decât valoarea aceluiași parametru pentru rășina epoxidică, diferențele nu sunt, însă, de nivelul ordinelor de mărime (ca în cazul fotoconductivității electrice) și sunt cuprinse între 33 și 45ppm/°C;
- chiar dacă NMP este un solvent foarte utilizat în industria polimerilor, este foarte dificilă obținerea unor soluții cu concentrații mari ale agenților anorganici, în acest sens, un studiu viitor ar trebui să ia în considerare metode chimice de creștere a solubilității agenților anorganici în NMP.

A doua etapă a studiului – formarea și caracterizarea materialelor de tip B, a reprezentat, oarecum, o schimbare de abordare, inspirată de cercetările dr. Mihaela-Claudia Gorovei, pe care i-am propus-o conducătorului de doctorat, și care a constat în utilizarea altui solvent – DMF – și a clorurilor precursorilor compusului ceramic YBCO (ytriu, bariu și cupru). Solubilitatea sărurilor este mult mai bună și oferă – cel puțin teoretic – posibilitatea utilizării câmpurilor electrice sinusoidale pentru a instabiliza ionii metalici și a permite eliminarea clorului.

Pentru că între săruri se regăsea și clorura de cupru, am propus aplicarea câmpului electric sinusoidal prin intermediul electrozilor de cupru. În urma discuțiilor cu conducătorul de doctorat și membrii comisiei de îndrumare, am hotărât să utilizez și electrozi de grafit, considerând că atomii de carbon ar putea fi desprinși de pe suprafețele electrozilor și ar rămâne, în final, în rețeaua polimerului și ar contribui la creșterea conductivității electrice. În plus, am propus să analizez și efectul polimerizării în câmp magnetic extern. Pentru realizarea acestui ultim demers, am propus utilizarea unor folii magnetice (autocolante) fixate pe una dintre cele două foi de sticlă care constituiau matrița în care urma să aibă loc polimerizarea.

Realizarea acestor materiale a constituit o provocare, de la pregătirea matrițelor (cilindrice pentru testele electrice, paralelipipedice pentru celelalte teste), până la respectarea unui program foarte riguros pentru formarea materialelor, astfel încât diferențele de pregătire să nu poată influența proprietățile materialelor formate. Principalele rezultate ale analizelor efectuate asupra materialelor de tip B sunt:

- analiza variației conductivității electrice a materialelor B indică o creștere cu patru până la șase ordine de mărime ale acestui parametru, comparativ cu rășina epoxidică;
- în cazul analizei variației conductivității cu temperatura două materiale (B13 și B32) indică o creștere a conductivității cu temperatura, ceea ce înseamnă un comportament de tip semiconductor;
- aplicarea câmpului electric sinusoidal, înainte de turnarea amestecurilor polimerizabile în matrițe, produce efecte asupra fotoconductivității materialelor analizate, atât atunci când este aplicat prin intermediul electrozilor de cupru, cât și atunci când este aplicat prin intermediul electrozilor de carbon (grafit);
- materialele B21m și B31m au un comportament termic special, caracterizat de valori foarte mari ale căldurii specifice (pe segmentele de încălzire), dar acest comportament nu mai este observabil și pe segmentele de răcire;
- un alt comportament remarcabil este acela al materialului B32 care prezintă valori ale căldurii specifice mai mari pe segmentele de răcire față de valorile pe segmentele de încălzire;
- pierderile de substanță înregistrate în timpul efectuării testelor termice relevă faptul că acestea sunt mai mici decât în cazul materialelor din clasa A, deși NMP are o valoare a punctului de fierbere superioară valorii punctului de fierbere al DMF;
- în cazul materialelor formate după cea mai lungă durată de pregătire (Bx3) pierderile de masă ale materialelor formate în prezența câmpului magnetic sunt mai mici decât pierderile de substanță ale materialelor omoloage formate fără prezența câmpului magnetic;
- valori relativ mari ale căldurii specifice (pe segmentele de încălzire și pe cele două domenii de valori pozitive ale temperaturii) se pot observa și în cazul materialelor Bx2 (B22 și B32), dar acestea nu sunt la fel de mari ca cele înregistrate în cazul materialelor B21 și B31;
- în aceleași condiții, polimerizarea în câmp magnetic extern conduce la obținerea unor materiale cu modul de elasticitate redus;
- toate materialele polimerizate în prezența câmpului magnetic extern prezintă module de elasticitate la încovoiere cu valori mai mici decât cele ale modulelor de elasticitate ale materialelor omoloage, dar formate în absența câmpului magnetic extern;

