

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

Studiul proprietăților mecanice ale matricelor termorigide nanostructurate

Doctorand,

Irina DANAILA (ȚÎCĂU)

Conducător științific,

Prof. univ. dr. ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN

Prof. univ. dr. ing. Adrian CÎRCIUMARU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr 66

GALAȚI

2023

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



REZUMAT

Studiul proprietăților mecanice ale matricelor termorigide nanostructurate

Doctorand

Irina DANAILA (ȚÎCĂU)

Președinte,

Prof univ.dr.ing. Mihaela BUCIUMEANU

Conducător științific,

Prof univ.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN

Prof univ.dr.ing. Adrian CÎRCIUMARU

Referenți științifici

Prof univ.dr.ing. Anton HADĂR

Prof univ.dr.ing. Dan-Mihai CONSTANTINESCU

Prof univ. dr. ing. Costel-Iulian MOCANU

Seria I6 Inginerie Mecanică Nr 66

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 SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE

- 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 BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

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

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI



DECIZIA

nr. 19 / 6 01 2023

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

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

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

având în vedere referatul conducătorului științific Prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU cu numărul C94/05.01.2023, privind propunerea comisiei de susținere publică a tezei de doctorat;

conform aprobării Consiliului pentru studiile universitare de doctorat în data de 06.01.2023;

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

Rectorul universității decide:

Art. 1. Se numește comisia pentru evaluarea și susținerea publică a tezei de doctorat de către doctorand/a/ul **DĂNĂILĂ V. IRINA (ȚÎCĂU)**, domeniul **Inginerie mecanică**, în următoarea componență:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Președinte | Prof. univ. dr. ing. Mihaela BUCIUMEANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof. univ. dr. ing. Anton HADĂR
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 4. Referent oficial | Prof. univ. dr. ing. Dan-Mihai CONSTANTINESCU
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 5. Referent oficial | Prof. univ. dr. ing. Costel-Iulian MOCANU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

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

Prof. dr. ing. **Pîrîu Dăciuan GEORGESCU**

Cuprins

Cuprins	5
Introducere	7
Capitolul 1	11
1.7. Aplicații ale materialelor compozite	11
Capitolul 2	15
Obiectivele cercetării	15
Capitolul 3	17
Formarea materialelor și metode de analiză	17
3.1. Materialele utilizate în cadrul cercetărilor	17
3.2. Amestecuri rășină epoxidică – rășină vinilesterică modificată epoxi novolac	17
3.3. Amestecuri polimerice modificate cu agenți anorganici și organici	18
3.4. Amestecuri polimerice ternare modificate cu agenți anorganici	18
3.5. Teste mecanice	18
3.6. Teste tribologice	19
3.7. Teste termice	19
3.8. Teste termomecanice	20
3.9. Analiza SEM	20
Capitolul 4	21
Analiza proprietăților amestecurilor binare	21
4.1. Rezultatele testelor de tracțiune	21
4.2. Tracțiune – concluzii parțiale	24
4.3. Rezultatele testelor de compresiune	24
După depășirea acestui prag creșterea efortului se datorează compactării materialului între platanе. Probabil că, așa cum am arătat la analiza rezultatelor testelor de tracțiune, amestecurile cu rate volumice mari ale rășinii vinilesterice ar putea fi folosite pentru materiale rezistente la impact.	27
4.4. Compresiune – concluzii parțiale	27
4.5. Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte	27
4.6. Încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale	31
4.7. Rezultatele testelor tribologice	31
4.8. Teste tribologice – concluzii parțiale	33
4.9. Rezultatele testelor termice	33
4.10. Teste termice – concluzii parțiale	36
4.11. Concluzii – Amestecuri binare	36
Capitolul 5	37
Amestecuri binare modificate cu agenți organici și anorganici	37
5.1. Rezultatele testelor de tracțiune	37
5.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale	37
5.3. Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte	38
5.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale	39
5.5. Concluzii	39
Capitolul 6	41
Amestecuri ternare modificate cu agenți anorganici și organici	41
6.1. Rezultatele testelor de tracțiune	41
6.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale	43
6.3. Rezultatele testelor de compresiune	43

6.4. Teste de compresiune – concluzii parțiale	45
6.5. Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte	45
6.6. Încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale	46
6.7. Rezultatele testelor tribologice.....	47
6.8. Testele tribologice – concluzii parțiale	49
6.9. Rezultatele testelor termice	49
6.10. Teste termice – concluzii parțiale.....	51
6.11. Analiza SEM a amestecurilor ternare modificate.....	51
6.12. Analiza SEM – concluzii parțiale	58
6.13. Concluzii.....	59
Capitolul 7	61
Contribuții personale, concluzii și viitoare direcții de cercetare	61
Bibliografie	63

Introducere

*Știința reprezintă cunoașterea organizată.
Înțelepciunea înseamnă viață organizată.*

Immanuel Kant

La o analiză mai atentă, etapa actuală de dezvoltare tehnologică, depinde de progresul realizat în domeniul materialelor și, în special al materialelor compozite. Dacă e să vorbim la general, materialele compozite nu sunt altceva decât un pas uriaș în efortul de obținere a materialelor de înaltă performanță. Ideea de materiale compozite nu este una nouă sau recentă, dar în același timp persistă a fi actuală și necesară, fiind folosită pe larg în diferite domenii.

Compozitele polimerice sunt cele mai utilizate materiale în lumea actuală și în toate domeniile industriale. Este cunoscut faptul că polimerii reprezintă o clasă specială de materiale cu proprietăți speciale și prin armarea acestora este posibilă obținerea unor materiale cu proprietăți, cel puțin, mecanice valoroase.

La Centrul de Cercetare și Dezvoltare pentru Compozite cu Matrice Termorigide din cadrul Universității *Dunărea de Jos* din Galați, au fost inițiate cercetări privind schimbarea proprietăților de bază ale polimerilor prin intermediul compușilor anorganici, al altor polimerilor, al altor compuși organici sau a unor solvenți. Au fost utilizate substanțe anorganice cum ar fi clorură de bariu (BaCl_2), clorură de cupru (CuCl_2), azotat de argint (AgNO_3), clorură de scandiu (ScCl_3), clorură de ytriu (YCl_3), oxid de lantan (La_2O_3), cu rezultate încurajatoare, iar materialele formate au prezentat proprietăți speciale. Lucrând cu polimeri termorigizi și în special rășini epoxidice, astfel de compuși anorganici sunt greu solubili și încercarea este urmată de dificultăți tehnice. Încercând să se rezolve această problemă, au fost testați alți polimeri precum și rășinile vinilesterice care au prezentat răspunsuri mai bune la solvatarea substanțelor anorganice.

Deci, este posibil să se disperseze agenții de modificare în rășina vinilesterică și apoi să se mixeze acest amestec cu rășină epoxidică. Mai mult decât atât, este posibil să se inițieze unele reacții chimice între două sau mai multe substanțe dispersate în interiorul volumului de polimer (analog metodei gelurilor citrate pentru particule de dimensiuni nanometrice) având ca rezultat nano-structurarea polimerului. Apare, astfel, o problemă importantă și anume aceea a caracterizării materialelor obținute prin mixarea a doi polimeri, fie că aceștia sunt termorigizi, termoplastici sau unul termorigid și unul termoplastic.

Materialele polimerice sunt tot mai mult utilizate ca o alternativă de eliminare a neajunsurilor materialelor clasice. Caracteristicile materialelor polimerice: rezistență la coroziune, rezistență la rupere, rezistență la uzură, rezistență la temperaturi înalte, conductivitate termică în general redusă, conductivitate electrică practic nulă, densitate redusă, stabilitate în diverse medii etc., le fac tot mai dorite pentru aplicații în diverse domenii: crearea unei multitudini de componente pentru industriile aerospațială, auto, aplicații în medicina dentară, chirurgie, energetică (centrale eoline) - este aproape imposibilă o enumerare a tuturor aplicațiilor în care se regăsesc materialele polimerice. Pe lângă acestea trebuie totuși să amintim și dezavantajele acestor materiale: impact uriaș asupra mediului începând de la producerea substanțelor de bază până la formarea efectivă a polimerilor (emisii gazoase, utilizarea unor solvenți nocivi), rata de reciclare redusă (pentru polimerii termoplastici) și nulă (pentru polimerii termorigizi). Pe de altă parte, din punct de vedere economic, polimerii și compozitele polimerice se remarcă printr-o cadență foarte mare de formare și printr-un preț relativ scăzut al materiilor prime.

Introducere

Probabil că cea mai importantă proprietate a compozitelor polimerice (indiferent de tipul lor) este legată de proiectabilitatea proprietăților, în sensul maximizării răspunsului materialului la o anumită solicitare externă. În acest sens se poate vorbi de nanostructurarea polimerilor – obținută, de regulă, prin dispersarea unor pulberi de dimensiuni nanometrice în volumul lichid al unui polimer sau amestec polimerizabil.

Între metodele de obținere a pulberilor nanometrice se numără metodele care iau în calcul realizarea unor structuri de aceste dimensiuni prin dezvoltarea unor reacții chimice locale – metoda gelurilor citrate sau metoda gelurilor oxalate, metoda emulsiilor, metoda spumelor. Toate aceste metode împiedică dezvoltarea reacțiilor chimice dintre reactanți în tot volumul amestecului reactiv forțând localizarea reacțiilor chimice fie prin izolarea unor foarte mici cantități de reactanți în mici sfere gazoase (spume) fie prin creșterea vâscozității amestecului (care reduce mobilitatea reactanților). Condiția esențială pentru obținerea nanostructurilor este ca gelul sau mediul de emulsie să fie combustibile, pentru a furniza energia necesară.

La CCDCOMT au fost dezvoltate mai multe studii privind posibilitatea de nanostructurare directă a rășinilor epoxidice prind dezvoltarea unor reacții chimice locale direct în rășină (aceasta având o vâscozitate controlabilă și limitând mobilitatea reactanților). Mihaela Gorovei, de exemplu, a cercetat posibilitatea nanostructurării utilizând soluții de azotați în 1-metil 2-pirolidinonă, Gabriel Săracu studiază posibilitatea nanostructurării utilizând soluții de azotați în NN-dimetilformamidă.

În ceea ce privește prezentul studiu – despre care nu știu dacă a condus la nanostructurarea polimerului sau doar la obținerea unui polimer modificat – acesta se bazează pe faptul observat că majoritatea substanțelor anorganice sunt foarte greu solubile sau insolubile în rășinile epoxidice dar sunt solubile într-o rășină vinilestERICĂ modificată epoxy novolac. Astfel, această ultimă rășină ar putea fi folosită ca vector (după solubilizarea substanțelor anorganice) pentru plasarea reactanților în rășinile epoxidice.

Un astfel de demers presupune cunoașterea proprietăților unor materiale obținute din amestecul dintre rășina epoxidică și rășina vinilestERICĂ modificată epoxy novolac. La CCDCOMT există o regulă tacită legată de testarea și caracterizarea fiecărui material realizat în cercetare (fie că este vorba de cercetare a studenților, fie că este vorba de cercetare a celor care reprezintă, prin activitatea lor, acest Centru).

Literatura de specialitate abundă în studii referitoare la obținerea nanostructurilor (a pulberilor, în special ceramice, nanometrice) dar demersul nanostructurării polimerilor prin dispersarea acestor nanopulberi este unul deosebit de complicat deoarece toate aceste agregate nanodimensionale tind să se aglomereze (să *cluster*-izeze) conducând la obținerea unui polimer în care, aidoma unei mămăligi greșite, există zone în care proprietățile materialului diferă foarte mult (de la polimer la agregat). Un astfel de material cu siguranță nu răspunde criteriilor de clasificare în nanostructurat și din punct de vedere microscopic nu ar fi altceva decât o dispersie neuniformă de centrii de efort într-o matrice omogenă și izotropă.

Pe de altă parte, nici metoda propusă în cadrul acestui studiu nu este infailibilă (este mai degrabă failibilă) pentru că realizarea reacțiilor chimice între reactanți garantează obținerea unui număr mic de molecule de produs de reacție care, la un moment dat, ar trebui forțate cumva să formeze ansambluri de câteva sute sau mii constituind, astfel, o nanostructură.

În lumea compozitelor ceramice (un pic diferită de cea a compozitelor polimerice) se vorbește în cazul nanostructurilor de dependența rezultatelor de dimensiunile precursorilor ceea ce poate conduce la concluzia că, în cazul nanomaterialelor cu matrice ceramică, în fapt, componenții care urmează să facă parte din structurile nano se leagă de componenți ai viitoareii matrice și numai sinterizarea urmată de un tratament termic agresiv conduce la obținerea materialului final.

Într-o astfel de tehnică este aproape sigur că un material greșit conceput sau realizat este friabil deci, din punct de vedere mecanic, nu are nicio valoare.

În ceea ce privește compozitele polimerice – pentru că materialele de bază a prețuri accesibile – niciun demers nu este greșit deoarece cunoașterea acestor materiale și a proprietăților lor este cumva la început dat fiind faptul că proprietățile unui compozit polimeric nu depind numai de natura componentelor sale ci și de condițiile de formare. Multe studii realizate la CCDCOMT pe rășini epoxidice au arătat că se pot obține rezultate bune într-o anumită direcție cu consecințe dezastruoase asupra proprietăților materialului format (desigur, din punct de vedere mecanic) dar acest lucru nu a însemnat stoparea investigațiilor ci căutarea unor soluții care păstrând rezultatele pozitive să conducă la materiale cu proprietăți mai apropiate de ale polimerului.

Pentru mine nu a fost ușor să mă implic într-un astfel de studiu. La început am crezut că este imposibil să controlez și gestionez ipotezele de plecare, apoi calculele stoechiometrice absolut necesare și un adevărat coșmar dacă ingredientele sunt hidrate, apoi realizarea unui număr copleșitor de epruvete și petrecerea unui număr mare de ore la mașinile de teste și, în final, prelucrarea și interpretarea datelor obținute.

Știu că, asemenea perioadei petrecute în timpul studiilor universitare de masterat, perioada studiile doctorale a însemnat în permanență să fac un pas dincolo de ultimul pas pe care credeam că sunt capabilă să-l fac. A însemnat o funcție sinusoidală a încrederii în forțele proprii care, evident, în părțile descrescătoare a însemnat pierderea încrederii până la nivelul disperării. De fiecare dată am găsit resurse despre care nu știam că există și spre care am fost împinsă de cei din jurul meu.

Capitolul 1

1.7. Aplicații ale materialelor compozite

Chuan Li și colab. săi [19], au fabricat materiale compozite cu schimbare de fază pe bază de sare anorganică, stabilizate în formă, pentru stocarea energiei termice la temperaturi medii și înalte. S-a concluzionat că performanța sărurilor selectate în diferite aspecte influențează direct comportamentul de încărcare/descărcare termică și, de asemenea, capacitatea de stocare a energiei termice a compozitului. În cazurile în care transferul de căldură este privit ca o restricție, aditivii de conductivitate termică sunt necesari pentru îmbunătățirea transferului de căldură în compozitele pe bază de sare.

În [176], a fost proiectat și sintetizat un nou tip de polimer siliconic funcționalizat. Testul DMA a arătat că polimerul de siliciu funcționalizat a păstrat rezistența la temperatură a materialului compozit epoxidic într-o anumită măsură, în timp ce a întărit epoxidul. Imaginile SEM ale suprafeței de fractură ale compozitelor confirmă că noul polimer siliconic PSOL-(N-TMSPrVaC) este dispersat uniform în rășina epoxidică. Rezistența la impact atinge cea mai mare valoare cu 3,0phr PSOL-(N-TMSPrVaC), procentul a fost crescut cu 18,2% comparativ cu rasina epoxidică pură.

Compozitele cu matrice polimerică au fost produse din fibre de colagen de tip I ca armătură și matrice epoxidice cu fracțiuni de volum variate de fibre și anume 10%, 20%, 30% și 40% [177]. Rezultatele obținute au fost tabulate și s-au tras următoarele concluzii: rata de uzură specifică a compozitelor s-a redus pe măsură ce conținutul procentual de fibre a crescut, din investigație s-a observat rata minimă de uzură pentru compozitele armate cu colagen de 30% volum la încărcare de 15 N, fibrele de colagen încorporate în epoxidice pot reduce considerabil pierderile prin uzură abrazivă. La o compoziție de fibre de 30% fracțiune de volum, s-a obținut cea mai bună proprietate de rezistență la uzură. În lucrarea [178], au fost proiectate materiale pe bază de rășină poliuretanică Multicast și întăritor ISO 2 și fire de cupru. Pe baza rezultatelor încercărilor experimentale în cazul curbelor caracteristice pentru specișenele armate cu trei fire de cupru se poate observa o creștere a forței maxime, față de specișenele nearmate, cu 17,51% și o creștere semnificativă a alungirii maxime, cu 42,25% fata de specișenele nearmate. Această cercetare [179], a investigat fezabilitatea poliuretanului ca material rapid de întreținere a stratului subțire pentru pavaj din beton de aeroport. Au fost rezumate următoarele concluzii: caracteristicile de separare a microfazelor și gradul de separare al poliuretanului au fost determinate de raportul de compoziție dintre izocianat și polioli. Regiunea microfazică a segmentului dur a oferit rezistența mecanică și duritatea poliuretanului, în timp ce elasticitatea și flexibilitatea poliuretanului au fost afectate de segmentul moale.

Efectul condiționării mediului asupra proprietăților materialelor compozite cu matrice termorezistentă și termoplastică prin infuzie de rășină pentru aplicații marine a fost studiat în [180]. S-au folosit laminate de polimer armat cu fibră de sticlă (GFRP), o gamă de rășini termorigide și un termoplastic infuzibil. SEM a arătat o tranziție de la eșecul dominat de matrice în stare uscată la eșecul la interfața fibră-matrice în specișenele umede și organice-umede. Performanța generală a termoplastului infuzibil a fost bună în comparație cu sistemele de rășini marine, totuși, performanța de mediu ar putea fi îmbunătățită dacă rășina termoplastică este utilizată împreună cu o dimensiune a fibrei care este adaptată pentru utilizarea cu sisteme de rășini pe bază de acril.

Cercetătorii [181], au folosit rășina vinilestică (VE) pentru fabricarea aditivă a rășinii vinilester de înaltă performanță prin scriere directă cu cerneală cu întărire duală UV-termică.

Nanocompozitele VE tipărite și întărite dual au obținut un modul Young de 3,7GPa și o rezistență la tracțiune de aproximativ 80MPa, care depășește cu aproximativ 10% VE curat turnat în mod convențional, întărit cu peroxid de metil etil cetonă (MEKP) și, de asemenea, imposibil de distins de proprietățile de tracțiune ale nanocompozitelor VE turnate cu aceeași compoziție. Rezistența la fractură a nanocompozitelor VE imprimate și întărite dual a fost cu 16% mai mare decât VE turnat curat cu întărire MEKP.

A fost investigată [182], influența agenților de lipire pe bază de rășină încărcăți cu conținut diferit de umplutură anorganică, cu sau fără adeziv, asupra rezistenței la microtensionare, rezistenței la încovoire biaxială și a morfologiei interfeței adezive a specimenelor ceramice lipite. S-a demonstrat că, conținutul crescut de umplutură anorganică a agenților de lipire experimentali pe bază de rășină a întărit ceramica feldspatică lipită. Agentul de lipire cu un conținut ridicat de umplutură a produs vâscozitate și grosime a peliculei semnificativ mai mari. În schimb, rezistența aderenței a fost mai mică și fiabilitatea structurală a scăzut dacă nu a fost utilizat un adeziv.

A fost dezvoltat un material plastic ranforsat cu fibră de carbon conductoare electric (CFRP) pentru protecția împotriva trăsnetului, prin infuzarea țesăturii din fibră de carbon (CF) cu o rășină termorigidă [198]. Noua metodă de fabricare a CFRP a utilizat o dispersie lichidă de rășină termorezistentă pe bază de derivați de stiren, inclusiv particule compozite pe bază de polianilină (PANI)/dodecil benzen sulfonic (DBSA) de dimensiunea micronului. Rezultatele au indicat o distribuție neuniformă a particulelor PANI-CP între straturile de țesătură CF și prezența unor particule foarte mici pe suprafața CF-urilor în interiorul fasciculelor, ceea ce a contribuit la o conductivitate electrică ridicată. S-a constatat că distribuția neuniformă a dimensiunii particulelor a crescut densitatea CF-urilor în fascicule.

Poliureea pulverizată (SPUA) a fost folosită pentru a dezvolta un model constitutiv de tracțiune vâsco-hiperelastice neliniare în intervalul larg de viteză de deformare [199]. S-a arătat că proprietățile mecanice ale SPUA sunt sensibile la viteza de deformare, adică modulul elastic și efortul de tracțiune cresc odată cu creșterea ratei de deformare, în timp ce deformarea la fractură este corelată liniar negativ cu logaritmul vitezei de deformare. SPUA este un material sensibil la viteza de deformare.

Trei tipuri de sisteme epoxidice și microfibre pe bază de cobalt (GCM) acoperite cu sticlă, au fost folosite pentru predicția rezistenței interfaciale la forfecare înainte de utilizare pentru compozite termorigide armate cu fibre, bazată pe efectul impedanță-stres al microfibrelelor feromagnetice [201]. Stresul interfacial local indus de micropicăturile de rășină a îmbunătățit semnificativ impedanța microfibrului, dar concentrarea stresului reduce acest efect de îmbunătățire. Creșterea impedanței are o relație liniară nemonotonă cu lungimea totală încorporată, iar valoarea absolută a pantei pentru partea descendentă prezintă aceeași tendință cu IFSS a compozitelor GCM-3/rășină. Metoda de predicție IFSS propusă folosind microfibrele pe bază de Co poate simplifica în mod dramatic procesul de testare și poate reduce costurile industriale, facilitând optimizarea performanței și aplicarea compozitelor polimerice avansate armate cu fibre.

Această lucrare [203] este o prezentare generală a defectelor de fabricație ale compozitelor cu matrice de rășină armate cu fibre, inclusiv: defecte de rășină, defecte de fibre, defecte de interfață și defecte de prelucrare. Pentru a caracteriza defectele compozitelor, autorii sintetizează detectarea fără contact a defectelor compozitelor și prospectează dezvoltarea defectelor compozitelor în viitor. Acest articol analizează și discută mecanismul de generare, distribuția și metodele de optimizare a defectelor de fabricație în turnarea prin presare la cald, turnarea prin transfer de rășină și turnarea de fabricație aditivă. Principalele manifestări ale defectelor produse prin procesul de prelucrare a compozitelor armate cu fibră de carbon sunt delaminarea și ruperea.

Delaminarea este cel mai grav defect de prelucrare, care are ca rezultat multe probleme ce apar în aplicațiile ingineresti, cum ar fi scăderea rezistenței și durata de viață scurtă în structurile compozite.