- aplicarea câmpului electric sinusoidal, prin intermediul electrozilor de grafit, are cel mai mare efect în cazul materialelor formate imediat după realizarea amestecului rășină epoxidică/soluție a agenților anorganici în DMF;

- aplicarea tehnicilor propuse de control produce – totdeauna – reducerea valorilor modulelor de elasticitate la încovoiere ale materialelor cărora le-au fost aplicate.

Odată cu finalizarea analizei materialelor de tip B, am propus dublarea cantităților de agenți anorganici și utilizarea unor cantități diferite de soluție a acestora în DMF pentru modificarea proprietăților rășinii epoxidice. Pentru aceste materiale câmpul electric sinusoidal nu a mai fost aplicat amestecului dintre componenta de bază a rășinii epoxidice și soluția agenților anorganici, ci direct soluției clorurilor metalice în DMF. Am păstrat, asemenea materialelor de tip B, formarea materialelor – evident – cu același regim strict. De această dată rezultatele – în ceea ce privește proprietățile electrice ale materialelor – au fost foarte promițătoare. Efectul câmpului magnetic este, mai degrabă, unul negativ asupra proprietăților mecanice ale materialelor. Efect constatat, totuși, și în cazul materialelor de tip B. Principalele concluzii, după analiza proprietăților materialelor de tip C, sunt:

- materialele modificate cu 75ml soluție a clorurilor metalice în DMF au comportament semiconductor, indiferent de durata pregătirii soluției;

- aceleași materiale – Cx3 – prezintă o fotoconductivitate cu trei ordine de mărime mai mare decât celelalte materiale de tip C, din acest punct de vedere aceste materiale reprezintă un succes al cercetării;

- din punctul de vedere al căldurii specifice, materialele din clasa C, au un comportament asemănător celor din clasa B, fără însă a prezenta valori foarte mari ale parametrului menționat ca în cazul materialelor B;

- pe segmentele de răcire, toate materialele au comportament termic asemănător;

- pierderile de substanță, înregistrate în timpul testelor termice, sunt direct proporționale cu cantitatea de soluție utilizată și par a depinde de aplicarea sau neaplicarea câmpului magnetic în timpul polimerizării;

- aplicarea câmpului magnetic extern pe durata polimerizării produce o reducere a valorii modulului de elasticitate la încovoiere, dar nu la fel de importantă ca cea produsă de mărirea cantității de soluție;

- valorile modulelor de elasticitate la încovoiere ale materialelor formate după o săptămână și, respectiv, două săptămâni de pregătire a soluției sugerează că aceste materiale au, practic, aceleași proprietăți.

Pe viitor, pentru îmbunătățirea materialelor ar fi necesare alte studii, din care ar trebui exclusă aplicarea câmpului magnetic extern de maniera pe care am propus-o și am folosit-o. Printre aceste studii aș enumera:

- influența câmpului magnetic extern asupra conductivității electrice și asupra fotoconductivității electrice a materialelor formate, de această dată, câmpul magnetic ar trebui să fie unul uniform și aliniat pe direcția axelor matrițelor cilindrice;

- o analiză SEM, însoțită și de o analiză EDAX, pentru a identifica eventuala formare a unor nanostructuri în soluția agenților anorganici sau în urma interacțiunii cu componentele sistemului epoxidic;

- un studiu, bazat pe rezultatele obținute pentru materialele de tip C, în care să fie crescută și mai mult concentrația agenților anorganici (până la limita suprasaturării), eventual prin reducerea treptată, prin vaporizare, a solventului.