Răspunsul la compresiune și la tracțiune, static și dinamic, al poliureei foarte elastice a fost investigat în [204]. Întărirea rășinii termorigide și a rășinii termoplastice, procesul de infiltrare a rășinii în timpul presării la cald, turnarea prin transfer de rășină și imprimarea 3D au fost descrise în acest articol. A fost introdus mecanismul de formare a defectelor de armare a fibrei, cum ar fi încrețirea și ondularea fibrei în compozite, și a fost analizată influența acestor defecte asupra proprietăților de încovoiere și compresiune ale compozitelor, ceea ce a arătat că defectele de dezincliere a fibrelor vor reduce serios modulul, rezistența și stabilitatea structurilor de susținere. Principalele manifestări au fost delaminarea și ruperea, care vor afecta grav rezistența și fiabilitatea legăturilor dintre componente.

Capitolul 2

Obiectivele cercetării

Prezentul studiu este bazat pe o ipoteză lansată de Adrian Cîrciumaru și studiată de Mihaela Gorovei în sensul modificării metodei gelurilor pentru obținerea unor nanostructuri anorganice direct într-una dintre cele două componente ale unui polimer termorigid (rășina sau întăritorul). Ipoteza funcționează dacă toți precursorii anorganici utilizați sunt solubili fie în rășină fie în întăritorul polimerului termorigid.

Testele efectuate la CCDCOMT în alte studii au arătat că sărurile organice sunt insolubile sau foarte greu solubile (în condiții care riscă să denatureze structura chimică a polimerului) în una dintre cele două componente lichide ale rășinilor epoxidice. Mihaela Gorovei a ales calea solubilizării azotaților metalici în 1-metil 2-pirolidinonă după care aceste soluții au fost dispersate în rășina epoxidică – cu scopul de a obține nanostructuri. Iulia Păduraru-Graur, tot la CCDCOMT a folosit un solvent de uz comercial pentru a plasa în rășina epoxidică săruri complexe – bicromat de sodiu și bicromat de potasiu, cu scopul de a obține o creștere a conductivității electrice a materialului format.

Prezentul studiu se bazează pe observația că sărurile anorganice (cloruri, azotați) sunt solubile în baza rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac diluată cu stiren (probabil că stirenul are rolul determinant în solubilizare). În acest sens a fost propusă o metodă prin care substanțele anorganice să fie plasate în rășina epoxidică prin intermediul soluțiilor lor în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac. Dacă ipoteza privind formarea nanostructurilor este validă (adică se formează nanostructurile) atunci nu mai este vorba de nanostructurarea rășinii epoxidice ci de nanostructurarea amestecului de polimeri termorigizi.

Pentru a pune bazele unui demers științific corect primul pas este legat de analiza proprietăților amestecurilor polimerice și, au fost testate amestecuri ale trei rășini epoxidice cu rășina vinilesterică modificată epoxi novolac (toți polimerii sunt de uz comercial și pentru niciunul dintre ei nu cunoaștem formularea chimică exactă). Bazat pe rezultatele obținute pentru aceste amestecuri polimerice se poate trece la următoarea etapă, aceea de formare a amestecurilor polimerice modificate cu agenți anorganici (dar, cum vom vedea, și organici). Din nefericire cele șase amestecuri propuse și realizate au reprezentat un eșec dureros (două dintre ele nici nu au polimerizat, în cazul celorlalte patru polimerizarea a fost incompletă sau parțială).

Din acest motiv am decis ca amestecul binar (rășină epoxidică, rășină vinilesterică modificată epoxi novolac) modificată cu substanțe organice și anorganice să fie completat cu o a treia componentă pentru mărirea vâscozității în vederea obținerii unor amestecuri mai omogene. Pentru cel de-al treilea polimer am folosit – rășină epoxidică, patru rășini poliuretanică, trei rășini siliconice și poliuree (toți polimeri de uz comercial, pentru care nu se cunosc formulările chimice). În aceste amestecuri terțiare de polimeri termorigizi trebuie verificată ipoteza de lucru – obținerea nanostructurilor.

Pentru atingerea scopului propus au fost stabilite un șir de obiective care sunt:

- Realizarea unui amplu raport documentar referitor la stadiul actual al cercetărilor științifice pe plan internațional și național în domeniul compozitelor cu matrice polimerice termorigide și nanostructurate.
- studiul detaliat al formării și al tipurilor de testare ale materialelor compozite modificate cu diverși agenți de modificare;
- studiul bibliografic cu privire la solvenții organici și amestecurile de polimeri termorigizi;

Capitolul 2

- Obținerea amestecurilor de polimeri termorigizi:
 - stabilirea rapoartelor de amestec rășină epoxidică rășină vinilesterică modificată epoxi novolac;
 - stabilirea metodei de formare astfel încât să se poată asigura necesarul de epruvete pentru toate testele;
 - formarea materialelor și consolidarea acestora prin aplicarea tratamentelor termice;
 - stabilirea metodelor de testare;
 - pregătirea epruvetelor;
 - testarea amestecurilor de polimeri termorigizi;
 - teste de tracțiune;
 - teste de compresiune;
 - teste de încovoiere în trei puncte;
 - teste tribologice;
 - teste termice;
 - interpretarea rezultatelor obținute;
 - formularea concluziilor;
- Realizarea amestecurilor polimerice modificate cu agenți organici și anorganici pentru testarea ipotezei formării nanostructurilor direct în rășină;
 - determinarea stoechiometrică a cantităților necesare se agenți anorganici;
 - stabilirea metodei de mixare care să asigure dispersia uniformă a soluțiilor agenților anorganici în rășina epoxidică;
 - stabilirea tehnicii de formare și formarea materialelor;
 - formarea materialelor și consolidarea prin tratamente termice;
 - pregătirea epruvetelor;
 - testarea materialelor
 - teste de tracțiune;
 - teste de încovoiere în trei puncte;
 - interpretarea rezultatelor;
 - formularea concluziilor;
- Realizarea amestecurilor polimerice ternare (trei polimeri termorigizi) modificate cu agenți anorganici și organici;
 - stabilirea metodei de formare astfel încât să se poată asigura necesarul de epruvete pentru toate testele;
 - formarea materialelor;
 - stabilirea metodelor de analiză;
 - obținerea epruvetelor;
 - testarea amestecurilor de polimeri termorigizi;
 - teste de tracțiune;
 - teste de compresiune;
 - teste de încovoiere în trei puncte;
 - teste tribologice;
 - teste termomecanice;
 - teste termice;
 - analiză SEM;
 - interpretarea rezultatelor obținute;
 - formularea concluziilor.

Capitolul 3

Formarea materialelor și metode de analiză

3.1. Materialele utilizate în cadrul cercetărilor

Materialele de bază utilizate în cadrul acestui studiu sunt trei rășini epoxidice comerciale două produse de R&G Faserverbundwerkstoffe - *Epoxy resin C* și *Epoxy resin HT* și una produsă de Bostik – *Epiphen RE4020-DE4020*. Pentru că cele trei rășini epoxidice se obțin în urma amestecului a două componente lichide (numite în general *rășină* și *întăritor*) când vom vorbi de o rășină epoxidică vom folosi sintagma sistem epoxidic (adică ansamblul celor două componente lichide). Cele trei rășini epoxidice amintite mai sus au mai fost folosite și în alte studii la CCDCOMT, mai ales sistemul Epiphen RE402-DE4020. Datele tehnice principale referitoare la cele trei sisteme epoxidice se găsesc la [205-206] pentru sistemele epoxidice C și HT și la [207] pentru sistemul epoxidic Epiphen RE4020-DE4020. Sigur că este vorba despre proprietăți măsurate de producător.

În afara sistemelor epoxidice un alt material fundamental pentru realizarea studiului a fost rășina vinilestică modificată epoxy novolac diluată cu stiren Sirester VE-64-M-140 produsă de Sir industriale [208]. De la această rășină nu am folosit decât baza (rășina) nu și întăritorul. Aceeași observație este valabilă și pentru următoarele rășini (adică am folosit numai rășinile, nu și întăritorii): rășină poliuretanică Multicast 1 [210], rășină poliuretanică Multicast 2 [209], rășină poliuretanică Multicast 6 [211], rășină poliuretanică Multicast 12 [212] toate produse de Altropol, rășină siliconică de adiție ZA 13 [213], rășină siliconică de adiție ZA 22 [214] și rășină siliconică de adiție HT 33 [215], toate produse de Zhermack și poliuree.

Ca agenți anorganici de modificare a proprietăților polimerilor am folosit clorură de bariu $BaCl_2$, clorura de Yttriu YCl_3 , clorura de cupru $CuCl_2$, azotatul de argint $AgNO_3$, oxidul de lantan La_2O_3 și clorură de scandiu $ScCl_3$ toate substanțe cu puritatea de peste 99%. Tot demersul științific a fost bazat – ca și în studiul realizat de Mihaela Gorovei – pe cunoașterea faptului că există un compus cuaternar cu proprietăți speciale $YBa_2Cu_3O_7$ care poate fi obținut în condiții speciale (la energii înalte adică, la temperaturi înalte) al cărui acronim YBCO este aproape substantiv comun, asemenea altor acronime (laser, led, etc).

3.2. Amestecuri rășină epoxidică – rășină vinilestică modificată epoxy novolac

Pentru realizarea amestecurilor am folosit cele trei rășini epoxidice menționate la începutul acestui articol pe care le-am modificat prin înlocuirea unui volum de rășină (componenta de bază a sistemului epoxidic) cu un volum egal de rășină vinilestică modificată epoxy novolac (tot doar prima componentă a sistemului) astfel încât să obțin amestecuri cu rate volumice procentuale de 5%, 10%, 15% și 20% prezență a modificatorului în rășina epoxidică. Aceste materiale, din etapa pregătitoare a studiului, vor fi notate în continuare folosind literele C, E și H (corespunzătoare denumirilor comerciale ale celor trei rășini epoxidice) urmate de +PX care reprezintă rata volumică. Astfel, de exemplu, materialul E+P15 este amestecul polimeric dintre rășina epoxidică Epiphen cu rășina vinilestică modificată epoxy novolac, cu o prezență volumică de 15% a celei din urmă.

3.3. Amestecuri polimerice modificate cu agenți anorganici și organici

Prima operațiune în formarea materialelor modificate a fost solubilizarea agenților anorganici în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac. Pentru a asigura solvatarea completă a compușilor anorganici cantitățile stabilite stoechiometric au fost solvate în câte 50ml rășină vinilesterică modificată epoxi novolac. Acolo unde a fost necesar, cantitatea de rășină a fost mărită cu câte 20ml (în situațiile în care au fost observate saturări ale soluțiilor, adică existența cristalelor de substanțe anorganice în soluții). Toate amestecurile au fost realizate pe agitatoare magnetice setate la 50°C și o viteză de agitare de 600rot/min. Constatarea inițială a fost că cel mai greu solubilă este clorura de bariu și din acest motiv totdeauna aceasta a fost prima sare solubilizată. Mai mult, pentru stabilizarea soluției am adăugat collagen (5g) care prin solubilizare, este de așteptat, să acopere ionii de bariu și respectiv de clor modificând mobilitatea acestora.

După cum am precizat cantitățile de substanțe anorganice au fost stabilite stoechiometric și au fost măsurate pe balanța electronică cu precizia din tabel (la $\pm 0,1\text{mg}$) și apoi solvate în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac – fig. 2.



Fig. 1 Balanța electronică (stânga), soluțiile mixte în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac, etuva pentru consolidare termică (dreapta)

3.4. Amestecuri polimerice ternare modificate cu agenți anorganici

Pentru materialele finale ale studiului am realizat, din nou, soluția pentru materialul M2 modificând doar volumul de soluție în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac – am folosit 150g din aceasta pentru solvatarea (stabilizată cu collagen) cantităților de săruri precizate în rețeta de la M2. Acestei soluții i-am adăugat 850g de rășină epoxidică (Epiphen RE4020) și am omogenizat amestecul pe un agitator magnetic (în condițiile descrise la 3.3.) doar că omogenizarea a avut o durată mai mare (60min față de 10min). Din acest amestec am preluat 90g și am adăugat alte 10g de rășină epoxidică. După o omogenizare de 10min la 50°C și 600rot/min, pe agitatorul magnetic am adăugat întăritorul rășinii epoxidice (Epiphen DE4020) calculat pentru 100g de rășină. A urmat o nouă omogenizare de 10min în aceleași condiții, după care amestecul pre-polimeric a fost turnat în tuburile de polipropilenă descrise anterior.

Aceeași procedură a fost aplicată și pentru următoarele opt materiale cu singura diferență că cele 10g de Epiphen RE4020 adăugate, au fost înlocuite, pe rând, în aceeași rețetă de câte 10g din rășinile poliuretanică, rășinile siliconice și, respectiv, poliureea descrise la începutul acestui capitol. Condițiile de omogenizarea au fost aceleași, condițiile de turnare au fost, de asemenea, aceleași.

3.5. Teste mecanice

Toate testele mecanice efectuate au fost realizate pe o mașină universală de teste *Instron 8802* mașină de client care este controlată de o aplicație software specializată (*BlueHill 3*).

Aceeași aplicație poate fi utilizată pentru determinarea unor parametri semnificativi pentru răspunsurile mecanice ale materialelor. Pentru testele efectuate a fost folosită o celulă de încărcare cu capacitatea maximă de 25kN și au fost instalate echipamente adecvate – gripuri pentru testele de tracțiune, platane – pentru testele de compresiune și setul specializat – pentru încovoierea în trei puncte – fig. 3.

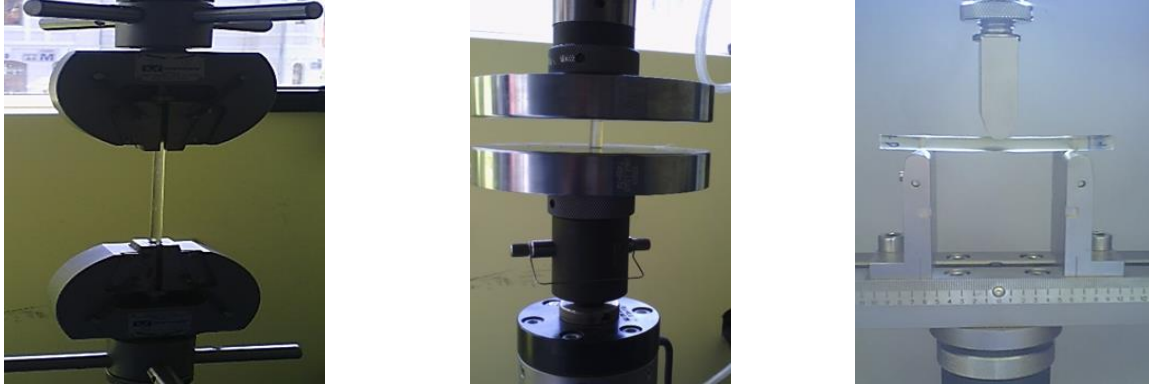


Fig. 2 Testele mecanice

3.6. Teste tribologice

Testele tribologice au fost realizate în geometria știft pe disc cu discul din oțel și știftul din materialul de analizat, pe o mașină de client *TRM1000 Tribometer*, produs de Wazzau (Germania). În fig. 4. este prezentat echipamentul utilizat.



Fig. 3 Tribometrul TRM1000

Pentru testele tribologice efectuate au fost stabilite trei regimuri tribologice diferite. Astfel, forțele de încărcare de 15N, 20N și 25N și viteze de alunecare corespunzătoare 2,0m/s, 1,5m/s și 1,2m/s astfel încât să asigure aceeași valoare a produsului dintre modulul forței și modulul vitezei (iarăși din nevoia de a asigura condiții pentru analize comparative).

3.7. Teste termice

Testele termice au vizat determinarea valorilor căldurii specifice ale materialelor formate și au fost efectuate pe un echipament DSC 1 (*Mettler Toledo*) – fig. 5. Conform standardelor privind determinarea valorii căldurii specifice aceasta trebuie evaluată pe o curbă de răcire și, de aceea am stabilit un program de testare care a cuprins două cicluri complete încălzire răcire, cu atât mai

Capitolul 3

mult cu cât, din discuțiile cu colegii de la CCDCOMT am înțeles că între primul și al doilea ciclu (pe segmentele de încălzire) apar diferențe notabile între valorile parametrului.



Fig. 4 DSC 1 (Mettler Toledo)

3.8. Teste termomecanice

Testele au fost realizate pe o mașină TMA-SDTA 810 (Mettler Toledo) controlată cu aplicația software *Stare*, pusă la dispoziție de producătorii echipamentului (și care controlează și echipamentul DSC 1) – fig. 6.

Pentru fiecare dintre materialele analizate (și este vorba numai de amestecurile polimerice ternare modificate cu agenți organici și anorganici) au fost folosite discuri de material cu grosimea cuprinsă între 1,5mm și 3mm (așa cum se poate observa în imaginea din partea dreaptă a fig. 6.). Măsurătorile au fost efectuate pe intervalul de temperatură (30°C - 200°C).



Fig. 5 TMA – SDTA 810 (Mettler Toledo)

3.9. Analiza SEM

Analiza microscopică a fost realizată analizând zone fracturate ale unor epruvete ale materialelor ternare modificate cu agenți organici și anorganici. Analizele au fost realizate pe microscopul electronic *Qanta* cu probele acoperite cu strat de aur de 6nm. Pentru fiecare material analizat a fost folosită o singură probă iar analiza a vizat identificarea unor structuri nanometrice în matricea polimerică ceea ce ar confirma justetea ipotezei inițiale.

Capitolul 4

Analiza proprietăților amestecurilor binare

4.1. Rezultatele testelor de tracțiune

Testele de tracțiune efectuate pe epruvetele de amestecuri binare (o rășină epoxidică și rășina vinilesterică modificată epoxi novolac) – ca de altfel toate testele efectuate pe aceste materiale, au avut ca scop identificarea efectelor prezenței rășinii vinilesterice modificate epoxi novolac în matricea epoxidică. Acest scop este impus de intenția de a folosi soluții ale substanțelor anorganice în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac diluată cu stiren pentru a obține (eventual) nanostructuri în matricea rășinii epoxidice utilizate. Aceste teste au și scopul de a stabili care dintre cele trei rășini epoxidice analizate este cea mai susceptibilă pentru atingerea obiectivului fără ca acest demers să modifice fundamental proprietățile rășinii epoxidice.

În fig. 7. sunt redată curbele efort deformare obținute pentru fiecare dintre cele cinci epruvete ale celor trei rășini epoxidice testate.

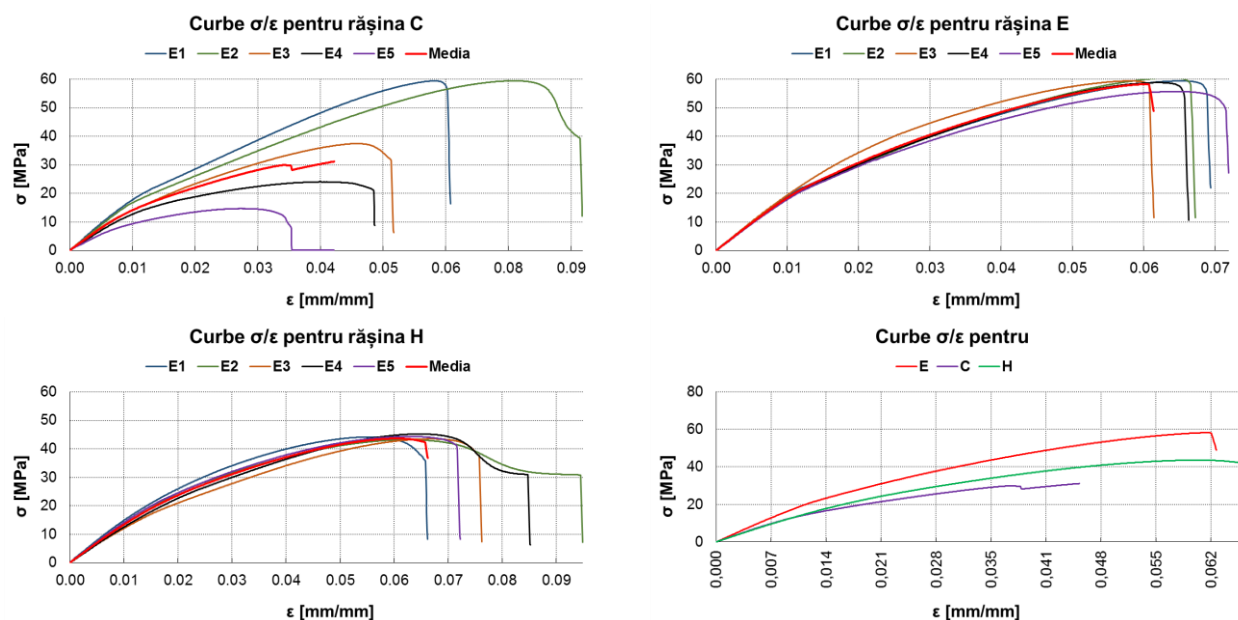


Fig. 6 Curbele σ/ϵ ale epruvetelor din rășini epoxidice - tracțiune

Se poate observa faptul că răspunsurile rășinii C sunt foarte diferite și explicația ar putea fi legată de faptul că este o rășină casantă (fragilă) și la strângerea în bacuri apar amorse de fisuri care cedează incontrolabil în timpul testelor. Pentru celelalte două rășini răspunsurile sunt mai grupate dar se poate observa că rășina E rezistă la eforturi mai mari decât rășina H.

Polimerizarea materialelor a fost făcută, după cum am precizat în capitolul 3, numai cu întăritorul rășinii epoxidice, astfel că, rezultatele înregistrate pentru testele efectuate pe materialele cu 5% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac – fig. 8. – ar putea fi interpretate ca fiind consecințe ale formulărilor chimice diferite ale celor trei rășini epoxidice. Se poate observa o creștere ușoară a efortului maxim în cazul materialelor E+P5 și H+P5.