Materialele cu proprietăți electrice semnificative sunt, din nefericire, necorespunzătoare din punct de vedere mecanic. Totuși, în condițiile formării unor materiale armate, acești polimeri modificați ar putea fi folosiți în interiorul materialului, dacă aderența lor la fibre este comparabilă cu cea a rășinii epoxidice. Pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ar putea fi folosit amidon.

Listă de lucrări

- **G. Săracu**, S. Sărățeanu, V. Bria, A. Cîrciumaru, *Photoconductive modified epoxy resin*,
- A. Miroznenco, **G. Săracu**, V. Bria, M.C. Gorovei, *Tensile and bending properties of PMMA and PLA modified epoxy resin*.
- I. Danaila (Țîcău), T. Apareci (Gîrneț), M.S. Drăghici, I. Păduraru, **G. Săracu**, A. Cîrciumaru, M.C. Gorovei, *A review on modified polymers and their composites*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, volumul 45, numărul 4, anul 2022, <https://doi.org/10.35219/mms.2022.4.19>
- M.S. Drăghici, I. Danaila (Țîcău), T. Apareci (Gîrneț), **G. Săracu**, I. Păduraru, V. Bria, A. Cîrciumaru, M.C. Gorovei, *Modified thermosets – a review*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, volumul 45, numărul 4, anul 2022, <https://doi.org/10.35219/mms.2022.4.19>
- I. Danaila (Țîcău), I. Păduraru, **G. Săracu**, T. Apareci (Gîrneț), M.S. Drăghici, A. Cîrciumaru, *Thermoset Polymer Blends – A Mechanical Analysis*, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022, November 24-25, 2022, Bucharest, Romania.
- T. Apareci (Gîrneț), **G. Săracu**, I. Păduraru, I. Danaila (Țîcău), A. Cîrciumaru, *An Analysis of Mechanical Properties of Fabric Reinforced Materials with Stratified Polymer Matrix*, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022, November 24-25, 2022, Bucharest, Romania.
- **G. Săracu**, I. Păduraru, M.S. Drăghici, A. Cîrciumaru, *Electric properties of inorganic agents modified epoxy resin*, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022, November 24-25, 2022, Bucharest, Romania.
- R. Chihai, **G. Săracu**, C.V. Ungureanu, V. Bria, A. Cîrciumaru, *Studies on Epoxy Resin Modified with Organic Agents*. The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, volumul 45, numărul 1, anul 2022, p. 46-52.
- R. Chihai, **G. Săracu**, C.V. Ungureanu, V. Bria, *Studies regarding the properties of tryptophan modified epoxy resins*. UgalMat 2020, 9th edition of on-line International Conference on Materials Science & Engineering, 2020, poster.
- **G. Săracu**, R. Chihai (Pețu), C.V. Ungureanu, V. Bria, A. Cîrciumaru, *Electric Conductivity of Modified epoxy resins*, Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, Perspectives and challenges in doctoral research, 10th Edition, “Dunarea de Jos” University of Galati, 9-10 of June 2022, poster.
- **G. Săracu**, S. Sărățeanu, M. Buciumeanu, A. Cîrciumaru, *Effects of magnetic field applied during polymerization on the tensile properties of an inorganic agents modified epoxy resin*, 10th Edition, “Dunarea de Jos” University of Galati, 8-9 of June 2023, poster.