Capitolul 4

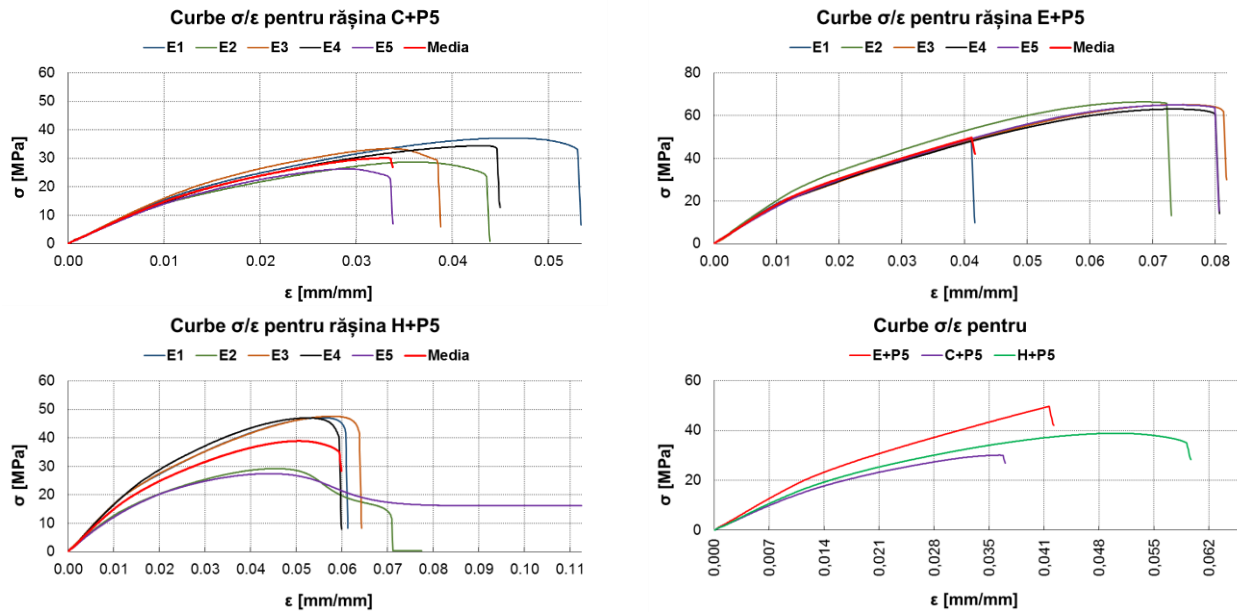


Fig. 7 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (5%) - tracțiune

Curbele medii ale materialelor cu 5% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac sunt prezentate în ultima reprezentare grafică (dreapta jos) și indică faptul că, în medie, efortul maxim în cazul E+P5 este redus cu aproximativ 10MPa, în cazul H+P5 cu 5Mpa și, pentru C+P5 rămâne nemodificat.

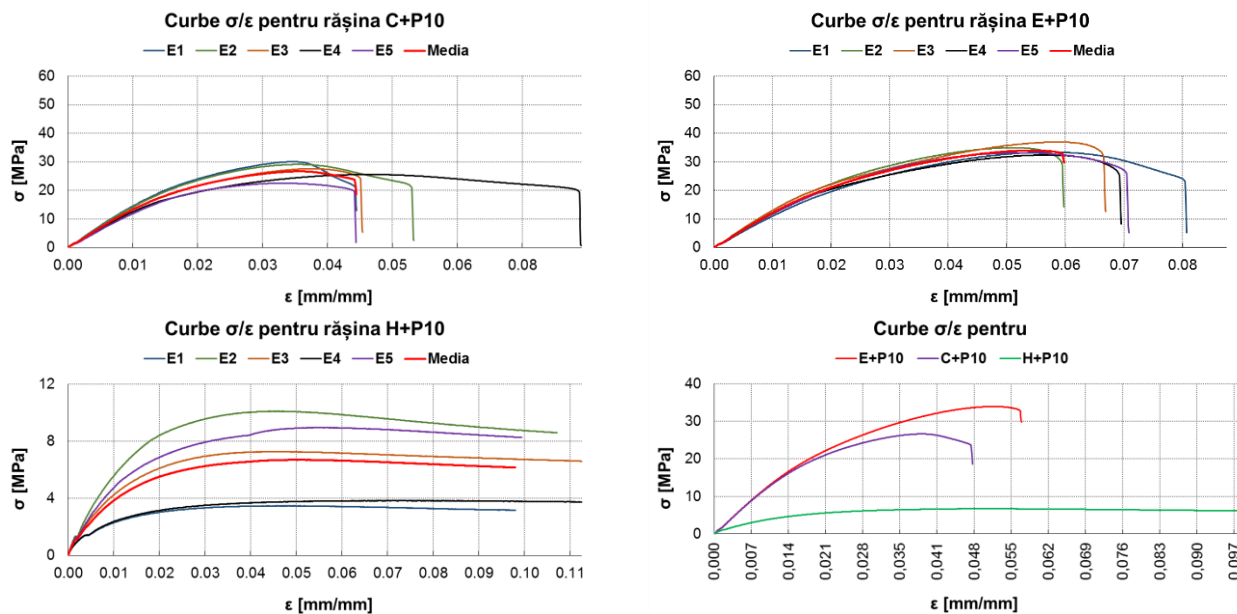


Fig. 8 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (10%) – tracțiune

În ceea ce privește materialele cu 15% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac – fig. 10. – se poate observa că cel mai mare efort corespunde materialului C+P15 iar materialele au un comportament plastic. Materialul cel mai ușor de deformat (cel mai plastic) este cel cu rășina epoxidică H.

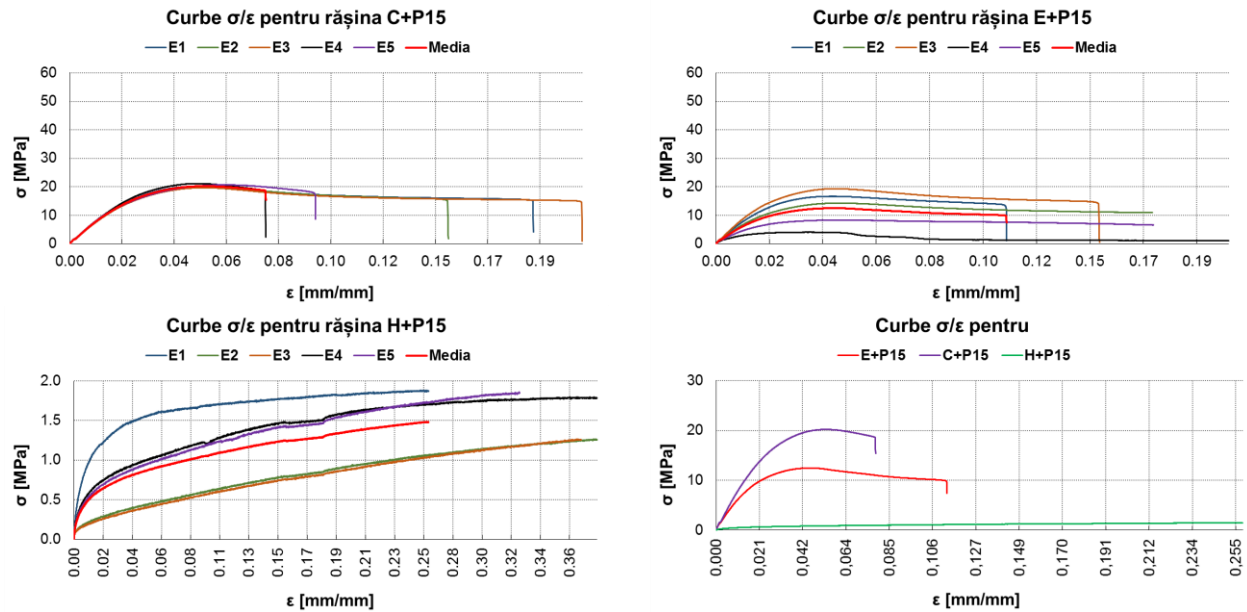


Fig. 9 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (15%) – tracțiune

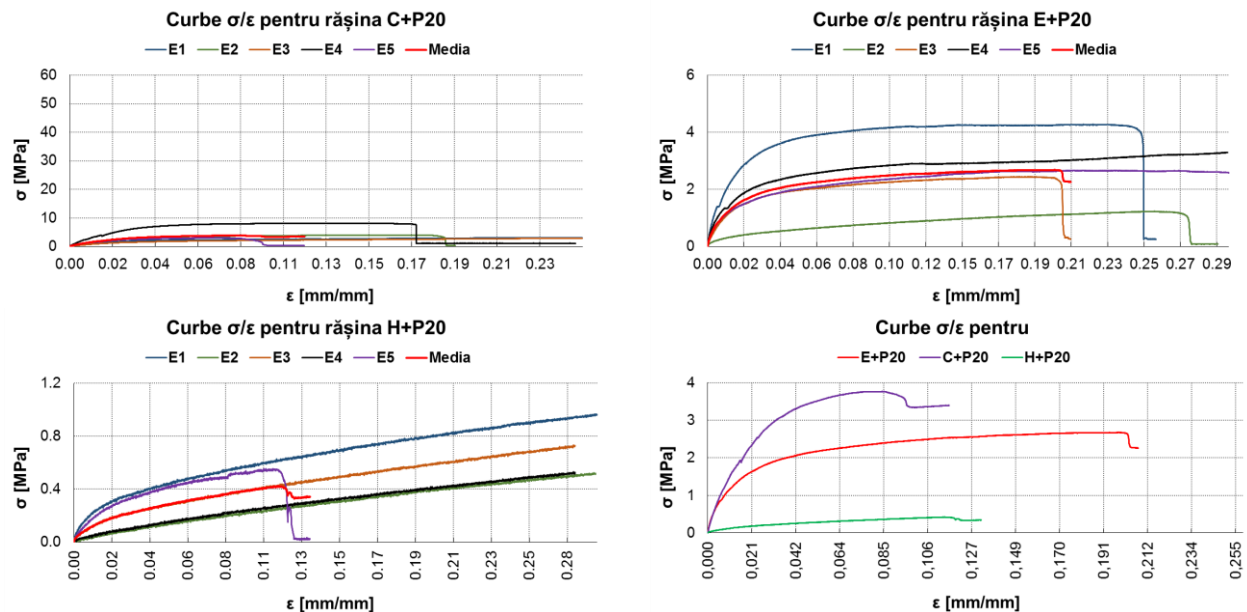


Fig. 10 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (20%) – tracțiune

În fine – fig. 11. – conține curbele efort/deformare ale materialelor cu 20% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac. Toate materialele se comportă plastic, în cazul materialelor cu rășina epoxidică E există încă o majoritate a epruvetelor care se rup (trei din cinci), pentru cele cu rășina epoxidică C se rup numai două și pentru materialele cu rășina H se rupe o singură epruvetă. Materialele devin din ce în ce mai plastice pe măsură de fracția de volum a rășinii vinilesterice crește.

Este importantă reducerea rapidă a elasticității materialelor formate cu rășina H ceea ce înseamnă fie că există o reacție chimică (fără efecte direct vizibile) între cele două rășini fie că există o reacție chimică între rășina vinilesterică și întăritorul rășinii H care limitează polimerizarea acestuia din urmă – asemenea efecte au fost observate de George Mișu [219] când a diluat rășinile

Capitolul 4

epoxidice cu diverși solvent organici sau soluții în solvenți organici ai unor polimeri termoplastici. Aceste lucruri pot fi ușor observate în fig. 12.

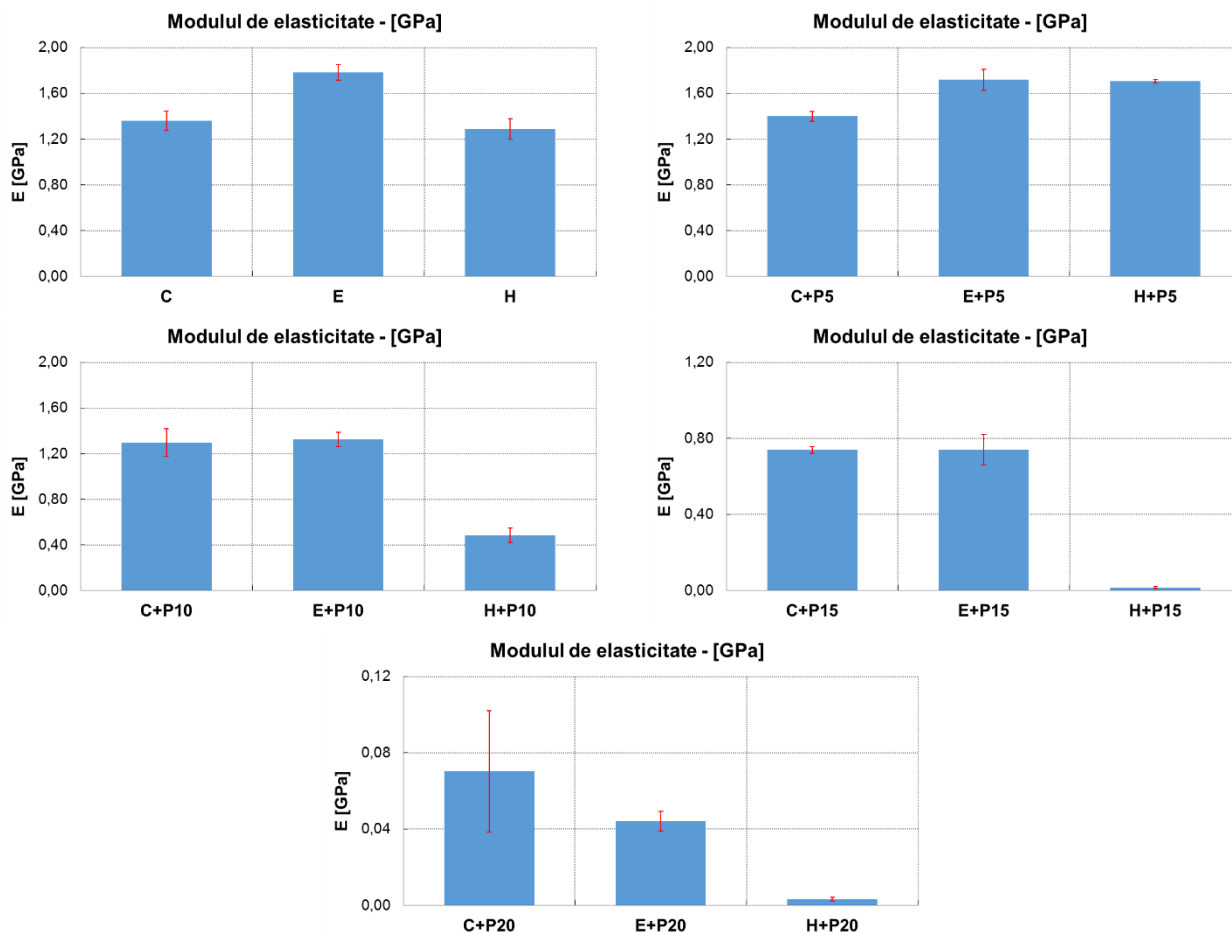


Fig. 11 Modulele de elasticitate ale materialelor binare - tracțiune

4.2. Tracțiune – concluzii parțiale

- răspunsul elastic al materialelor este redus odată cu creșterea fracției volumice a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac;
- în cazul rășinii epoxidice H deteriorarea răspunsului elastic este mult mai rapidă decât în cazul materialelor formate cu celelalte două rășini epoxidice studiate (C și E);
- pentru epruvetele rășinilor epoxidice și pentru cele ale rășinilor modificate cu 5% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac există posibilitatea ca la momentul strângerii epruvetelor în bacuri să fi apărut fisuri dar această ipoteză trebuie verificată;
- pentru eventuale aplicații ale amestecurilor binare – cu excepția verificării ipotezei nanostructurării

4.3. Rezultatele testelor de compresiune

Testele de compresiune au fost realizate pe epruvete cilindrice cu înălțimea de 16mm și diametrul bazei de 8mm. Viteza de deplasare a consolei orizontale a mașinii de teste a fost setată la 5mm/min. Testele de compresiune pentru rășinile epoxidice analizate – fig. 14. – indică un comportament elastic pentru deformații foarte mici, urmat de un comportament de tip curgere. Analizând curbele medii pentru fiecare dintre cele trei rășini (graficul din dreapta jos) se poate

observa că rezistența cea mai mare la compresiune o prezintă rășina C în timp ce, cea mai mică rezistență la compresiune corespunde rășinii E.

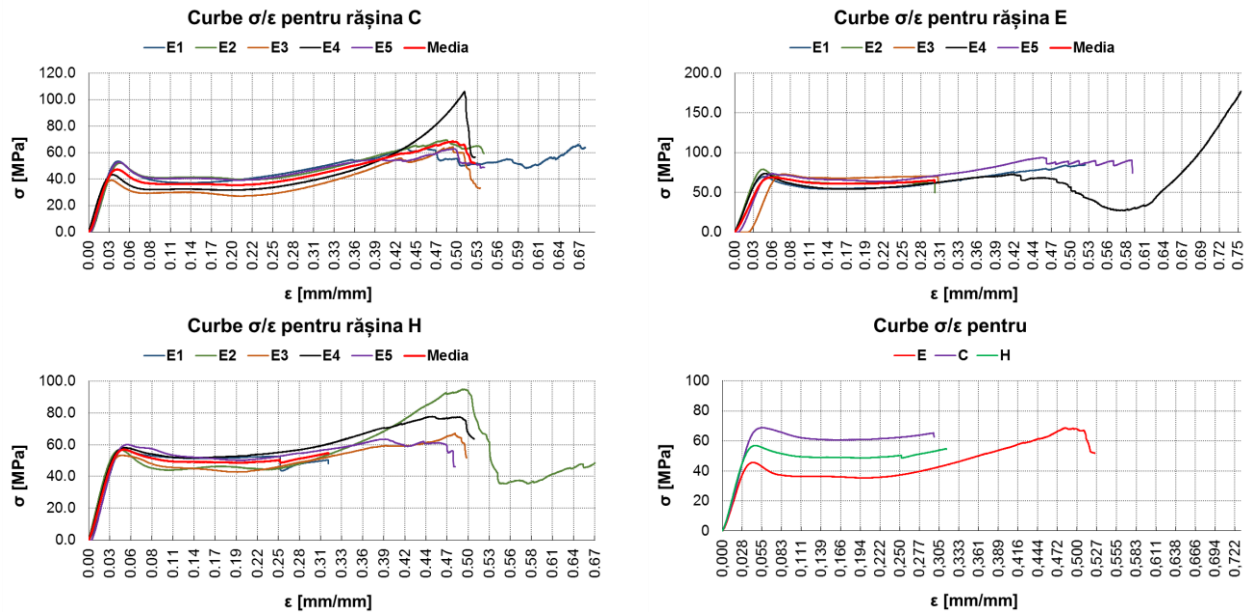


Fig. 12 Curbele σ/ϵ ale rășinilor epoxidice - compresiune

Ca și în cazul rezultatelor testelor de tracțiune cel mai bun răspuns la compresiune (rezistență la compresiune) corespunde materialului H+P5, mai bun chiar decât răspunsul rășinii epoxidice H. Pentru materialele +P5 realizate cu celelalte două rășini rezistente la compresiune sunt reduse față de rezistențele la compresiune ale rășinilor epoxidice – fig. 15.

Cele mai dispersate răspunsuri individuale se observă tot în cazul materialului format cu rășina epoxidică E. Comportamentele medii sunt asemănătoare celor ale materialelor de bază (rășinile epoxidice).

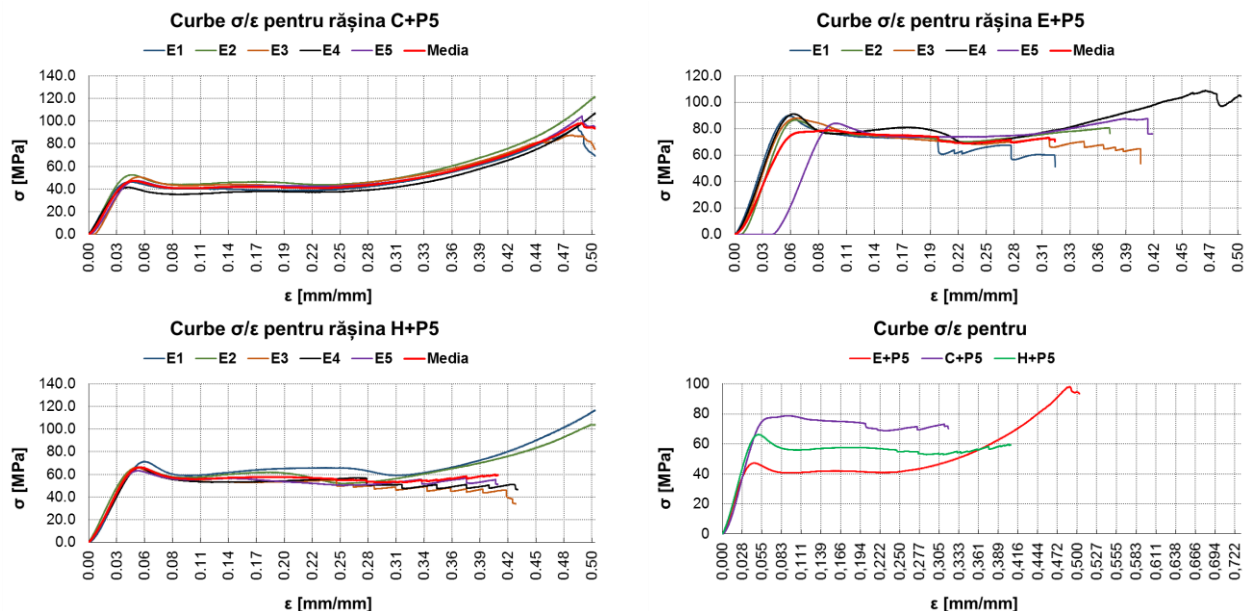


Fig. 13 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (5%) – compresiune

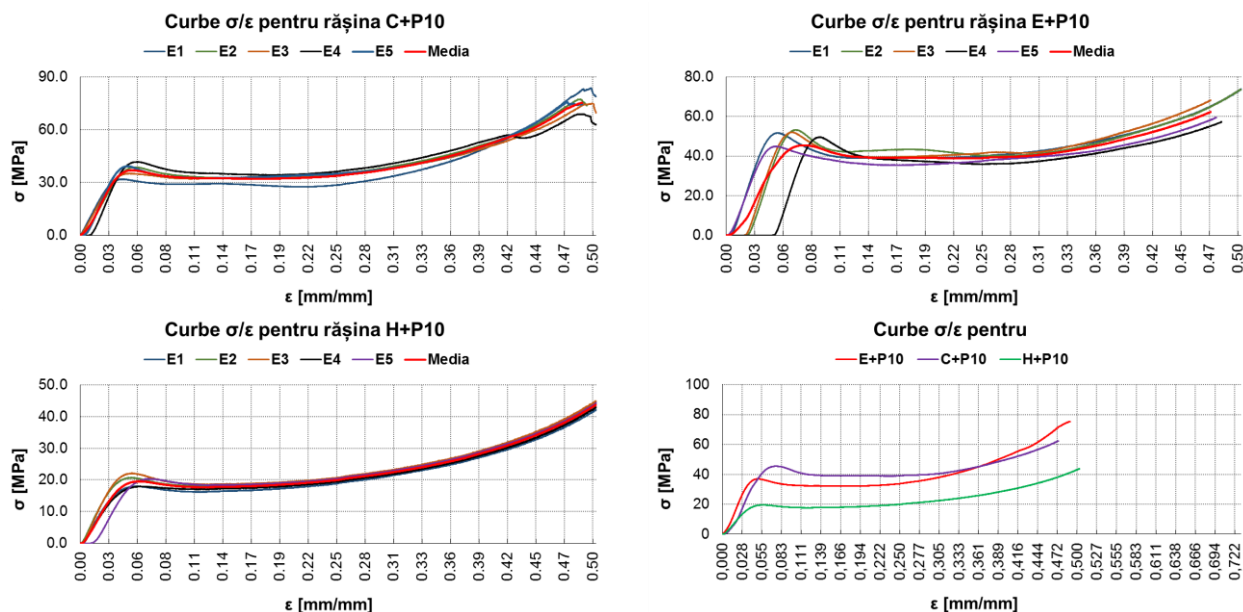


Fig. 14 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (10%) – compresiune

Pentru amestecurile binare cu rată volumică de 10% a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac – fig. 16. – se poate observa că amestecul care conține rășina epoxidică H își schimbă comportamentul devenind plastic (ușor deformabil). Același lucru se observă și în cazul celorlalte două materiale. Graficul curbelor medii indică faptul că materialele C+P10 și E+P10 păstrează profilul de răspuns al rășinilor epoxidice corespunzătoare cu reducerea semnificativă a rezistenței la compresiune. În cazul acestor două materiale încă există un răspuns elastic.