- **G. Săracu**, S. Sărățeanu, A. Cîrciumaru, M. Buciumeanu, *Electric conductivity of inorganic salts modified epoxy resin*, Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației, Conferință Științifică Internațională, Cahul, 2023.
- **G. Săracu**, C.M. Enache, M.C. Gorovei, A. Cîrciumaru, *Electric conductivity of inorganic agents modified epoxy resin*, 7th Edition of the Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of “Dunărea de Jos” University of Galați.
- A.F. Săracu, **G. Săracu**, *Challenges and opportunities regarding financing of public utilities infrastructure*, SCDS-UDJG 2021, The Ninth Edition, GALAȚI, 10th-11th of June 2021, “Dunărea de Jos” University of Galați.
- **G. Săracu**, A.F. Săracu, *Financing of energy efficiency projects and intelligent energy management in Romania*, Interdisciplinarity and Cooperation in Cross Border Research International Conference ICCR 2021 Hybrid, 2-4 December 2021, Microsoft Teams, “Dunărea de Jos” University of Galați, Cross Border Faculty, Romania.
- A.F. Săracu, **G. Săracu**, *The influences of economic activities on the environment*, Interdisciplinarity and Cooperation in Cross Border Research, International Conference ICCR 2021 Hybrid, 2-4 December 2021, Microsoft Teams, “Dunărea de Jos” University of Galați, Cross Border Faculty, Romania.
- A.F. Săracu, T.Chiril, V. Butmalai, **G. Săracu**, *Economic efficiency of home-working*, Interdisciplinarity and Cooperation in Cross Border Research, International Conference ICCR June 2-4 2022, “Dunărea de Jos” University of Galați, Cross Border Faculty, Chișinău, Republic of Moldova.
- A.F. Săracu, C.V.Ungureanu, **G. Săracu**, *The savings resulting from the economic efficiency projects implemented by the rural communities in Romania*, Interdisciplinarity and Cooperation in Cross Border Research, International Conference ICCR June 2-4 2022, “Dunărea de Jos” University of Galați, Cross Border Faculty, Chișinău, Republic of Moldova.
- A.F. Săracu, E.Selim, E.M. Dobrotă, **G. Săracu**, *Digitalization and energy efficiency in the development of Sustainable Cities*, Interdisciplinarity and Cooperation in Cross Border Research. Economy & Technology International Conference ICCR October 19-21, 2023, “Dunărea de Jos” University of Galați, Cross Border Faculty, Cahul, Republic of Moldova.
- **G. Săracu**, E.Selim, A.F. Săracu, A.Dima, E.M. Dobrotă, C. Antohi, *Innovative solutions for accelerating urban mobility*, Interdisciplinarity and Cooperation in Cross Border Research. Economy & Technology International Conference ICCR October 19-21, 2023, “Dunărea de Jos” University of Galați, Cross Border Faculty, Cahul, Republic of Moldova.

BIBLIOGRAFIE

-
- [1] Huang, C., Qian, X., & Yang, R. (2018). Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 132, 1-22.
- [2] Loste, J., Lopez-Cuesta, J. M., Billon, L., Garay, H., & Save, M. (2019). Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science*, 89, 133-158.
- [3] Li, Y., Wang, Q., & Wang, S. (2019). A review on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet: Molecular dynamics simulations. *Composites Part B: Engineering*, 160, 348-361.
- [4] Badea, T., Nicola, M., Vaireanu, D., Maior, I., & Cojocaru, A. (2005). Electrochimie si Corozione, Ed. MATRIX ROM, Bucharest, 231.
- [5] Voicu, S. I., Aldea, F., & Nechifor, A. C. (2010). Polysulfone-carbon nanotubes composite membranes. *Synthesis and characterization, Revista de Chimie*, 61(9), 817-821.
- [6] Zuliani C., Curto V.F. , Matzeu G. , Fraser K. J. , Diamond D. , „Reference Module in Materials Science and Materials Engineering”, *Comprehensive Materials Processing*, Volume 13, 2014, Pages 221-243.
- [7] Plieth W., „*Intrinsically Conducting Polymers In Electrochemistry for Materials Science*”; Elsevier: Hungary, 2008; pp 323–363.
- [8] Bidan, G. (2010). Electropolymerized films of π -conjugated polymers. A tool for surface functionalization: A brief historical evolution and recent trends. *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*; Cosnier, S., Karyakin, A., Eds, 1-26.
- [9] Otero T.F., Arias-Pardilla J., „Electrochemical Devices: Artificial Muscles”, *In Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*; Cosnier S., Karyakin A., Eds.; John Wiley & Sons: Germany, 2010; pp 241–245.
- [10] Vorotyntsev, M. A., Zinovyeva, V. A., & Konev, D. V. (2010). Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects. In *Electropolymerization: concepts, materials and applications* (pp. 27-50).
- [11] Campbell J. S., „History of Conductive Polymers”, *In Nanostructured Conductive Polymers*; Eftekhari, A., Ed.; Wiley: Great Britain, 2011; pp 1–17.
- [12] Crăciunescu, I. (2011). *Materiale de electrod compozite pe bază de polimeri conductori* (Doctoral dissertation).
- [13] Trojanowicz, M., Krawczynski Vel Krawczyk, T., & Alexander, P. W. (1997). Organic conducting polymers as active materials in electrochemical chemo-sensors and biosensors. *Chemia analityczna*, 42(2), 199-213.
- [14] Trojanowicz, M. (1995). Krawczynski vel Krawczyk T. *Mikrochim. Acta*, 121, 167.
- [15] Hazarika, D., & Karak, N. (2021). Fundamentals of polymeric nanostructured materials. In *Advances in Polymeric Nanomaterials for Biomedical Applications* (pp. 1-40). Elsevier.
- [16] Karak, N. (2009). *Fundamentals of polymers: raw materials to finish products*. PHI Learning Pvt. Ltd..
- [17] Rahaman, M., Theravalappil, R., Bhandari, S., Nayak, L., & Bhagabati, P. (2022). Electrical conductivity of polymer-graphene composites. In *Polymer Nanocomposites Containing Graphene* (pp. 107-139). Woodhead Publishing.
- [18] Formoso, P., Pantuso, E., De Filipo, G., & Nicoletta, F. P. (2017). Electro-conductive membranes for permeation enhancement and fouling mitigation: A short review. *Membranes*, 7(3), 39.
- [19] Sinha, S., Bhadra, S., & Khastgir, D. (2009). Effect of dopant type on the properties of polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(5), 3135-3140.
- [20] da Silva, L. M., Lemos, H. G., Santos, S. F., Antunes, R. A., & Venancio, E. C. (2018). Polyaniline/carbon black nanocomposites: the role of synthesis conditions on the morphology and properties. *Materials Today Communications*, 16, 14-21.