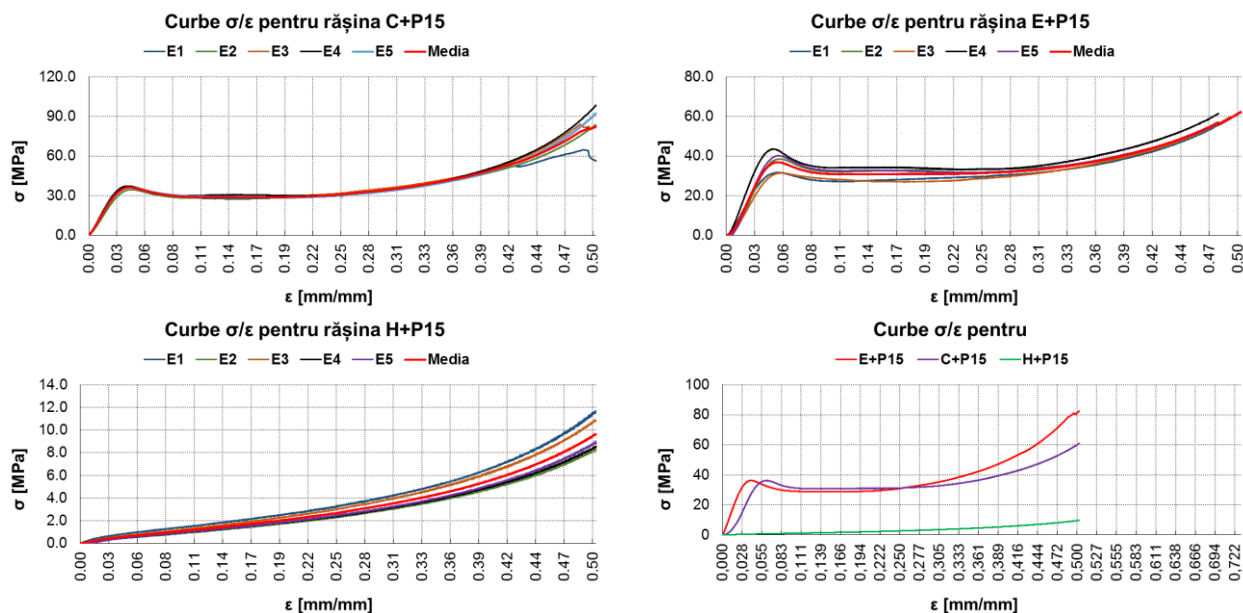


Fig. 15 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (15%) – compresiune

Cu cât materialele sunt mai plastice cu atât dispersia curbelor σ/ϵ este mai redusă așa după cum se poate observa în fig. 17. Amestecul rășinii H cu 15% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac nu mai are niciun fel de răspuns elastic (ca și în cazul testelor de tracțiune). Răspunsurile

la compresiune ale celorlalte două amestecuri cu 15% rășină vinilesterică păstrează tendința observată pentru rezultatele discutate anterior.

În cazul celei mai mari rate volumice a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac doar amestecurile cu rășina epoxidică C și cele cu rășina epoxidică E mai păstrează un ușor răspuns elastic – fig. 18.

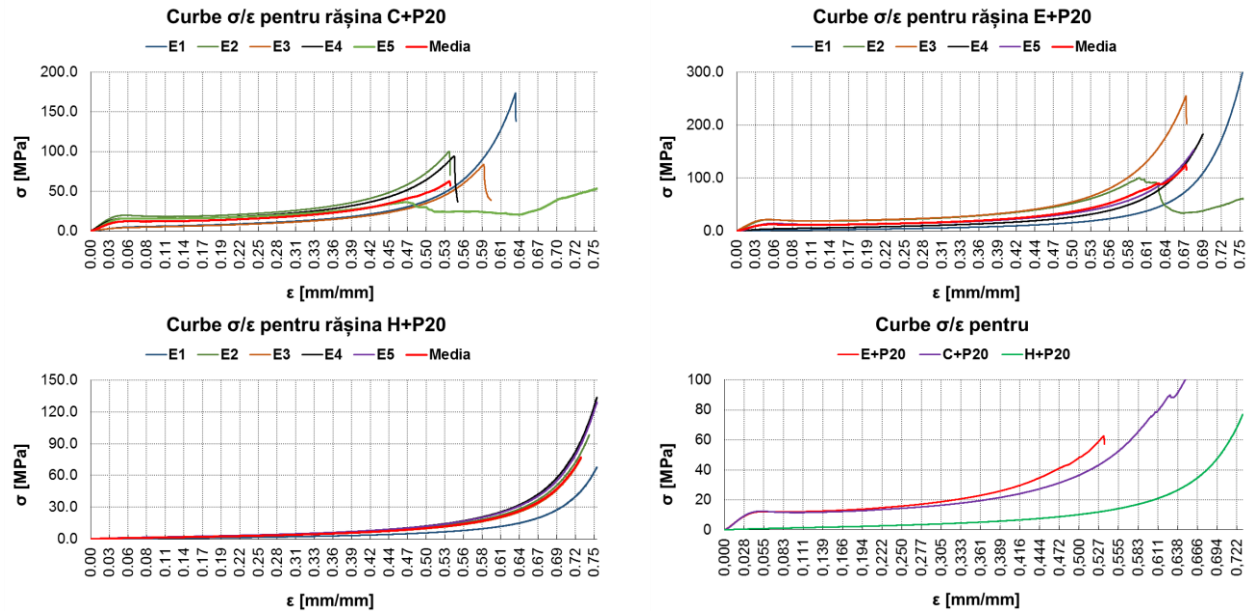


Fig. 16 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (20%) – compresiune

După depășirea acestui prag creșterea efortului se datorează compactării materialului între platane. Probabil că, așa cum am arătat la analiza rezultatelor testelor de tracțiune, amestecurile cu rate volumice mari ale rășinii vinilesterice ar putea fi folosite pentru materiale rezistente la impact.

4.4. Compresiune – concluzii parțiale

- răspunsul elastic la compresiune al materialelor este cu atât mai redus cu cât rata volumică a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac în rășina epoxidică este mai mare – fig. 19.;
- pentru toate rășinile epoxidice utilizate se poate observa că modulul de elasticitate la compresiune are valori mai mari pentru amestecul cu 5% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac;
- valoarea modulului de elasticitate la compresiune a amestecurilor scade odată cu creșterea ratei volumice în amestec a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac;
- amestecurile realizate cu rășina epoxidică H nu mai prezintă niciun fel de răspuns elastic la rate volumice ale rășinii vinilesterice începând cu 10%;
- pentru aceste amestecuri ar fi interesant un studiu cu un pas mai mic de variație al ratei volumice a rășinii vinilesterice, pentru a identifica rata volumică exactă la care se modifică comportamentul;
- erorile sunt mai reduse decât cele înregistrate în cazul testelor de tracțiune pentru că epruvetele sunt mult mai mici și probabilitatea existenței unor defecte este redusă;

4.5. Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte

Testele de încovoiere în trei puncte au fost realizate pe epruvete cilindrice (asemănător testelor de încovoiere pentru tuburile din materiale plastice) cu lungimea de 100mm și diametrul

Capitolul 4

bazei de 8mm. Viteza de coborâre a traversei mobile a mașinii de teste a fost setată la valoarea de 5mm/min (aceeași valoare ca și în cazul celelalte două teste) pentru a asigura încărcarea lentă a epruvetei.

Curbele încărcare/deplasare pentru testele de încovoiere în trei puncte ale epruvetelor realizate din rășinile epoxidice studiate sunt redată în fig. 20. Se poate observa că cel mai bun răspuns (cea mai mare încărcare) corespunde rășinii epoxidice E. De asemenea, se poate observa că cea mai mare dispersie a răspunsurilor individuale corespunde rășinii epoxidice C, careia îi corespunde și cea mai mică valoare a încărcării maxime.

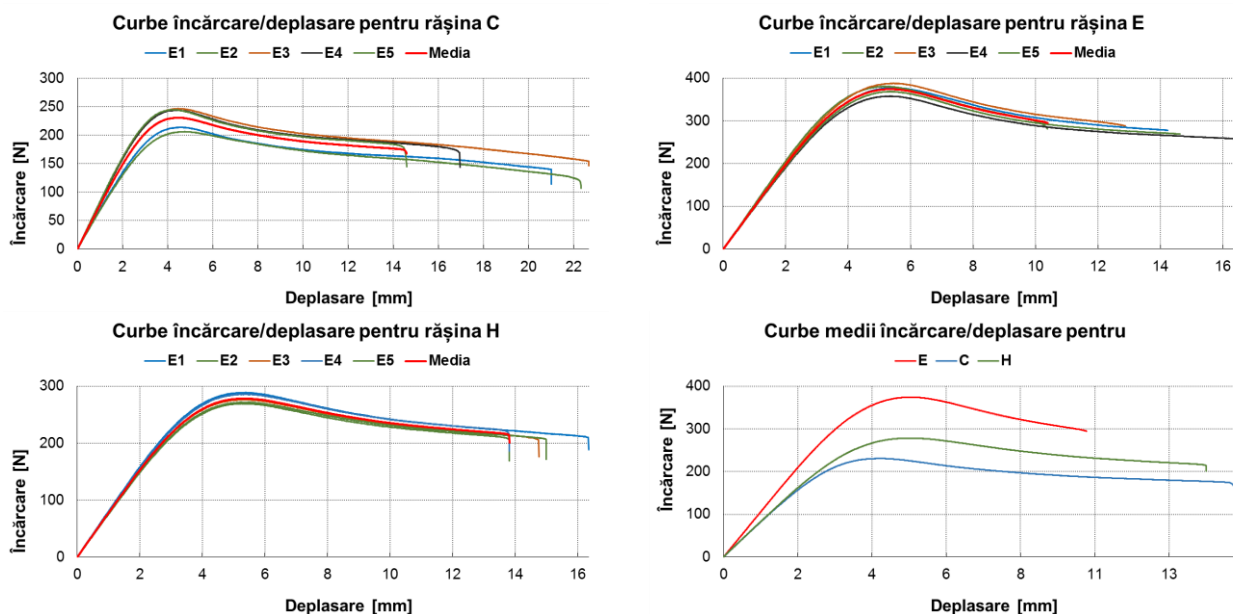


Fig. 17 Curbele încărcare/deplasare ale epruvetelor de rășini epoxidice - încovoiere

Analizând curbele medii încărcare/deplasare (medii pe material) se poate constata că răspunsul cel mai bun corespunde rășinii epoxidice E și cel mai slab rășinii epoxidice C. În cazul testelor de încovoiere în trei puncte erorile sunt generate de eventuale alunecări ale epruvetelor pe reazeme (care sunt și ele cilindrice și deci între epruvetă și reazeme nu există decât două puncte de contact). Nu am observat deformări ale epruvetelor în zonele de sprijin dar se poate observa că deplasările sunt apreciable – aproape de două ori diametrul epruvetei.

Ca o primă observație, se poate observa, analizând curbele medii încărcare/deplasare, că în zona deplasărilor mici (până la 2mm) rășinile epoxidice C și H au practic același răspuns și rășina epoxidică E are cel mai bun răspuns elastic.

În fig. 21. sunt redată curbele individuale (corespunzătoare fiecărei epruvete) ale amestecurilor binare cu 5%, fracție volumică, rășină vinilesterică modificată epoxi novolac. Răspunsurile materialelor, deși mai puțin elastice, respectă și pentru aceste amestecuri, situația din cazul rășinilor epoxidice.

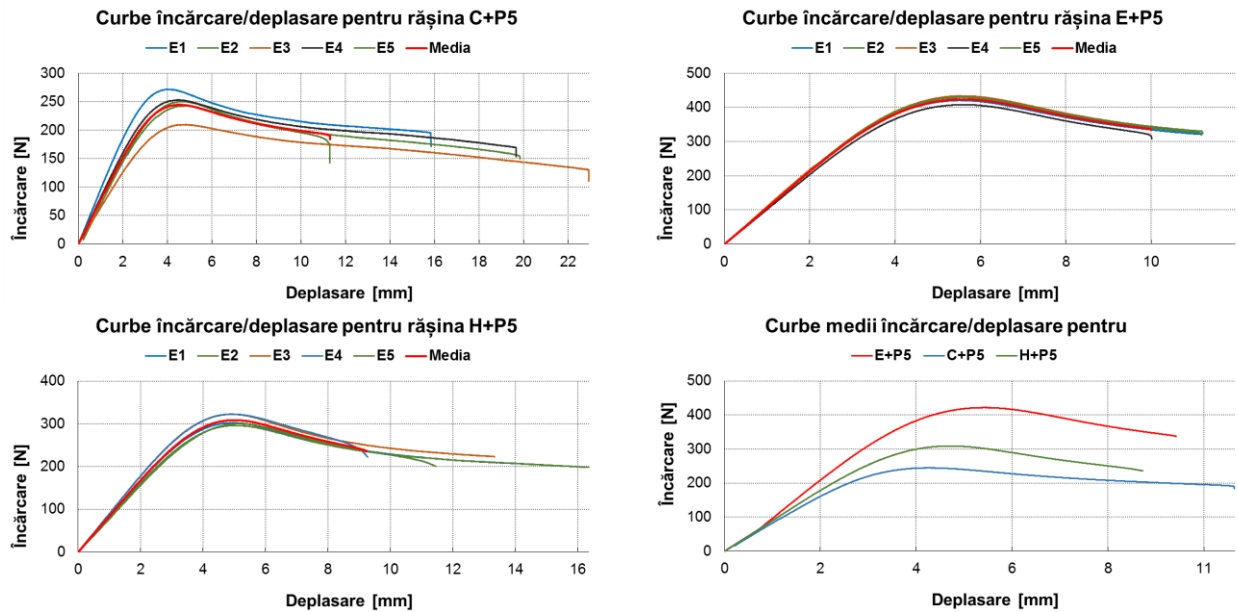


Fig. 18 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (5%) – încovoiere

Cel mai bine răspunde amestecul rășinii E, urmat de amestecul rășinii H și, în final, amestecul rășinii C. Față de rășinile epoxidice se constată cu ușurință faptul că deplasări egale ale poansonului corespund unor încărcări mai mici ale epruvetelor – în cazul amestecului E+P5 această scădere a încărcării este aproape insesizabilă, raportat la rășina epoxidică E.

Pentru amestecurile cu 10% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac răspunsurile individuale – fig. 22. – sunt mai dispersate, în special în cazul amestecului H+P10 ceea ce confirmă rezultatele obținute la celelalte două tipuri de teste și anume faptul că, undeva între 5% și 10% fracție volumică a rășinii vinilesterice amestecurile rășinii epoxidice H nu mai au răspuns elastic. În ceea ce privește celelalte două amestecuri este evidentă reducerea domeniului răspunsurilor elastice odată cu creșterea fracției volumice a rășinii vinilesterice modificate epoxi novolac.

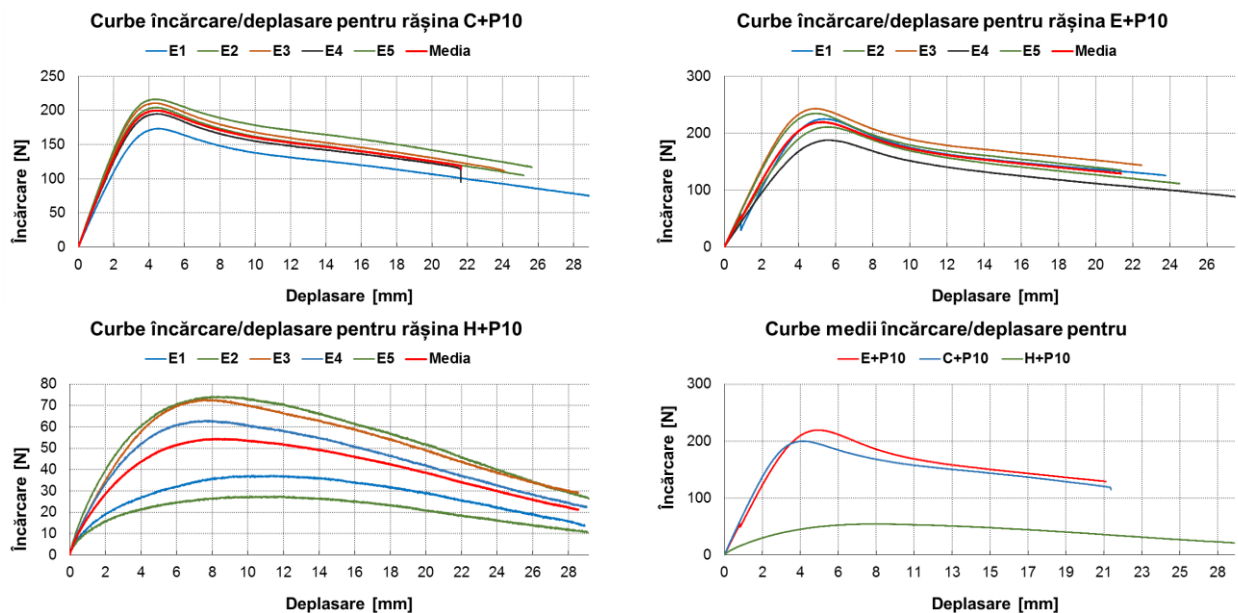


Fig. 19 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (10%) – încovoiere

Pentru amestecurile cu 15% fracție volumică a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac rezultatele înregistrate sunt redată în fig. 23. Cu excepția amestecului C+P15 celelalte amestecuri înregistrează dispersii semnificative ale curbelor individuale încărcare/deplasare.

Se observă că răspunsul elastic al amestecului C+P15 este superior răspunsului elastic al amestecului E+P15 – situație inversată față de celelalte materiale analizate până acum. În cazul compresiunii situația a fost inversă.

Situația prezentată mai sus apare și în cazul materialelor cu cea mai mare valoare a fracției volumice a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac în amestec – fig. 24. În acest caz se poate observa același *tremurat* al răspunsului și în cazul amestecului E+P20. Singurul material al cărui răspuns rămâne stabil este C+P20.

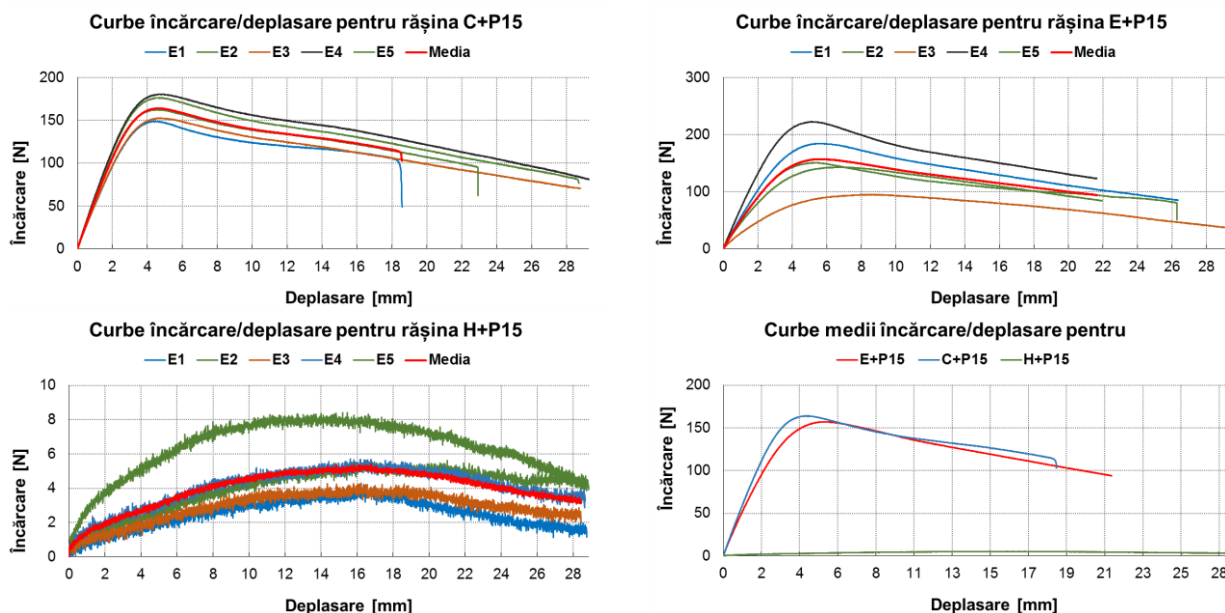


Fig. 20 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (15%) – încovoiere

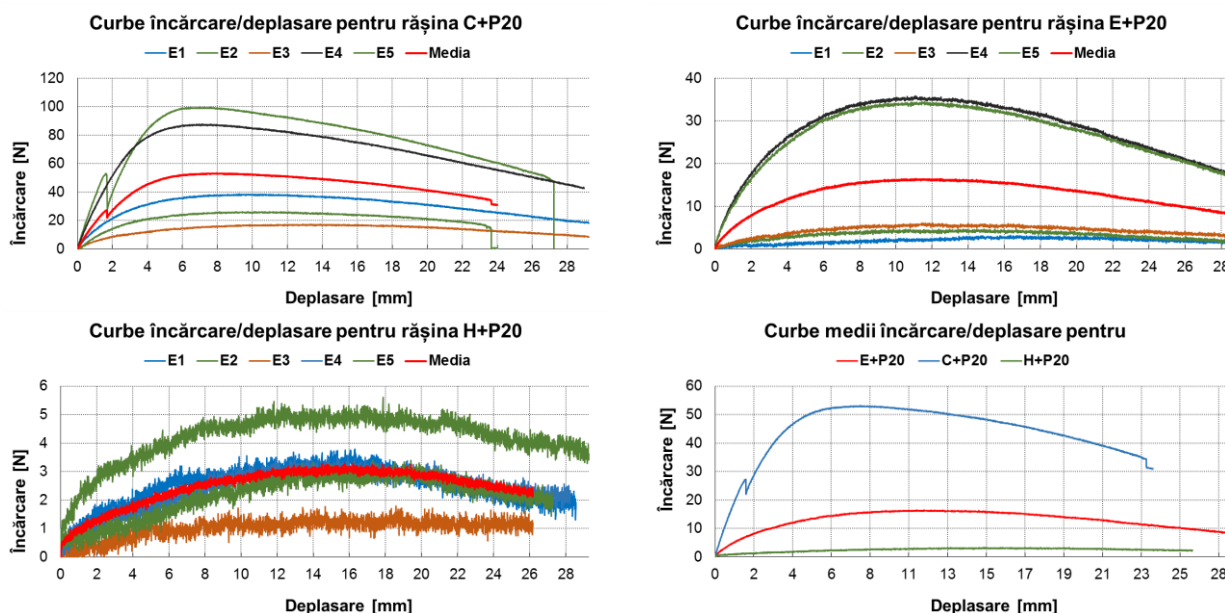


Fig. 21 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (20%) – încovoiere

4.6. Încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale

- la fracții volumice mici (5%) ale rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac amestecurile cu cele trei rășini epoxidice prezintă răspunsuri elastice la încovoiere asemănătoare rășinilor epoxidice – asta înseamnă că prezența rășinii vinilesterice nu modifică (la această fracție) proprietățile rășinilor epoxidice;
- la fracții volumice mai mari (10%), ca și în cazul testelor de compresiune și tracțiune, amestecul cu rășina epoxidică H nu mai are răspuns elastic în timp ce amestecurile realizate cu celelalte două rășini epoxidice prezintă un răspuns elastic redus;
- pentru amestecul realizat cu rășina epoxidică H, începând cu 10% fracție volumică a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac, se observă o instabilitate a răspunsurilor epruvetelor, instabilitate neperiodică, ce poate conduce la concluzia că răspunsul materialului este o suprapunere de răspunsuri elastice;

4.7. Rezultatele testelor tribologice

După cum am arătat în capitolul 3 testele tribologice au fost realizate în geometria știft pe disc, cu discul din oțel și știftul realizat din materialul de analizat. Am stabilit trei regimuri tribologice (F,v) astfel încât produsul valorilor forței de încărcare și modulului vitezei de alunecare să fie același. Cele trei regimuri au fost prezentate în capitolul 3.

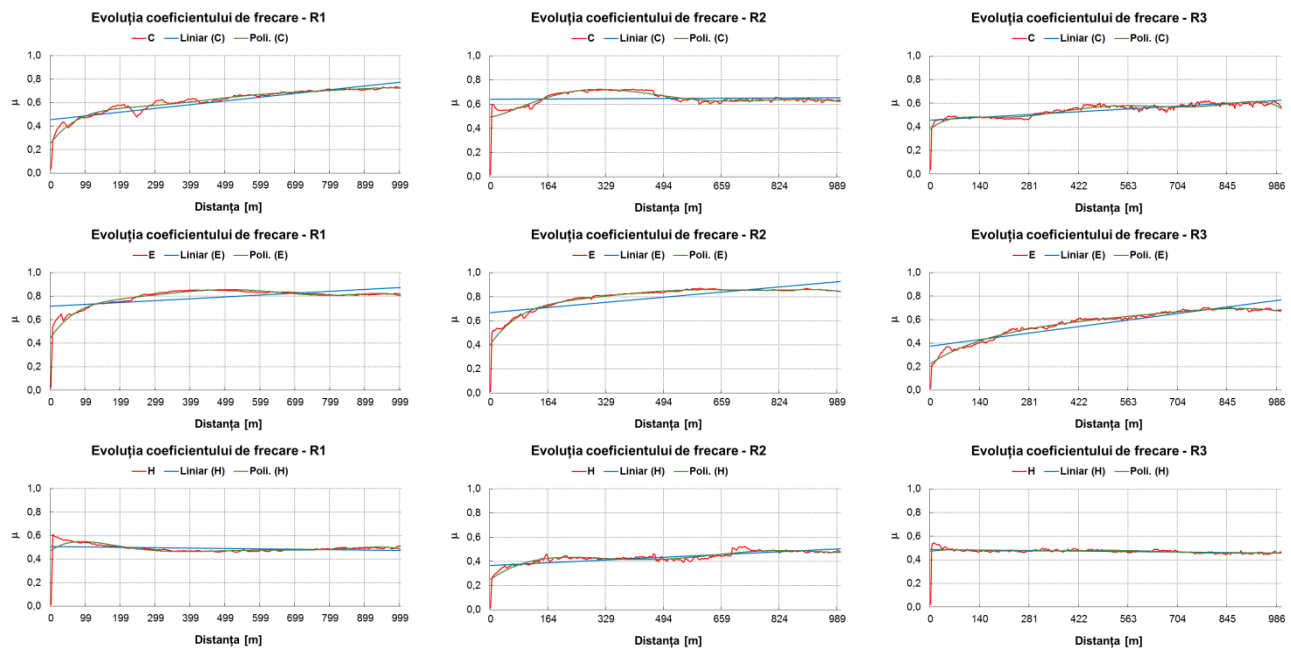


Fig. 22 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – rășinile epoxidice

În fig. 26. sunt prezentate evoluțiile medii ale coeficientului de frecare al rășinilor epoxidice în funcție de distanța de frecare. Se poate observa că, pentru fiecare rășină epoxidică în parte valorile mari ale coeficienților de frecare la alunecare corespund regimului cu cea mai mică încărcare a probei (R1). Pentru rășina epoxidică C există o tendință crescătoare, pentru rășina epoxidică E tendința este ușor crescătoare și, în final, pentru rășina H tendința este foarte ușor descrescătoare. Pentru regimul R2, rășina epoxidică C prezintă o tendință foarte ușor descrescătoare a

Capitolul 4

coeficientului de frecare la alunecare, pentru rășina epoxidică E o tendință crescătoare (de la 0,64 la 0,9) iar pentru rășina epoxidică H o tendință ușor crescătoare (de la 0,38 la 0,49).

Pentru regimul R3 evoluția valorii coeficientului de frecare la alunecare este ușor crescătoare pentru rășina epoxidică C, crescătoare, pentru rășina epoxidică E și ușor descrescătoare pentru rășina epoxidică H.

Pentru o înțelegere mai bună a evoluției coeficientului de frecare ar fi mai utilă prezentarea strict a evoluției medii (medie pe cele trei teste) a coeficientului de frecare la alunecare fără a mai încărca reprezentările cu tendințele liniară și polinomială – fig. 27.

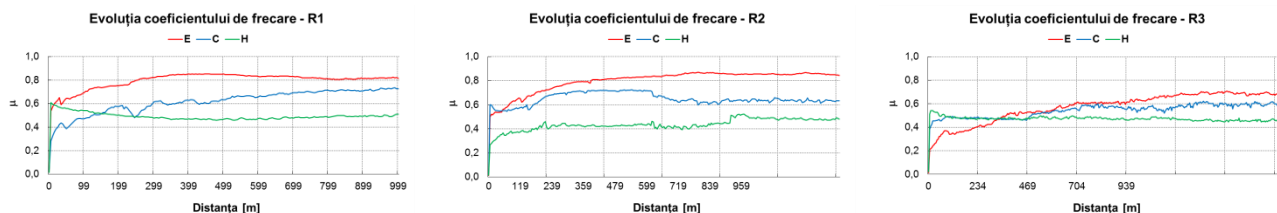


Fig. 23 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – rășini epoxidice

Toate cele descrise mai sus (bazat pe tendința liniară) se pot observa și în cazul reprezentărilor din fig. 27. Trebuie precizat că achiziția datelor are o anumită viteză și din acest motiv, aparent, la regimurile R2 și R3 (viteze mai mici) testele continuă peste distanța de 1000m.

În cazul amestecurilor binare rășină epoxidică cu rășină vinilesterică modificată epoxi novolac evoluțiile medii ale valorilor coeficienților de frecare la alunecare sunt date în fig. 28.

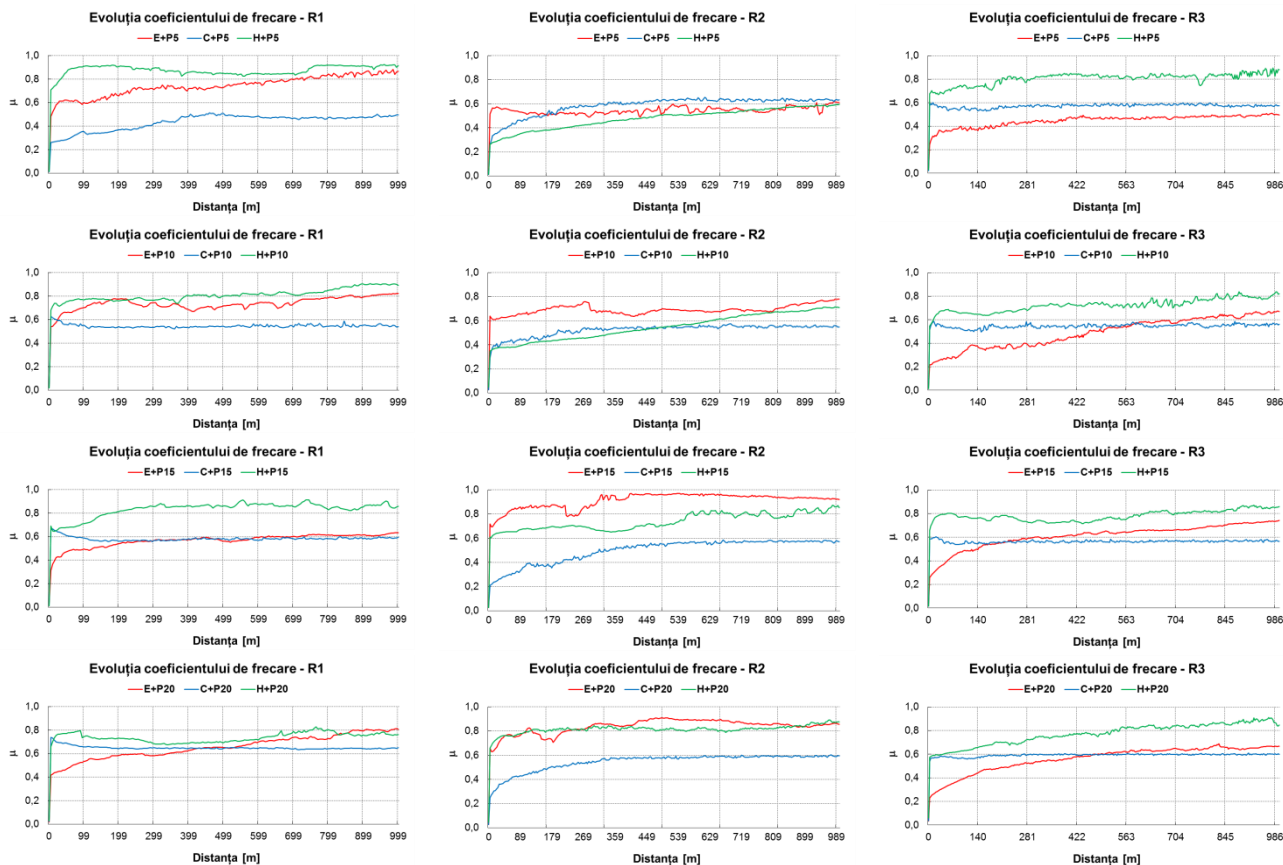


Fig. 24 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri binare

4.8. Teste tribologice – concluzii parțiale

- am realizat teste tribologice, în trei regimuri tribologice diferite, în geometria știft pe disc, cu știftul realizat din amestecul binar și disc de oțel;
- evoluția în timp a valorii coeficientului de frecare la alunecare a fost înregistrată pentru trei probe din fiecare material, pentru fiecare regim tribologic;
- amestecurile binare ale rășinii epoxidice H prezintă, de regulă, cele mai mari valori ale coeficientului de frecare la alunecare pe oțel – pentru orice fracție volumică a rășinii vinilesterice și confirmă astfel observațiile făcute în urma testelor mecanice (instabilitatea materialului);

4.9. Rezultatele testelor termice

Testele termice au vizat determinarea căldurii specifice a amestecurilor binare și, după cum am arătat în capitolul 3, au fost realizate pe DSC 1 (*Mettler Toledo*). Programul de testare a cuprins două cicluri încălzire-răcire fiecare dintre ele constând din: menținere izotermă, la -50°C , a materialului timp de trei minute pentru stabilirea echilibrului termic; încălzire cu o rată de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de la -50°C la 150°C ; menținere izotermă, timp de trei minute al 150°C și, în final, răcire de la 150°C la -50°C cu aceeași rată de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cel de-al doilea ciclu este, după cum am precizat, alcătuit din aceleași transformări.

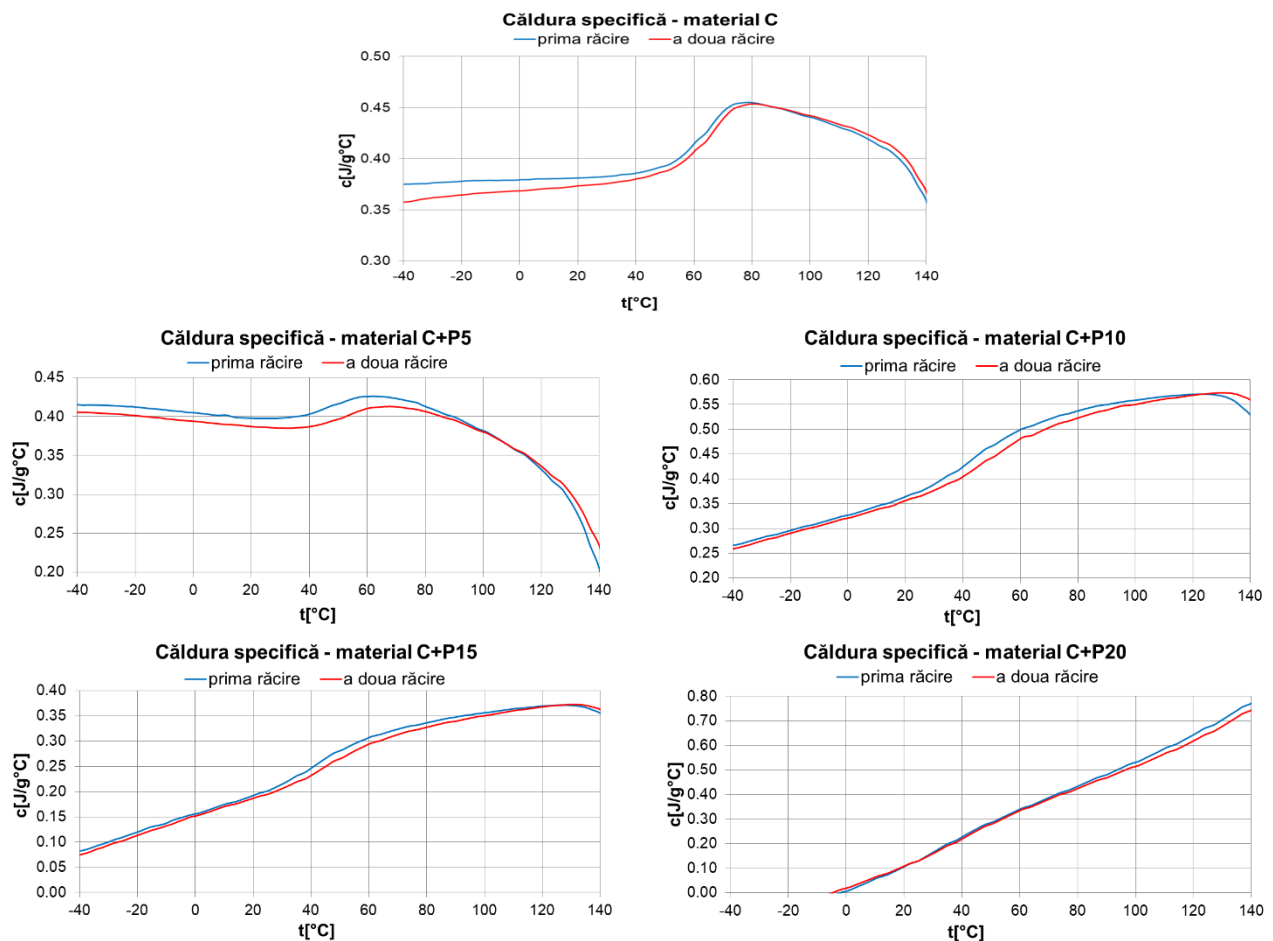


Fig. 25 Funcția $c(t^{\circ}\text{C})$ pentru amestecurile binare ale rășinii epoxidice C

Capitolul 4

În fig. 30. Sunt redate reprezentările grafice ale dependenței căldurii specifice de temperatură. Cum determinarea căldurii specifice se face prin raportarea cantității de căldură cedate (sau absorbite, la încălzire) de probă la produsul dintre masa probei și lărgimea intervalului de temperatură ($c=Q/m\Delta t$) este imediat faptul că funcțiile $c(t)$ și $c(T)$ sunt identice (t desemnează temperatura empirică – scara Celsius; T desemnează scara absolută – Kelvin).

Ce se poate observa imediat, în legătură cu amestecurile binare ale rășinii epoxidice C cu rășina vinilesterică modificată epoxy novolac, este faptul că se modifică aspectul dependenței căldurii specifice de temperatură odată cu introducerea rășinii vinilesterice modificată epoxy novolac. În plus se poate observa, în toate cazurile că valoarea căldurii specifice este mai mare în cazul primei încălziri (cantitatea de căldură este mai mică și raportarea se face la masa inițială a probei).

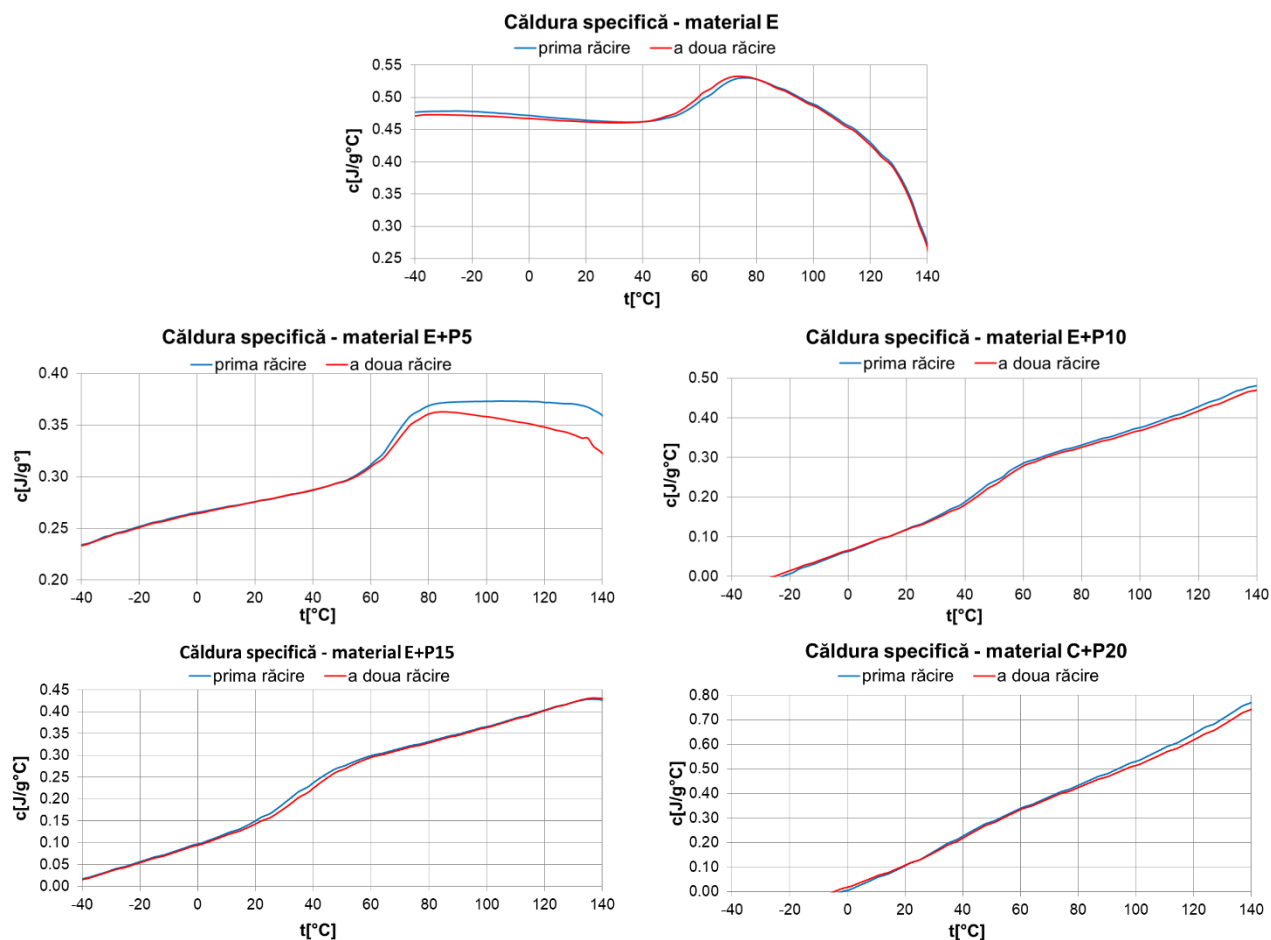


Fig. 26 Funcția $c(t^{\circ}\text{C})$ pentru amestecurile binare ale rășinii epoxidice E

Se poate observa faptul că cele două rășini epoxidice analizate până acum prezintă același profil al curbei $c(T)$. Aceeași observație este valabilă și pentru materialele binare cu 5% rășină vinilesterică modificată epoxy novolac. Există, pe ambele profiluri, maxime ce corespund unor valori de 72-76°C (valoarea temperaturii tranziției sticloase a rășinii epoxidice). Pentru celelalte concentrații ale amestecurilor binare se pot observa puncte de inflexiune la valori ale temperaturii de 40-45°C ce pot fi asociate rășinii vinilesterice modificată epoxy novolac.

Profilul asemănător al amestecurilor binare ale celor trei rășini epoxidice cu rășina vinilesterică modificată epoxi-novolac, indică faptul că prezența rășinii vinilesterice modifică răspunsul termic al rășinii de bază fără, însă, a produce modificări chimice (caz în care profilurile ar fi fost diferite).

Au fost înregistrate și pierderi de masă în timpul analizelor DSC, semn că anumite componente volatile există încă în amestec deși toate materialele au fost consolidate termic (este adevărat la o temperatură maximă de doar 90°C). Și pierderile de masă au fost proporționale cu volumele de rășină vinilesterică modificată epoxi-novolac adăugate în rășinile epoxidice astfel încât este îndreptățită concluzia legată de existența substanțe ușor volatile.