-
- [21] Ćirić-Marjanović, G. (2013). Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic metals*, 177, 1-47.
- [22] George, D., James, G., Manjally, J. K., Thomas, J., Kuriakose, M. S., Aryamol, K. S., & Benny, A. (2020). Graphene/PANI electrode material characterization for supercapacitor application. *Materials Today: Proceedings*, 24, 1734-1741.
- [23] Jia, M. Y., Zhang, Z. M., Yu, L. M., Wang, J., & Zheng, T. T. (2018). The feasibility and application of PPy in cathodic polarization antifouling. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 164, 247-254.
- [24] Liu, Y., Chu, Y., & Yang, L. (2006). Adjusting the inner-structure of polypyrrole nanoparticles through microemulsion polymerization. *Materials chemistry and physics*, 98(2-3), 304-308.
- [25] Devi, D. P., Bipinbal, P. K., Jabin, T., & Kutty, S. K. (2013). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by in situ polymerization in latex. *Materials & Design*, 43, 337-347.
- [26] Mermilliod, N., Tanguy, J., & Petiot, F. (1986). A study of chemically synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(6), 1073.
- [27] Kuhn, H. H., Child, A. D., & Kimbrell, W. C. (1995). Toward real applications of conductive polymers. *Synthetic Metals*, 71(1-3), 2139-2142.
- [28] Saurin, M., & Armes, S. P. (1995). Study of the chemical polymerization of pyrrole onto printed circuit boards for electroplating applications. *Journal of applied polymer science*, 56(1), 41-50.
- [29] Uribe, F. A., Valerio, J., & Gottesfeld, S. (1993). Application of conducting polymer precoat for the metallization of insulators. *Synthetic metals*, 57(1), 3760-3765.
- [30] Chanunpanich, N., Ulman, A., Strzhemechny, Y. M., Schwarz, S. A., Dormicik, J., Janke, A., ... & Kratzmüller, T. (2003). Grafting polythiophene on polyethylene surfaces. *Polymer international*, 52(1), 172-178.
- [31] Kelkar, D. S., & Chourasia, A. B. (2012). Effect of dopant on thermal properties of polythiophene. *Indian Journal of Physics*, 86(2), 101-107.
- [32] Vu, Q. T., M., Pavlik, Hebestreit, N., Rammelt, U., Plieth, W., Pflieger, J., „Nanocomposites based on titanium dioxide and polythiophene: structure and properties”, *React, Funct. Polym.* 65 (2005), 69–77.
- [33] Das, S., Chatterjee, D. P., Ghosh, R., & Nandi, A. K. (2015). Water soluble polythiophenes: preparation and applications. *RSC Advances*, 5(26), 20160-20177.
- [34] Mirabedini, A., Foroughi, J., & Wallace, G. G. (2016). Developments in conducting polymer fibres: from established spinning methods toward advanced applications. *RSC advances*, 6(50), 44687-44716.
- [35] Reitzel, N., Greve, D. R., Kjaer, K., Howes, P. B., Jayaraman, M., Savoy, S., ... & Bjørnholm, T. (2000). Self-assembly of conjugated polymers at the air/water interface. Structure and properties of Langmuir and Langmuir–Blodgett films of amphiphilic regioregular polythiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 122(24), 5788-5800.
- [36] Lange, U., Roznyatovskaya, N. V., & Mirsky, V. M. (2008). Conducting polymers in chemical sensors and arrays (invited review).
- [37] Thi, T. B. N., Ata, S., Morimoto, T., Kato, Y., Horibe, M., Yamada, T., Okazaki, T., Hata, K. , „Annealing-induced enhancement of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding in injection- olded CNT polymer composites”, *Polymer* 245 (2022) 124680
- [38] Kumar, S., Lively, B., Sun, L. L., Li, B., & Zhong, W. H. (2010). Highly dispersed and electrically conductive polycarbonate/oxidized carbon nanofiber composites for electrostatic dissipation applications. *Carbon*, 48(13), 3846-3857.
- [39] Dhawan, S. K., Singh, N., & Rodrigues, D. (2003). Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites. *Science and technology of Advanced Materials*, 4(2), 105.
- [40] Liu, X., Li, H., Zeng, Q., Zhang, Y., Kang, H., Duan, H., ... & Liu, H. (2015). Electro-active shape memory composites enhanced by flexible carbon nanotube/graphene aerogels. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(21), 11641-11649.
- [41] Bar-Cohen, Y., & Zhang, Q. (2008). Electroactive polymer actuators and sensors. *MRS bulletin*, 33(3), 173-181.
- [42] Wang, G., Liao, X., Yang, J., Tang, W., Zhang, Y., Jiang, Q., & Li, G. (2019). Frequency-selective and tunable electromagnetic shielding effectiveness via the sandwich structure of silicone rubber/graphene composite. *Composites Science and Technology*, 184, 107847.
- [43] Yang, J., Liao, X., Wang, G., Chen, J., Guo, F., Tang, W., ... & Li, G. (2020). Gradient structure design of lightweight and flexible silicone rubber nanocomposite foam for efficient electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124589.