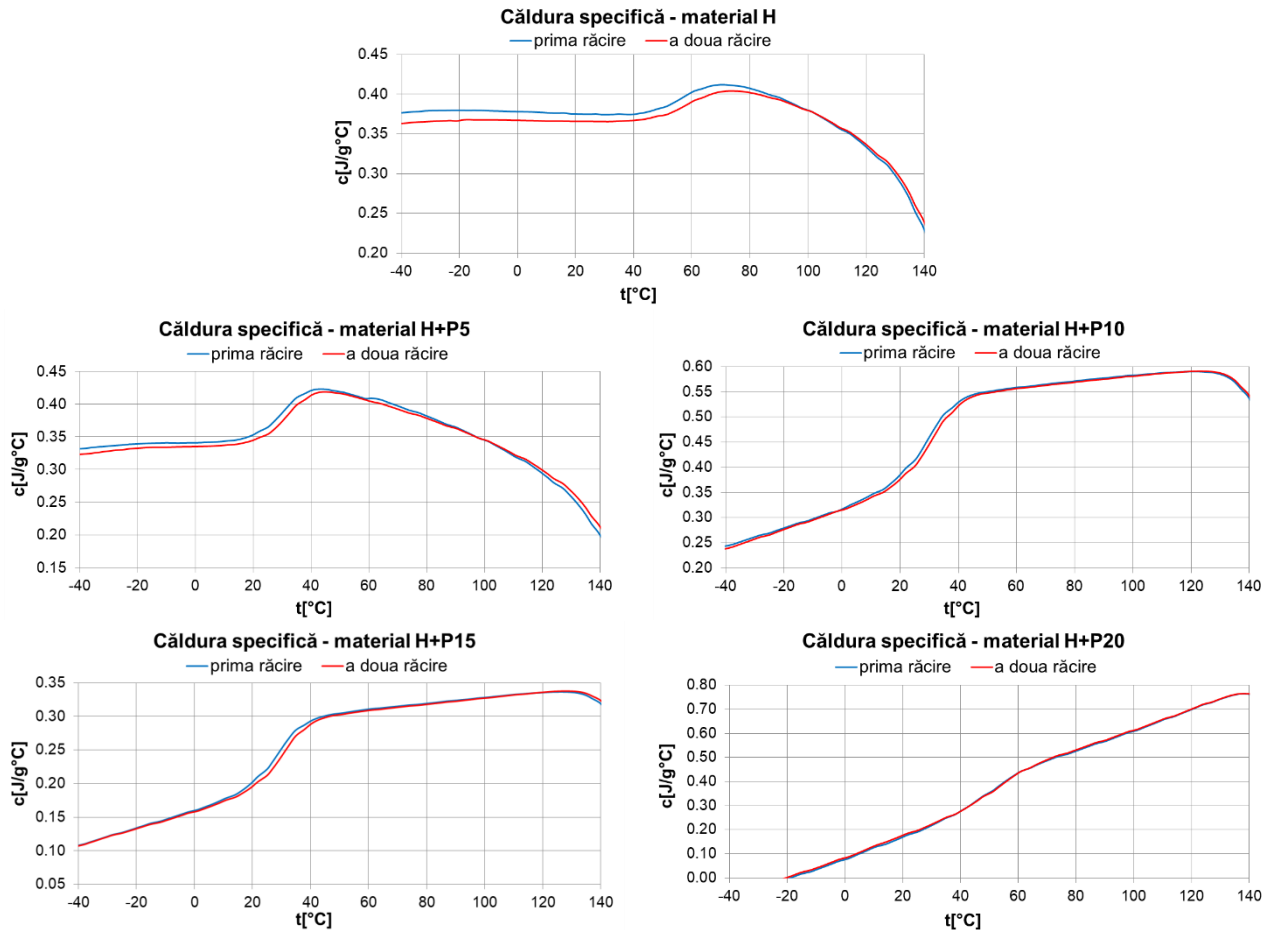


Fig. 27 Funcția $c(t^{\circ}\text{C})$ pentru amestecurile binare ale rășinii epoxidice H

În acest context, cu siguranță, ar fi interesant un studiu care să abordeze analiza proprietăților mecanice ale acestor materiale după o coacere la o temperatură egală cu temperatura maximă atinsă în timpul analizei DSC. Decizia de a limita această temperatură la 150°C a fost luată și știind faptul că rășinile vinilesterice se înmoaie la valori relativ mici ale temperaturii.

Cea mai rapidă alterare a comportamentului termic al rășinii epoxidice poate fi observată în cazul amestecurilor binare ale rășinii E, în timp ce cea mai lentă se observă pentru amestecurile binare ale rășinii H. Este interesant faptul că în cazul în care fracția de rășină vinilesterică modificată epoxi-novolac este de 20%, toate materialele binare au, practic, același comportament termic.

4.10. Teste termice – concluzii parțiale

- prezența rășinii vinilesterice modificate epoxi-novolac în rășinile epoxidice analizate, modifică (proporțional cu fracția volumică) comportamentul termic al rășinilor epoxidice;
- pierderile de substanță constatate după încheierea testelor, sunt proporționale cu concentrația rășinii vinilesterice modificate epoxi-novolac în rășina epoxidică;
- cele mai mari valori ale căldurii specifice corespund (indiferent de tipul de rășină epoxidică din amestecul binar) unei concentrații de 20% a rășinii vinilesterice în rășina epoxidică.

4.11. Concluzii – Amestecuri binare

- în urma testelor de tracțiune am constatat că răspunsul elastic al materialelor este redus odată cu creșterea fracției volumice a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac;
- în cazul rășinii epoxidice H deteriorarea răspunsului elastic este mult mai rapidă decât în cazul materialelor formate cu celelalte două rășini epoxidice studiate (C și E), constatare rezultată în urma analizei rezultatelor testelor de tracțiune;
- în cazul rezultatelor testelor de tracțiune există o dispersie destul de mare a evoluției individuale a fiecărei epruvete, pentru fiecare material, care poate fi explicată prin momentul în care a fost formată proba (funcție de vâscozitatea amestecului polimerizabil) și existenței unor foarte mici intruziuni gazoase;
- pentru epruvetele rășinilor epoxidice și pentru cele ale rășinilor modificate cu 5% rășină vinilesterică modificată epoxi novolac există posibilitatea ca la momentul strângerii epruvetelor în bacuri să fi apărut fisuri dar, această ipoteză trebuie verificată;
- pentru eventuale aplicații ale amestecurilor binare – cu excepția verificării ipotezei nanostructurării – sunt susceptibile materialele E+P5 și C+P5 (eventual și cele cu +P10);
- celelalte ar putea fi folosite pentru materiale rezistente la impact (distribuția energiei în material este mult mai bună). În acest sens este important un studiu privind adeziunea acestor amestecuri binare la diferitele tipuri de fibre de armare. Dacă proprietățile de adeziune ale rășinilor epoxidice se păstrează și pentru amestecurile binare atunci acestea chiar ar putea fi folosite pentru materiale armate rezistente la impact;
- amestecurile realizate cu rășina epoxidică H nu mai prezintă niciun fel de răspuns elastic la compresiune pentru rate volumice ale rășinii vinilesterice începând cu 10%;
- pentru aceste amestecuri ar fi interesant un studiu cu un pas mai mic de variație a ratei volumice a rășinii vinilesterice, pentru a identifica rata volumică exactă la care se modifică comportamentul;
- erorile înregistrate în cazul testelor de compresiune sunt mai reduse decât cele înregistrate în cazul testelor de tracțiune pentru că epruvetele sunt mult mai mici și probabilitatea existenței unor defecte este redusă;
- la fracții volumice mai mari (10%), ca și în cazul testelor de compresiune și tracțiune, amestecul cu rășina epoxidică H nu mai are răspuns elastic în timp ce amestecurile realizate cu celelalte două rășini epoxidice prezintă un răspuns elastic redus;
- pentru amestecul realizat cu rășina epoxidică H, începând cu 10% fracție volumică a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac, se observă o instabilitate a răspunsurilor epruvetelor, instabilitate neperiodică, ce poate conduce la concluzia că răspunsul materialului este o suprapunere de răspunsuri elastice.

Capitolul 5

Amestecuri binare modificate cu agenți organici și anorganici

5.1. Rezultatele testelor de tracțiune

Cu toate inconvenientele legate de ceea ce am numit mai sus inconsistența materialelor, am realizat testele de tracțiune în aceleași condiții în care am realizat și testele pentru amestecurile binare prezentate în capitolul anterior.

Rezultatele acestor teste sunt prezentate în fig. 34. și se poate constata că rezultatele sunt comparabile cu cele obținute pentru amestecurile binare (cu excepția materialului M3). Aceasta înseamnă că există o contribuție importantă ingredientelor anorganice la proprietățile materialelor binare modificate cu agenți organici și anorganici.

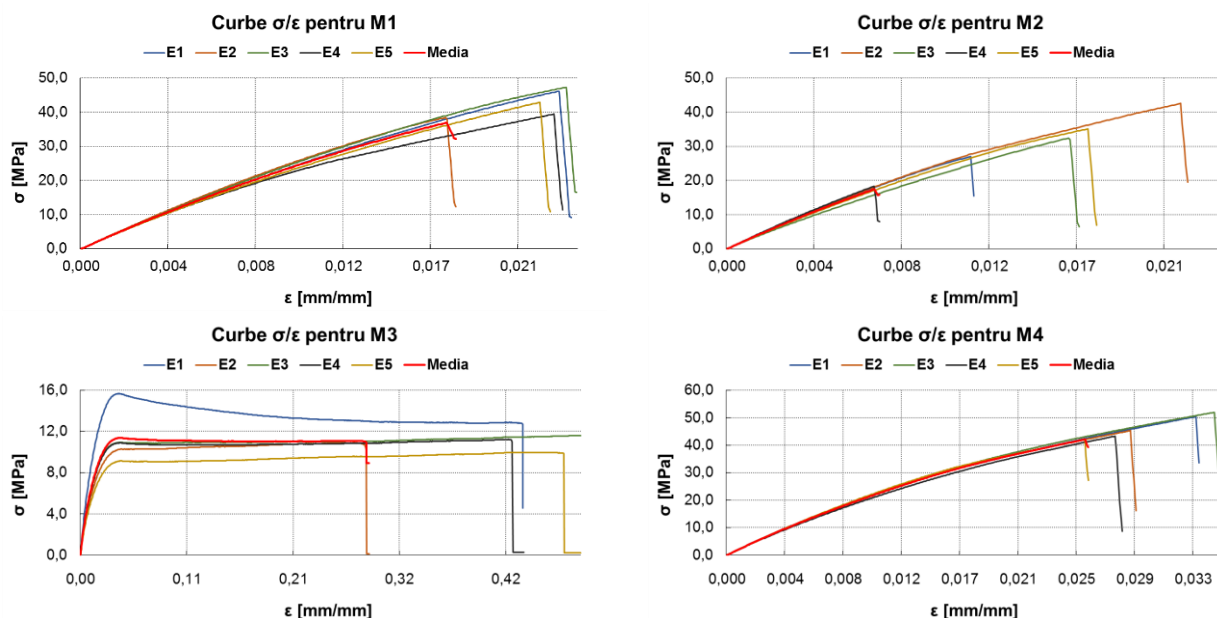


Fig. 28 Curbele efort/deformare pentru materialele M - tracțiune

5.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale

- în mod neașteptat, materialele formate (deși au fracție volumică foarte mare rășinii vinilesterice modificate epoxi novolac) se comportă asemănător materialelor E+P10;
- materialul M3 nu are un răspuns foarte consistent și o valoare a modulului de elasticitate la încovoiere comparabilă cu cea a materialului E+P15;
- se pare că există o legătură între prezența compușilor anorganici și polimerizarea probelor (excepție materialele M5 și M6) atâta timp cât proprietățile materialelor M (cu rata volumică de 50%) se comportă ca materialele E+P10 sau E+P15.

5.3. Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte

Testele de încovoiere în trei puncte au fost realizate în aceleași condiții în care au fost realizate și pentru amestecurile binare. Rezultatele acestor teste sunt prezentate în fig. 36.

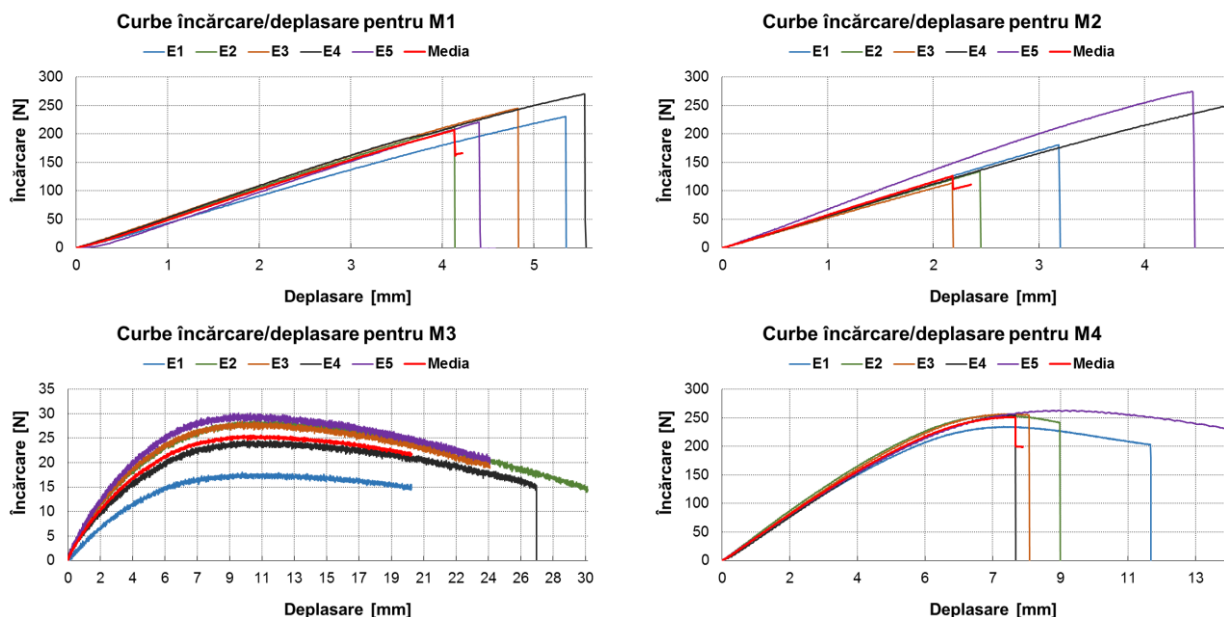


Fig. 29 Curbele individuale încărcare/deplasare – încovoiere în trei puncte

Primul lucru observabil este legat de aspectul tremurat al curbelor din cazul materialului M3, asemănătoare curbelor materialului E+P20 (capitolul 4.5.). Pentru materialele M3 și M4 profilurile curbelor încărcare/deplasare se aseamănă cu cele ale curbelor obținute pentru materialele E+PX, pentru materialele M1 și M2 răspunsurile (la încovoiere în trei puncte) sunt diferite de toate cele obținute la încovoierea în trei puncte pentru amestecurile binare.

Aceasta nu poate însemna decât că prezența unora dintre compușii organici contribuie la o mai bună polimerizare a amestecului. În ceea ce privește modulele de elasticitate ale materialelor M – acestea sunt prezentate în fig. 37., alături de curbele medii încărcare/deplasare pentru aceste materiale. Pentru testele de tracțiune nu am putut realiza o reprezentare a curbelor medii deoarece diferențele dintre deformațiile corespunzătoare materialelor sunt foarte mari.

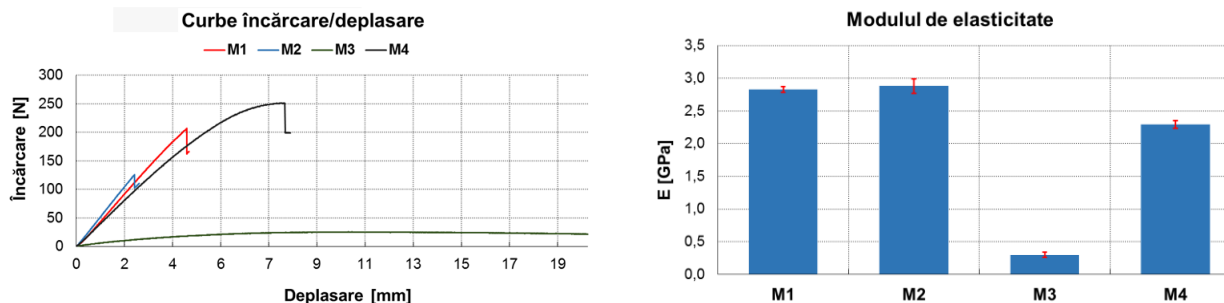


Fig. 30 Curbele medii încărcare/deplasare și modulele de elasticitate la încovoiere ale materialelor M

5.4. Teste de încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale

- trei dintre materiale (M1, M2 și M4) prezintă un profil al curbelor încărcare/deformare diferit de cele ale curbelor obținute pentru oricare material E+PX;
- curbele individuale încărcare/deplasare pentru materialul M3 sunt asemănătoare celor obținute pentru materialul E+P20 (aspectul tremurat);
- valorile modulelor de elasticitate la încovoiere sunt comparabile cu cele obținute pentru amestecul E+P5 în cazul materialelor M1 și M2, dar pentru materialele M3 și M4 nu există un corespondent între materialele E+PX.

5.5. Concluzii

- deși au aspectul unor probe incomplet polimerizate amestecurile binare modificate cu agenți organici și anorganici au fost testate la tracțiune și încovoiere în trei puncte;
- celelalte teste nu au fost efectuate deoarece debitarea epruvetelor a fost imposibilă;
- testele de tracțiune relevă faptul că materialele se comportă asemenea unor amestecuri binare (rășină epoxidică – rășină vinilesterică modificată epoxi novolac) cu rată volumică mică a rășinii vinilesterice ceea ce înseamnă că prezența agenților anorganici influențează polimerizarea amestecului;
- în cazul materialului M3 – testul de încovoiere în trei puncte are un aspect asemănător testului de încovoiere în trei puncte al amestecului binar E+P20;
- modulele de elasticitate la tracțiune sunt mai mari în cazul M1, M2 și M4 decât valorile aceluiași module pentru E+P5 pentru M3 valoarea modulului de elasticitate la tracțiune este comparabilă cu valoarea înregistrată pentru E+P15;
- în cazul modulului de elasticitate la încovoiere valorile pentru M1 și M2 sunt comparabile cu cele pentru E+P5.

Capitolul 6

Amestecuri ternare modificate cu agenți anorganici și organici

6.1. Rezultatele testelor de tracțiune

Adăugarea altor polimeri termorigizi a avut două scopuri: pe de o parte să susțină (în suspensie) agenții anorganici (sau eventualele nanostructuri) prin creșterea vâscozității amestecului și, pe de altă parte încercarea de a identifica efectul prezenței acestora în comparație cu un material de referință care, în acest caz ar putea fi P1_1E sau E+P10.

Rezultatele testelor de tracțiune pentru amestecurile ternare (teri polimeri) modificate cu agenți organici (colagen) și anorganici (ca și toate celelalte rezultate) vor fi prezentate în trei grupuri: în primul grup P1_1E și P9_1P; în al doilea grup toate materialele la care am adăugat rășină poliuretanică (P2_1M1, P3_1M2, P4_1M6 și P5_1M12); în al treilea grup materialele în care am adăugat rășini siliconice (P6_1S1, P7_1S2, P8_1S3).

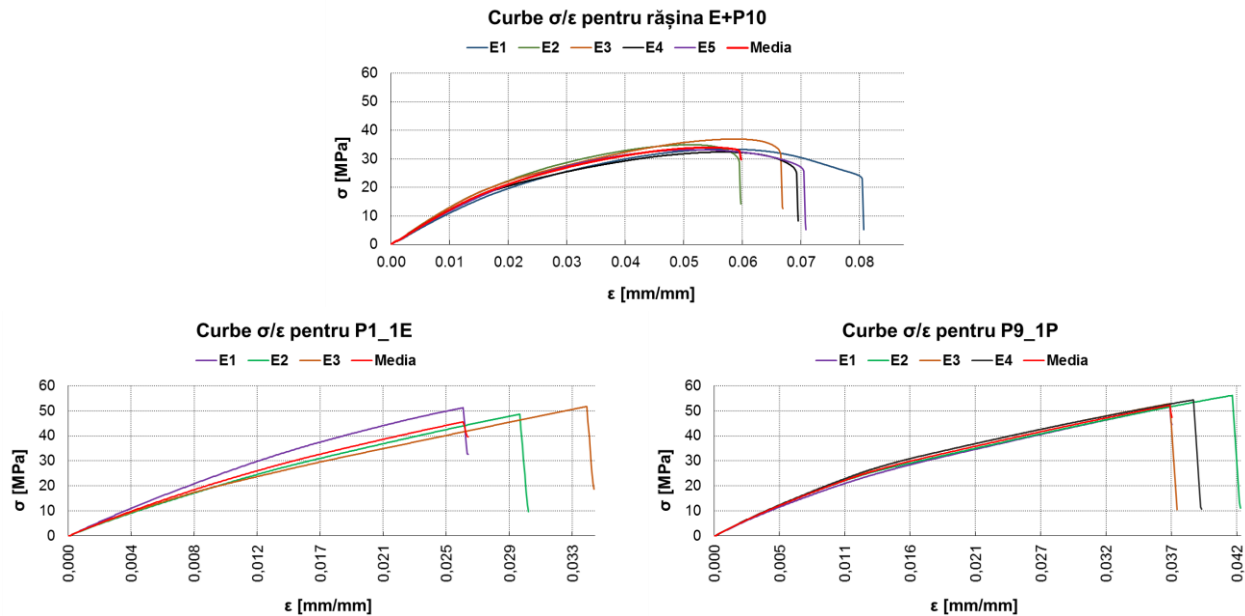


Fig. 31 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare (P1_1E și P9_1P) - tracțiune

În comparație cu materialul de referință (E+P10) se poate observa un răspuns mai rigid (fracturi ale epruvetelor) ale ambelor materiale ternare – fig. 37. Răspunsul acestor din urmă materiale este mult mai liniar decât în cazul materialului de referință (rigiditate mai mare) probabil datorită prezenței agenților de modificare.

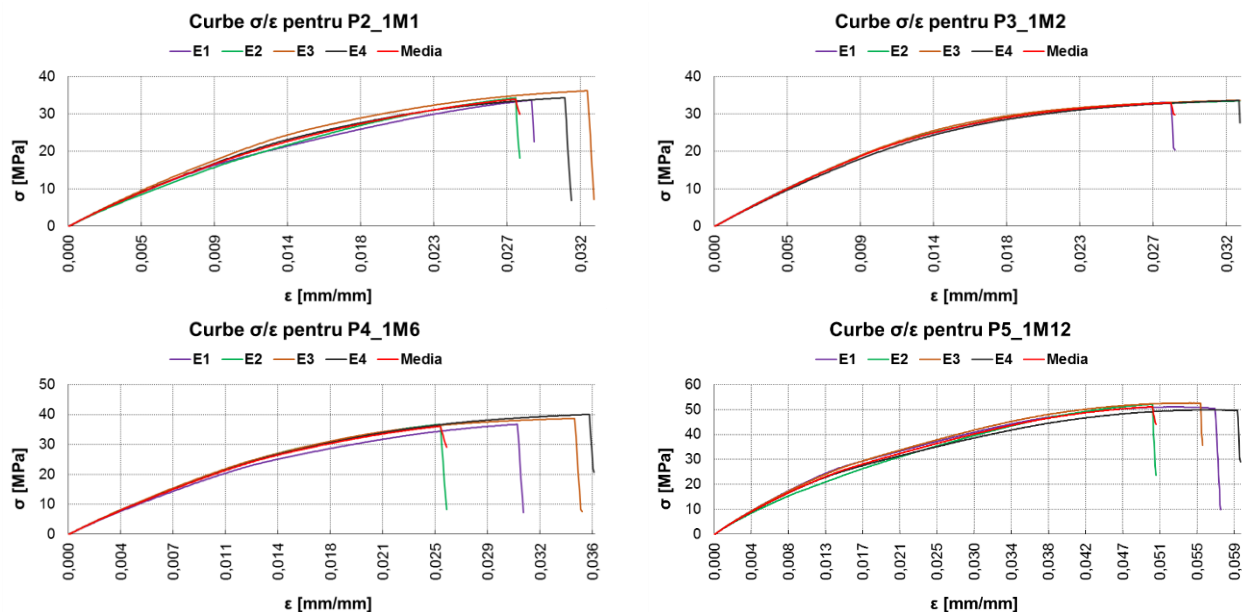


Fig. 32 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică - tracțiune

Se poate constata că în cazul utilizării rășinilor poliuretanică – fig. 38. – răspunsurile elastice ale materialelor sunt aproape de același nivel ca și materialul de referință (E+P10) pentru rășinile poliuretanică P2_1M1, P3_1M2 și P4_1M6 (aproape aceeași rezistență la tracțiune). Pentru materialul P5_1_M12 rezistența la tracțiune este mai mare decât cea a materialului de referință (mă refer la valoarea efortului la rupere pentru media curbelor care, în mod evident, corespunde ruperii primei epruvete).

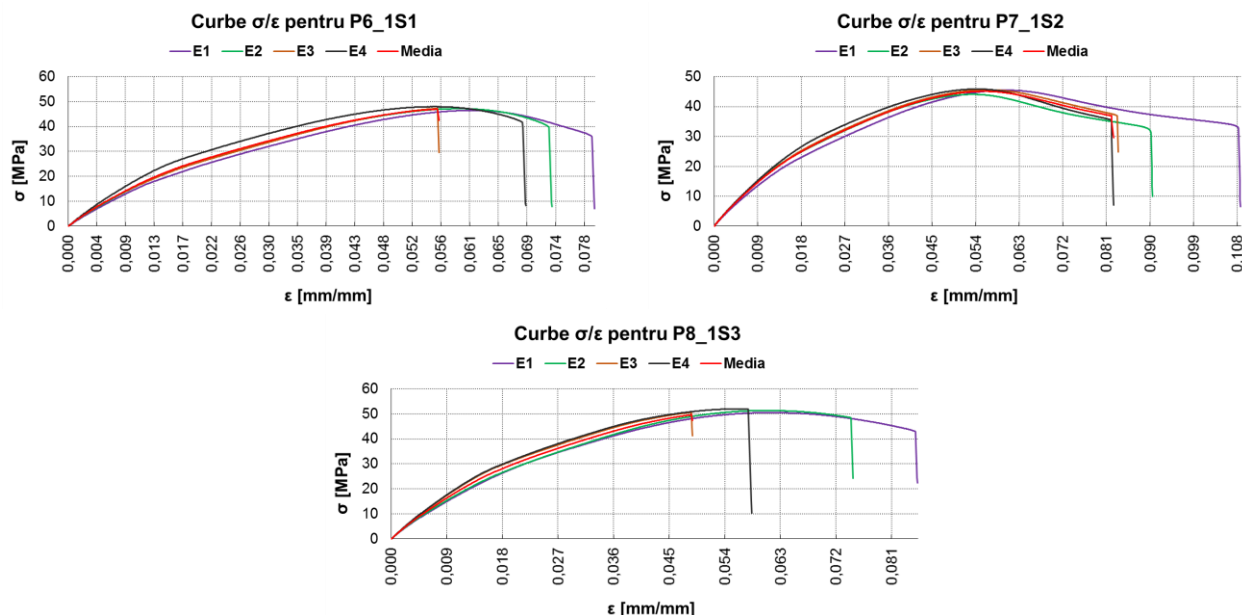


Fig. 33 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini siliconice - tracțiune

În fig. 39. sunt redată curbele individuale efort/deformare ale materialelor ternare cu rășini siliconice și se poate observa răspunsul *mai plastic* al probelor care, sunt foarte puțin dispersate. mai plastic înseamnă că toate curbele σ/ϵ individuale (și, implicit, curba medie) nu sunt liniare (sunt asemănătoare cu profilurile curbelor materialului E+P10) dar rezistența la rupere a oricăruia dintre aceste materiale este mai mare decât rezistența la rupere prin tracțiune a materialului de referință.

6.2. Teste de tracțiune – concluzii parțiale

- rezultatele testelor de tracțiune indică faptul că materialele ternare modificate cu agenți organici și anorganici au rezistență la tracțiune mai mare decât referința (E+P10) și cu siguranță mai mare decât E+P15 care ar fi echivalentul binar (amestecul binar inițial din care sunt realizate aceste materiale are 15% fracție masică rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac);

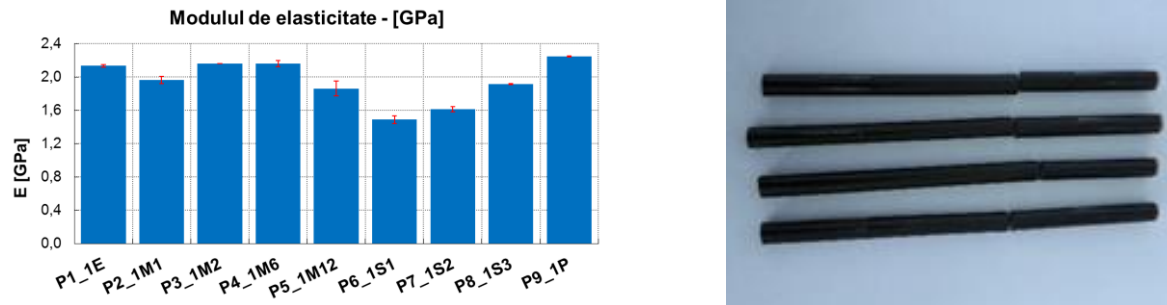


Fig. 34 Modulele de elasticitate ale materialelor ternare modificate - tracțiune

6.3. Rezultatele testelor de compresiune

Ca și testele de tracțiune și testele de compresiune au fost realizate în aceleași condiții cu cele realizate pentru toate materialele analizate până acum (rășini epoxidice și amestecuri binare), cu aceleași setări ale mașinii de teste și tot pe epruvete cilindrice cu înălțimea de 16mm și raza bazei de 4mm. Rezultatele acestor teste pentru materialele P1_1E și P9_1P sunt redată în fig. 42. – ca și în cazul testelor de tracțiune, am redat și rezultatul testelor de compresiune pe materialul de referință pentru a facilita interpretarea rezultatelor.

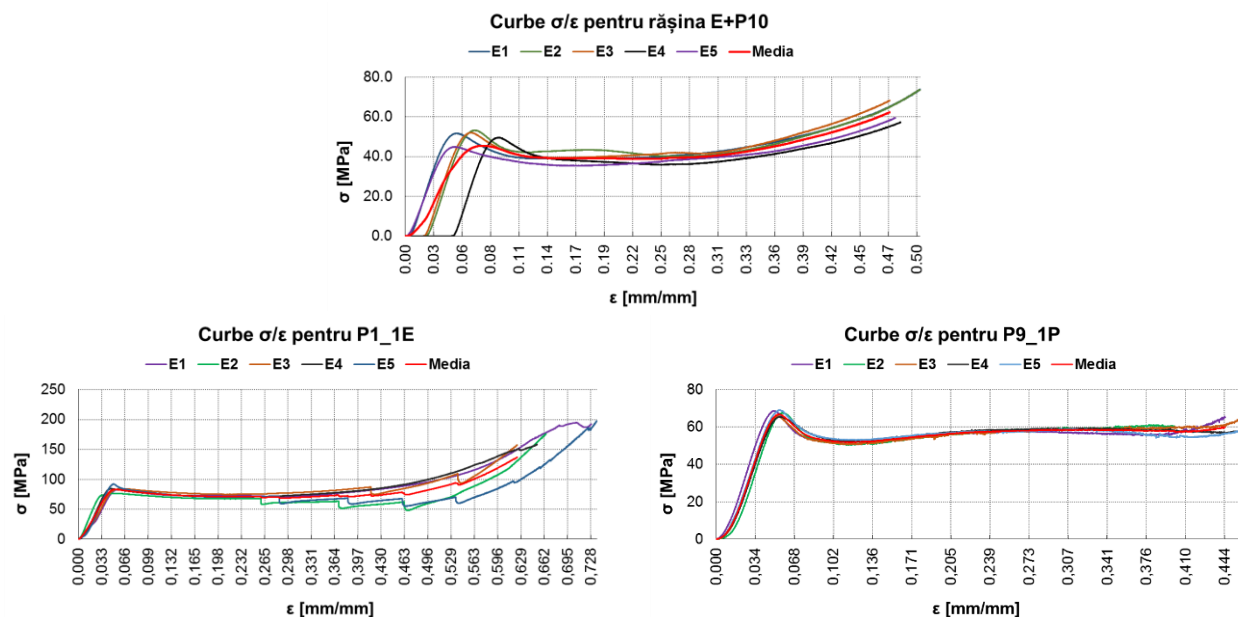


Fig. 35 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare (P1_1E și P9_1P) - compresiune

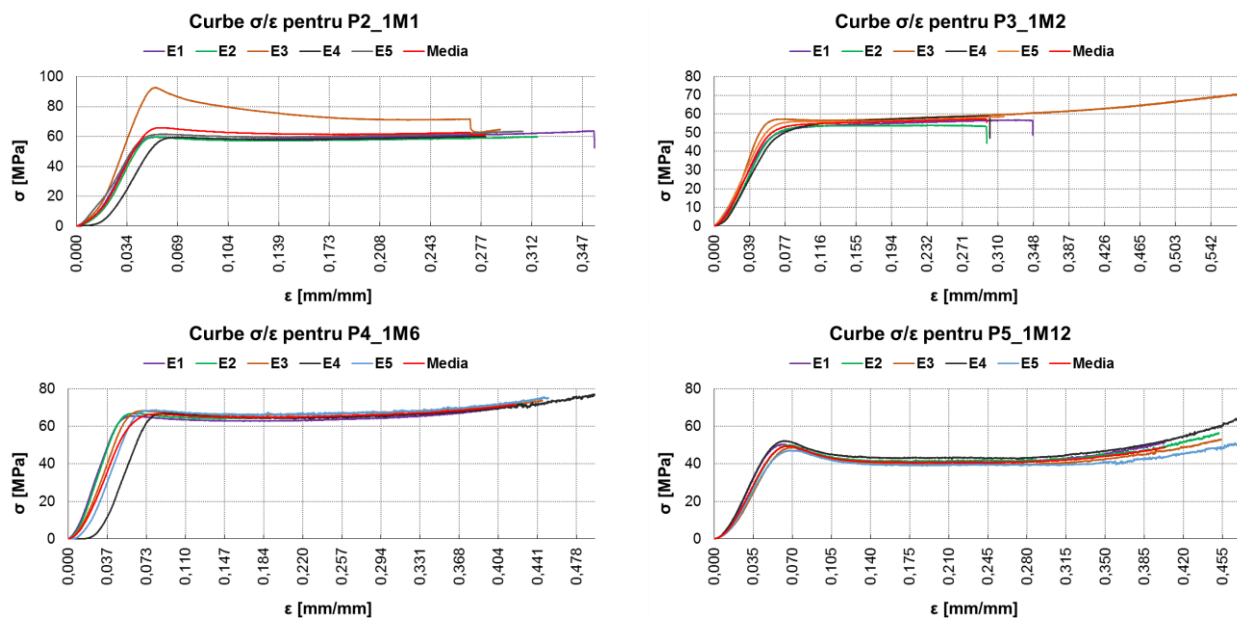


Fig. 36 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică - compresiune

Pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică curbele σ/ϵ sunt redată în fig. 43. Se poate observa că pentru materialele P3_1M2 și P4_1M6 efortul la limita de elasticitate este puțin mai mare decât în cazul materialului de referință. Pentru P2_1M1 același efort la limita de elasticitate este comparabil cu cel al materialului de referință. Materialele ternare modificate cu rășină poliuretanică sunt mai puțin fragile decât primul material al acestei serii (P1_1E) și în cazurile P4_1M6 și P5_1M12 se poate observa (la deformații mari) un proces de fărâmițare.

În fig. 44. sunt prezentate curbele pentru materialele ternare cu rășini siliconice.

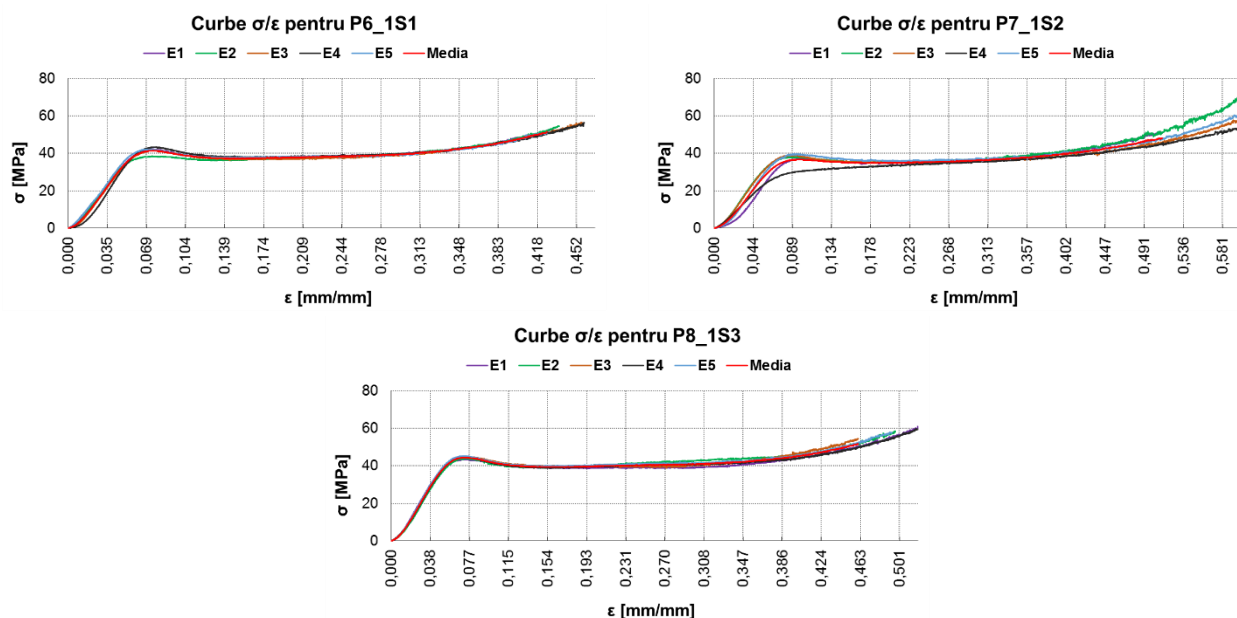


Fig. 37. Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini siliconice - compresiune

6.4. Teste de compresiune – concluzii parțiale

- materialul P1_1E este fragil (este echivalentul materialului binar E+P5) și are un comportament la compresiune asemănător acestuia (fracturări succesive care apar pe curbele σ/ϵ individuale);
- pentru același material efortul la limita de elasticitate are o valoare comparabilă cu cea a materialului binar E+P5 ceea ce înseamnă că agenții organici și anorganici utilizați pentru modificarea materialului nu au efect asupra proprietăților de compresiune (cel puțin);
- singura excepție este materialul P1_1E care are un modul de elasticitate de 2,4GPa față de 1,6GPa la materialul E+P10;
- materialele ternare cu rășini poliuretanică au răspunsuri la compresiune (ca și la tracțiune) care par a depinde de rășina poliuretanică folosită;
- materialele ternare cu rășini siliconice au module de elasticitate la compresiune mai mici decât valoarea corespunzătoare pentru materialul de referință.

6.5. Rezultatele testelor de încovoiere în trei puncte

Pentru materialele ternare cu rășini poliuretanică – fig. 46. – se poate observa cu ușurință faptul că în cazul materialului P5_1M12 au loc reșezări ale epruvetelor pe reazeme semnalizând faptul că materialul este mai moale – așa după cum am constatat și în cazul testelor de tracțiune și al celor de compresiune.

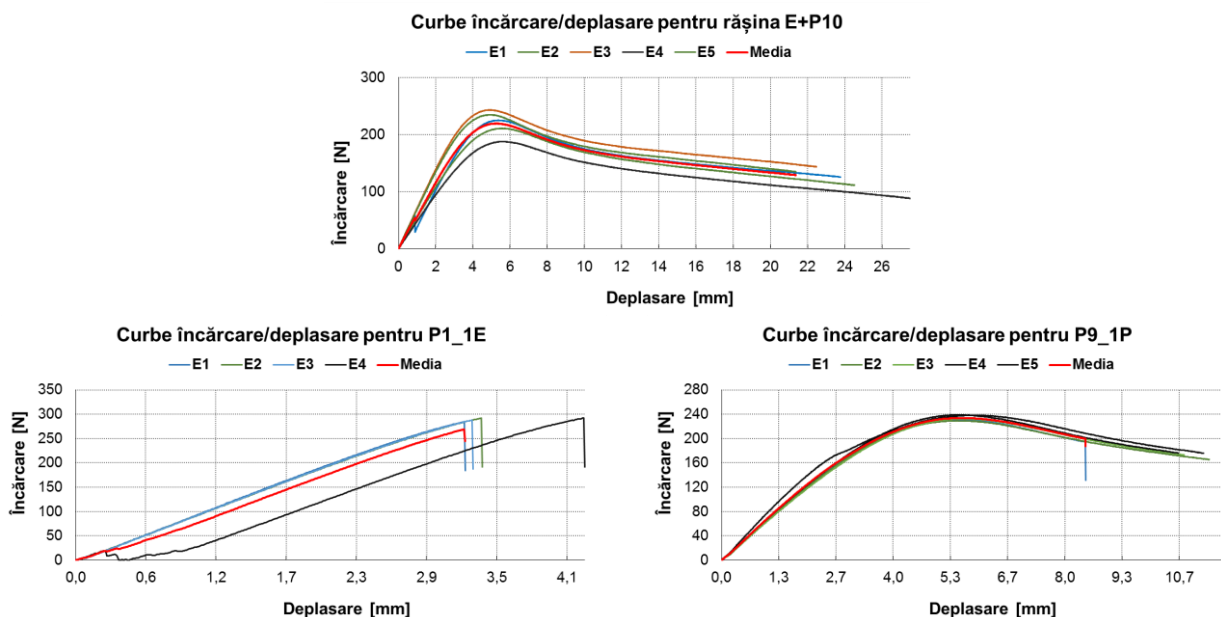


Fig. 38 Curbele încărcare/deplasare pentru amestecurile ternare (P1_1E și P9_1P) - încovoiere

Pentru celelalte trei materiale răspunsul este elastic și epruvetele se rup, ceea ce înseamnă că avem materiale rigide. Forțele maxime (la rupere) sunt mai mici decât în cazul materialului P1_1E. Din acest punct de vedere nu se poate face o comparație cu materialul de referință E+P10 deoarece prezența rășinilor poliuretanică modifică răspunsul materialului la încovoiere.

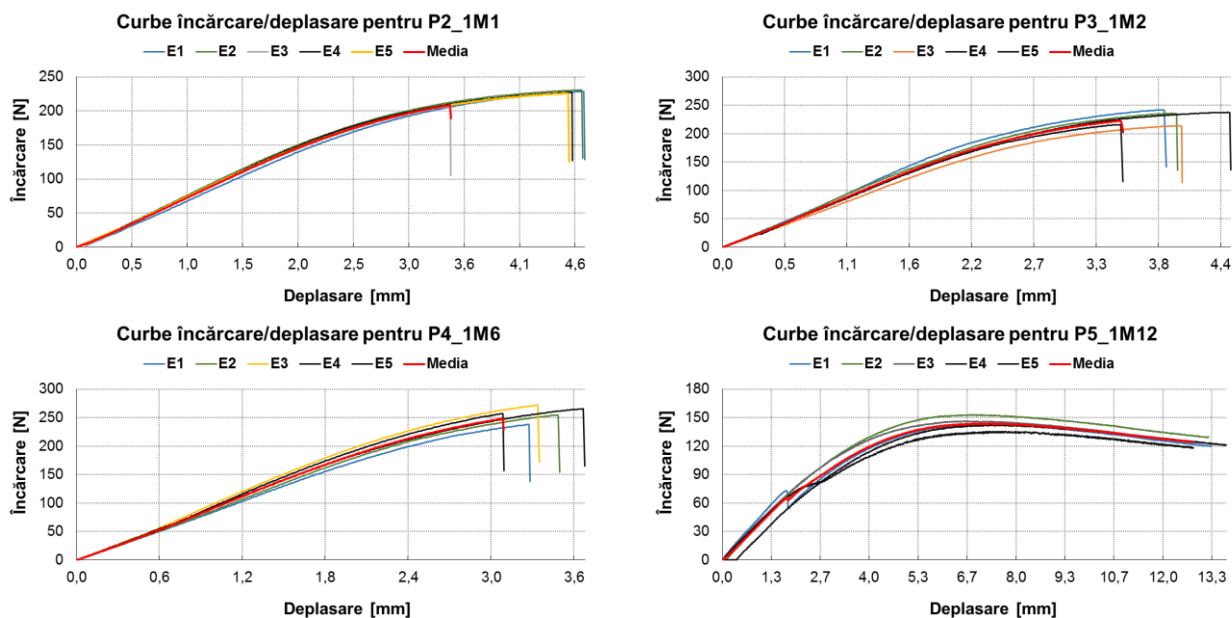


Fig. 39 Curbele încărcare/deplasare pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică - încovoiere

În cazul materialelor ternare cu rășini siliconice – fig. 47. – situația este puțin diferită în sensul că materialele au un comportament plastic (epruvetele nu se rup dar rămân deformate după încheierea testului). Încărcările maxime ale acestor materiale sunt mai mici decât încărcările maxime ale celorlalte materiale ternare și mai mici decât încărcarea maximă (medie) a materialului de referință.