-
- [44] Li, J., Zhang, G., Ma, Z., Fan, X., Fan, X., Qin, J., & Shi, X. (2016). Morphologies and electromagnetic interference shielding performances of microcellular epoxy/multi-wall carbon nanotube nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, 129, 70-78.
- [45] Yang, J., Liao, X., Wang, G., Chen, J., Tang, W., Wang, T., & Li, G. (2020). Fabrication of lightweight and flexible silicon rubber foams with ultra-efficient electromagnetic interference shielding and adjustable low reflectivity. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(1), 147-157.
- [46] Yang, J., Liao, X., Li, J., He, G., Zhang, Y., Tang, W., ... & Li, G. (2019). Light-weight and flexible silicone rubber/MWCNTs/Fe₃O₄ nanocomposite foams for efficient electromagnetic interference shielding and microwave absorption. *Composites Science and Technology*, 181, 107670.
- [47] Meincke, O., Kaempfer, D., Weickmann, H., Friedrich, C., Vathauer, M., & Warth, H. (2004). Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*, 45(3), 739-748.
- [48] Arjmand, M., Apperley, T., Okoniewski, M., & Sundararaj, U. (2012). Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites. *Carbon*, 50(14), 5126-5134.
- [49] Ravindren, R., Mondal, S., Nath, K., & Das, N. C. (2019). Investigation of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of preferentially distributed conductive filler in highly flexible polymer blends nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 118, 75-89.
- [50] Luo, J. Q., Zhao, S., Zhang, H. B., Deng, Z., Li, L., & Yu, Z. Z. (2019). Flexible, stretchable and electrically conductive MXene/natural rubber nanocomposite films for efficient electromagnetic interference shielding. *Composites Science and Technology*, 182, 107754.
- [51] Al-Saleh, M. H. (2017). Clay/carbon nanotube hybrid mixture to reduce the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 149, 34-40.
- [52] Yan, D. X., Pang, H., Li, B., Vajtai, R., Xu, L., Ren, P. G., ... & Li, Z. M. (2015). Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding. *Advanced Functional Materials*, 25(4), 559-566.
- [53] Yang, Y., Feng, C., Zhou, Y., Zha, X., Bao, R., Ke, K., ... & Yang, W. (2020). Achieving improved electromagnetic interference shielding performance and balanced mechanical properties in polyketone nanocomposites via a composite MWCNTs carrier. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 136, 105967.
- [54] Tang, X. H., Li, J., Wang, Y., Weng, Y. X., & Wang, M. (2020). Controlling distribution of multi-walled carbon nanotube on surface area of Poly (ϵ -caprolactone) to form sandwiched structure for high-efficiency electromagnetic interference shielding. *Composites Part B: Engineering*, 196, 108121.
- [55] Gubbels, F., Jérôme, R., Teyssie, P., Vanlathem, E., Deltour, R., Calderone, A., ... & Brédas, J. L. (1994). Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules*, 27(7), 1972-1974.
- [56] Javid, M. A., Sadaqat, N., Rafique, M., ul Nabi, I., & Nadeem, K. (2021). Synthesis of Ag-Cu based epoxy polymer composite for electrical conductivity. *Materials Today: Proceedings*, 47, S55-S58.
- [57] Prasanna, S. S., Balaji, K., Pandey, S., & Rana, S. (2019). Metal oxide based nanomaterials and their polymer nanocomposites. In *Nanomaterials and polymer nanocomposites* (pp. 123-144). Elsevier.
- [58] Chen, C., Xue, Y., Li, Z., Wen, Y., Li, X., Wu, F., ... & Xie, X. (2019). Construction of 3D boron nitride nanosheets/silver networks in epoxy-based composites with high thermal conductivity via in-situ sintering of silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 369, 1150-1160.
- [59] Ghazizadeh, A., Haddadi, S. A., & Mahdavian, M. (2016). The effect of sol-gel surface modified silver nanoparticles on the protective properties of the epoxy coating. *RSC advances*, 6(23), 18996-19006.
- [60] Hornak, J., Trnka, P., Kadlec, P., Michal, O., Mentlík, V., Šutta, P., ... & Tamus, Z. Á. (2018). Magnesium oxide nanoparticles: dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties. *Nanomaterials*, 8(6), 381.
- [61] F-peng Du, W. Yang, F. Zhang, C. Y. Tang, S-peng Liu, L. Yin, et al. „ACS, enhancing the heat transfer efficiency in graphene/epoxy nanocomposites using a magnesium oxide/graphene hybrid structure”, *Applied Materials & Interfaces* 2015; 7(26):14397e403.
- [62] Wetherhold, R. C., & Bös, J. (2000). Ductile reinforcements for enhancing fracture resistance in composite materials. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 33(2), 83-91.
- [63] Miħu, G. (2017). *Studiul proprietăților sistemelor epoxidice modificate cu solvenți organici* (Doctoral dissertation, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați).
- [64] Miħu, G., Drăghici, S. M., Bria, V., Cîrciumaru, A., & Bîrsan, I.-G. (2021). Mechanical Properties of Some Epoxy-PMMA Blends. *MATER PLAST*, 58(2), 220-228.
- [65] <http://www.polydis.ro/wp-content/uploads/2014/08/Epiphen-4020.pdf>.

-
- [66] Yang, C., Liu, Z., Lai, H., & Ma, P. (2007). Thermodynamic properties of binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone with cyclohexane, benzene, toluene at (303.15 to 353.15) K and atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(1), 28-38.
- [67] <http://www.polystar-china.com.cn/download/TDS/rj/NMP.pdf>.
- [68] Borrmann, H., Persson, I., Sandström, M., & Stålhandske, C. M. (2000). The crystal and liquid structures of N, N-dimethylthioformamide and N, N-dimethylformamide showing a stronger hydrogen bonding effect for C–H... S than of C–H... O. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (2), 393-402.
- [69] Kong, Z., Xue, Y., Hao, T., Zhang, Y., Wu, J., Chen, H., ... & Li, Y. Y. (2022). Carbon-neutral treatment of N, N-dimethylformamide-containing industrial wastewater by anaerobic membrane bioreactor (AnMBR): Bio-energy recovery and CO₂ emission reduction. *Bioresource Technology*, 127396.
- [70] https://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Dimetilformamida%20n,n-_2003.pdf.
- [71] https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_metavanadate.
- [72] <https://www.ltschem.com/msds/NH4VO3.pdf>.
- [73] https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_orthomolybdate.
- [74] <http://www.lookpolymers.com/pdf/MV-Labs-MO850-NH42MoO4-Ammonium-molybdate.pdf>.
- [75] [https://ro.wikipedia.org/wiki/Clorur%C4%83_de_mangan_\(II\)](https://ro.wikipedia.org/wiki/Clorur%C4%83_de_mangan_(II)).
- [76] <https://www.ltschem.com/msds/MnCl2.pdf>.
- [77] https://ro.wikipedia.org/wiki/Clorur%C4%83_de_bariu.
- [78] <http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC11560.pdf>.
- [79] [https://ro.wikipedia.org/wiki/Clorur%C4%83_de_cupru_\(II\)](https://ro.wikipedia.org/wiki/Clorur%C4%83_de_cupru_(II)).
- [80] <http://www.t3db.ca/system/msds/attachments/000/001/220/original/T3D1209.pdf?1413587645>.
- [81] [https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium\(III\)_chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium(III)_chloride).
- [82] [https://www.ltschem.com/attachments/sds/Yttrium%20chloride%20\(YCl3\)%20for%20LTS%20Research%20Labs%20Inc.pdf](https://www.ltschem.com/attachments/sds/Yttrium%20chloride%20(YCl3)%20for%20LTS%20Research%20Labs%20Inc.pdf).