6.6. Încovoiere în trei puncte – concluzii parțiale

- în comparație cu materialul de referință, comportamentul materialelor ternare modificate cu agenți anorganici și organici este complet modificat pentru P1_1E, P2_1M1, P3_1M2 și P4_1M6;
- pentru celelalte materiale răspunsul este asemănător răspunsului materialului de referință;
- modulele de elasticitate la încovoiere – fig. 48. – au valori foarte mici pentru materialele în care au fost adăugate rășini siliconice;
- materialul cu cea mai mare valoare a modulului de elasticitate la încovoiere – ca și pentru celelalte teste efectuate – este P4_1M6;

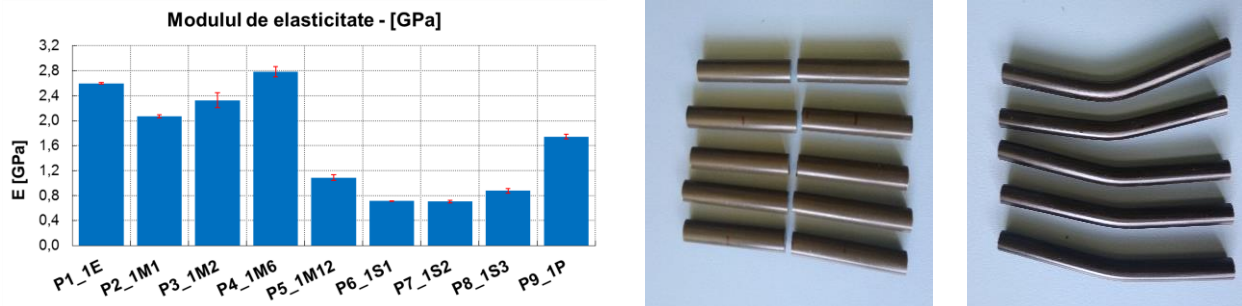


Fig. 40 Modulele de elasticitate ale materialelor ternare modificate – încovoiere. Imagini ale epruvetelor pentru testare P3_1M2 (stânga) și P4_1M6 (dreapta)

6.7. Rezultatele testelor tribologice

Ca și în cazul amestecurilor binare, testele tribologice au fost realizate pe discuri de oțel cu pinul realizat din materialul de analizat și în aceleași trei regimuri tribologice. Răspunsurile materialelor ar trebui să depindă, în acest caz, și de prezența celui de-al treilea polimer în amestec.

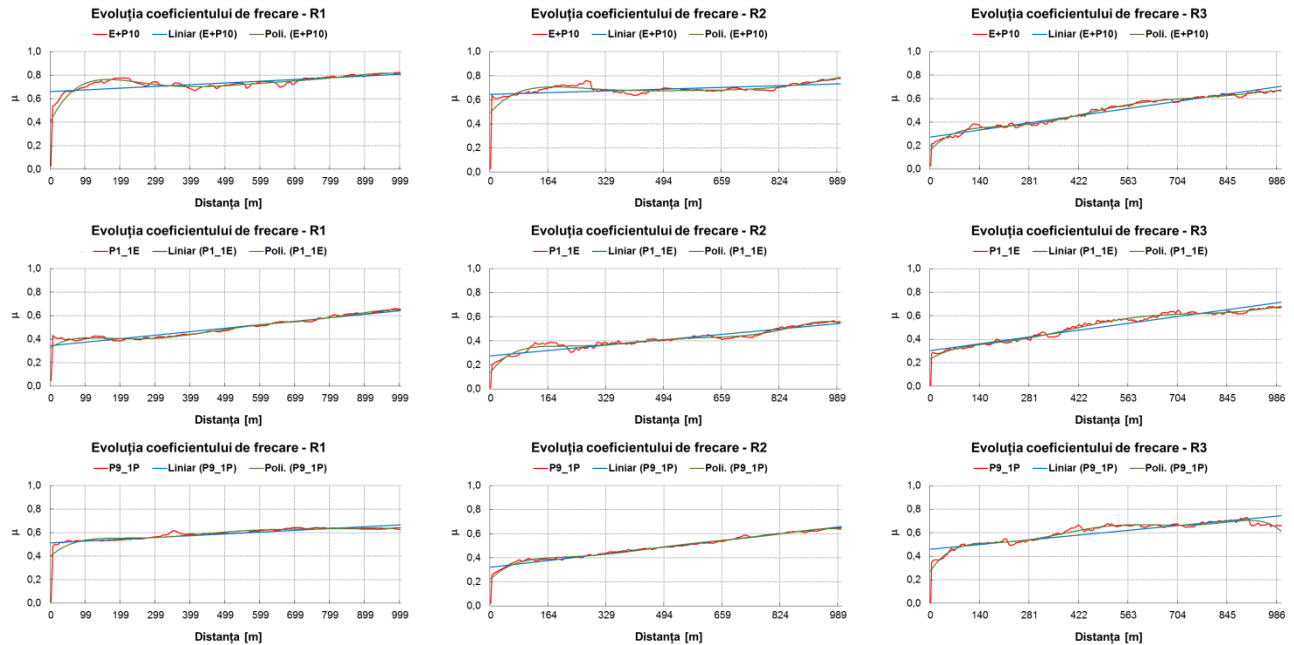
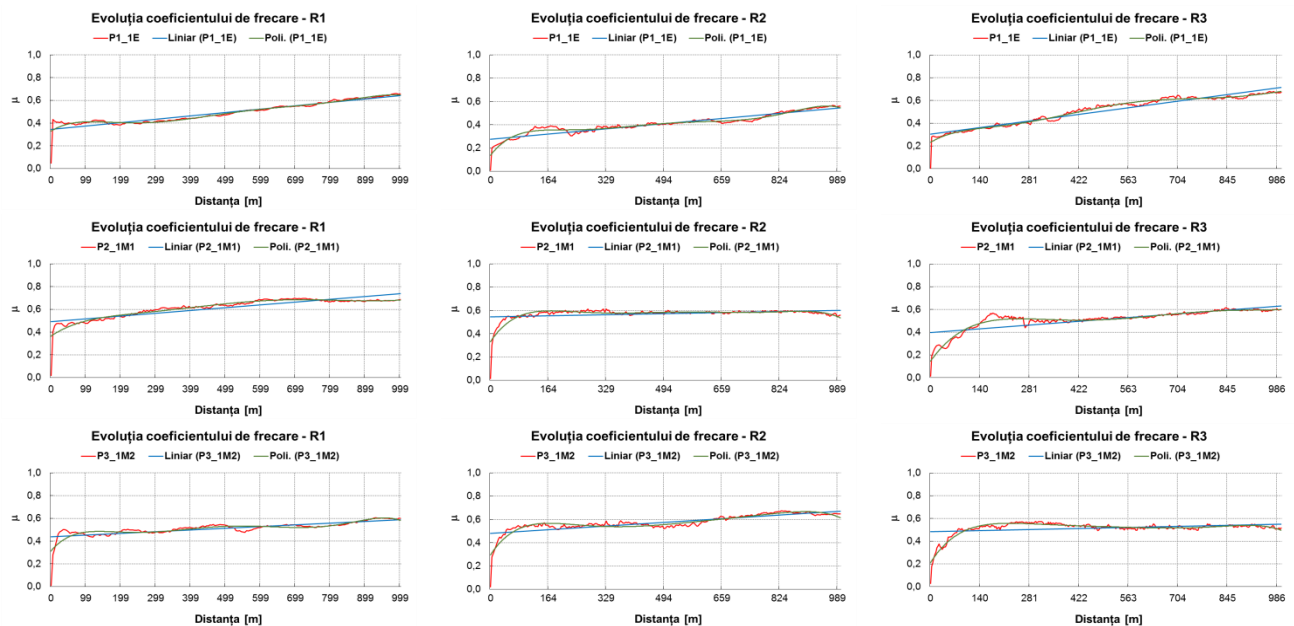


Fig. 41 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri ternare

Prima observație este legată de faptul că, în cazul regimului tribologic R1, coeficientul de frecare la alunecare al materialelor ternare este mai mic decât cel corespunzător amestecului binar omolog. În cazul materialului P1_1E acest comportament nu poate fi explicat decât prin prezența amestecului de collagen și compuși anorganici. În regimul R3 comportamentul tribologic al acestui material este identic celui al materialului de referință.



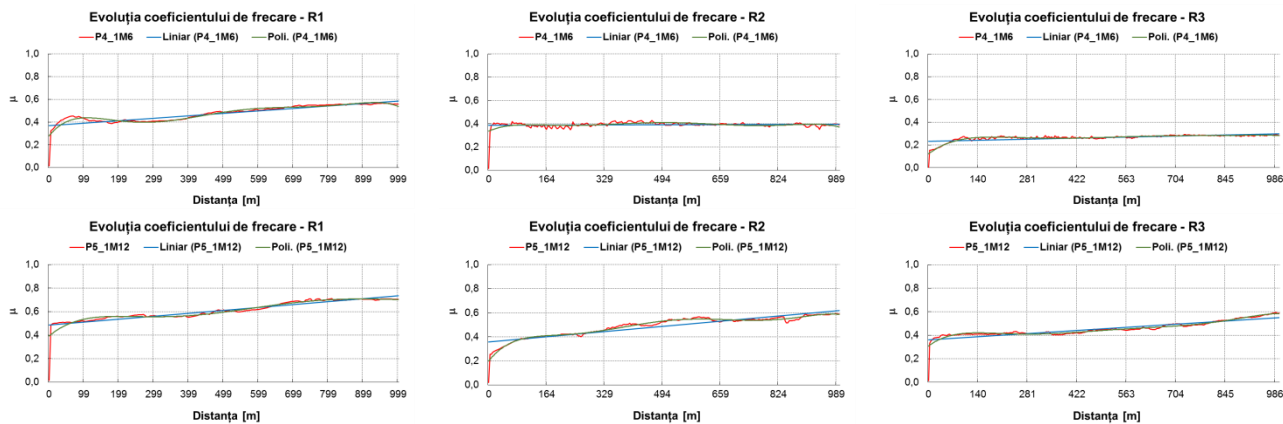


Fig. 42 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri ternare cu rășini poliuretanică

Pentru analiza răspunsurilor tribologice ale materialelor ternare cu rășini siliconice, materialul de referință este P1_1E, celelalte fiind obținute prin înlocuirea aceluiași volum de rășină epoxidică cu rășină poliuretanică – fig. 50.

Ca și în cazul celorlalte teste efectuate, materialul P4_1M6, are cel mai bun răspuns tribologic, asemănător răspunsului materialului de referință în regimul R1 și net superior acestuia sau răspunsurilor altor materiale în regimurile R2 și R3.

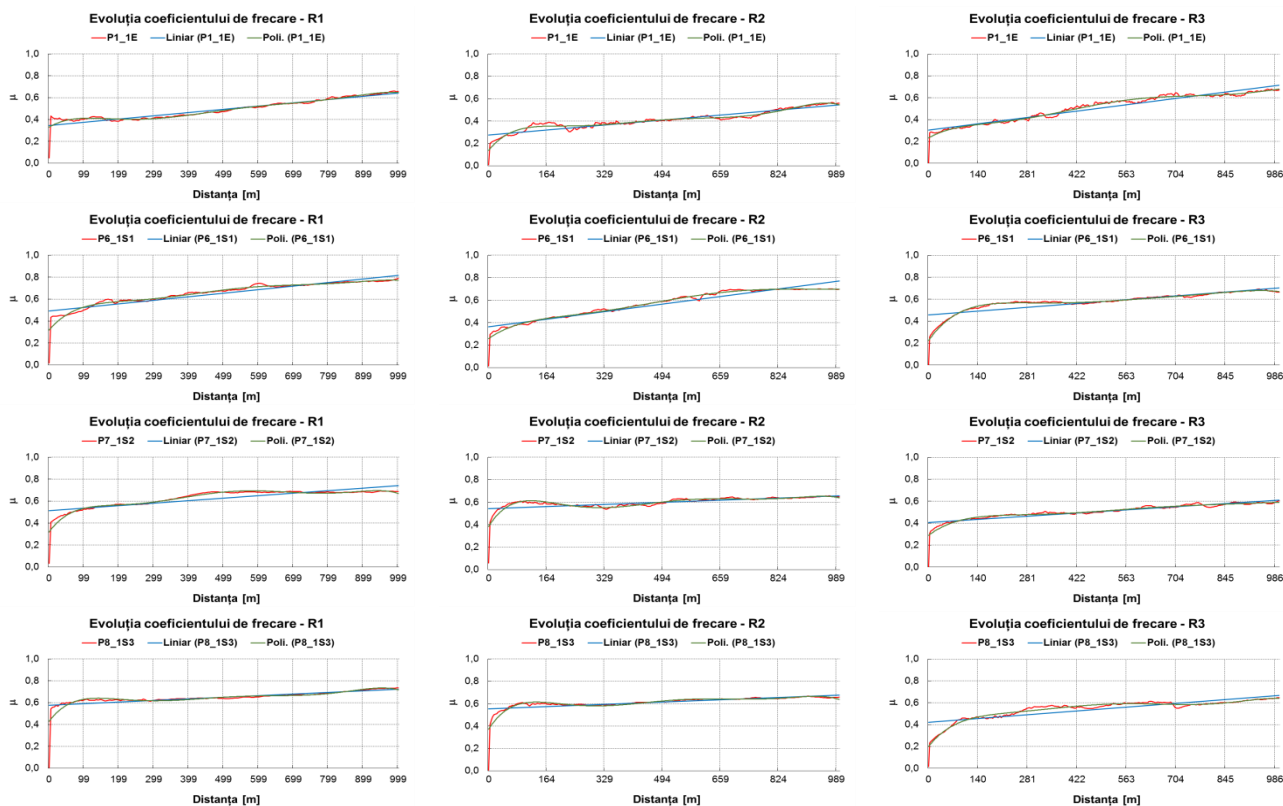


Fig. 43 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri ternare cu rășini siliconice

Și în cazul acestor materiale se poate observa faptul că răspunsurile tribologice ale materialelor ternare cu rășini siliconice sunt mai *netede* decât cele corespunzătoare materialului de referință, P1_1E. Spre deosebire de materialele ternare cu rășini poliuretanică, în cazul materialelor din această categorie dar cu rășini siliconice valorile coeficienților de frecare sunt mai mari decât

valorile corespunzătoare pentru materialul de referință și, desigur, celor înregistrate pentru materialele ternare cu rășini poliuretanice.

O analiză mai eficientă – pentru un studiu strict tribologic – ar fi aceea în care curbelor de variație a coeficientului de frecare li s-ar asocia și câmpurile termice asociate (modificările valorilor temperaturii contactului tribologic în funcție de distanța de alunecare) deoarece, în acest caz, evenimentele înregistrate ca oscilații ale coeficientului de frecare la alunecare ar putea fi asociate și cu alte fenomene (desprinderi ale fragmente din probă, de exemplu).

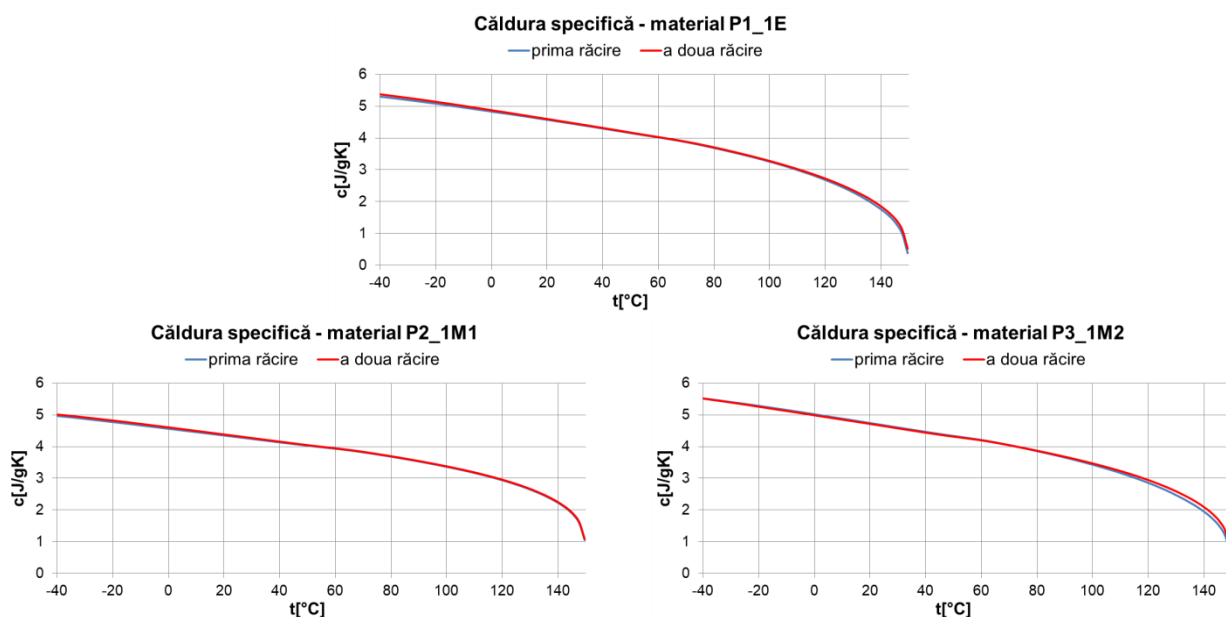
Cum la CCDCOMT încercăm să caracterizăm complet orice material format, a considerat necesară și această analiză tribologică a materialelor ternare.

6.8. Testele tribologice – concluzii parțiale

- materialul P1_1E (omolog imediat al materialului de referință E+P10 prezentat în capitolul 4) are un comportament tribologic mai bun (coeficient de frecare la alunecare mai mic și mai stabil) decât materialul de referință ceea ce conduce la concluzia că adăugarea colagenului și a agenților anorganici contribuie la îmbunătățirea comportamentului tribologic;
- materialele ternare modificate cu colagen și agenți anorganici cu rășini poliuretanice ca a treia componentă a amestecului ternar, au comportament tribologic superior materialului de referință care, în acest caz este primul material din serie, adică P1_1E și acest lucru poate fi explicat prin proprietățile rășinilor poliuretanice;
- o analiză completă a unor amestecuri de tip rășină epoxidică – rășină poliuretanică (asemănătoare celei realizate în capitolul 4 pentru amestecurile binare rășină epoxidică – rășină vinilesterică modificată epoxi-novolac) ar putea conduce la concluzii favorabile pentru utilizarea acestor tipuri de amestecuri;

6.9. Rezultatele testelor termice

Ca și în cazul materialelor binare am folosit o analiză bazată pe două cicluri încălzire-răcire și curba $c(T)$ a fost analizată doar pe segmentele de răcire – motivele au fost explicate în capitolul 4.



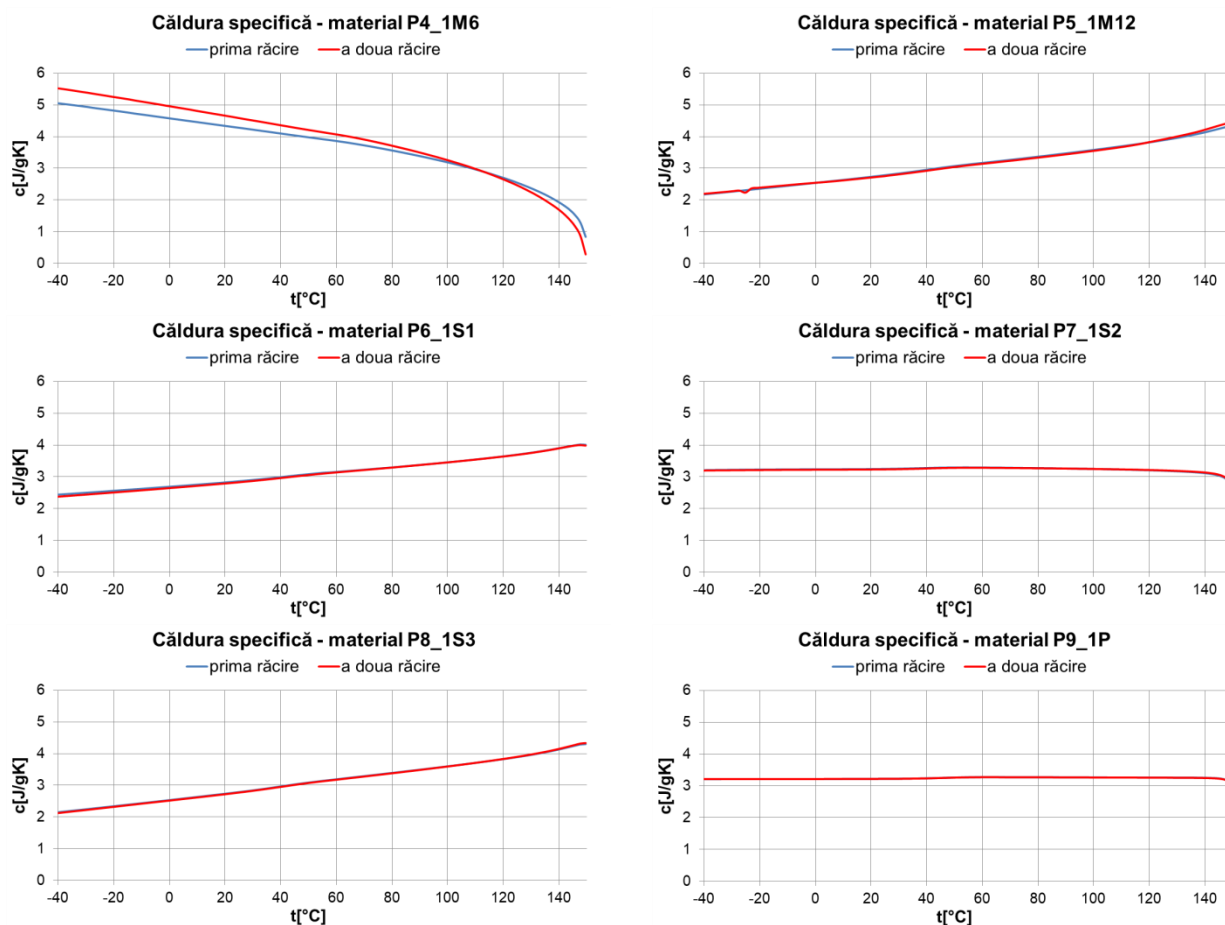


Fig. 44 Funcțiile $c(T)$ pentru materialele ternare modificate

Se poate constata un comportament diferit al materialului P5_1M12 relativ la comportamentul materialelor ternare cu al treilea polimer rășină poliuretanică. Analizând și datele obținute în cazul testelor mecanice acest comportament nu mai pare ciudat, dat fiind faptul că și răspunsurile mecanice ale acestui material au fost diferite de cele ale omologilor săi.

Sunt surprinzătoare, de asemenea, curbele obținute pentru materialele P7_1S2 și P9_1P (primul cu al treilea polimer rășină siliconică și al doilea cu al treilea polimer poliuree) în sensul că valorile căldurii specifice practic nu depind de temperatură ceea ce ar putea semnaliza o stabilitate chimică ridicată a lanțurilor polimerice rezultate.

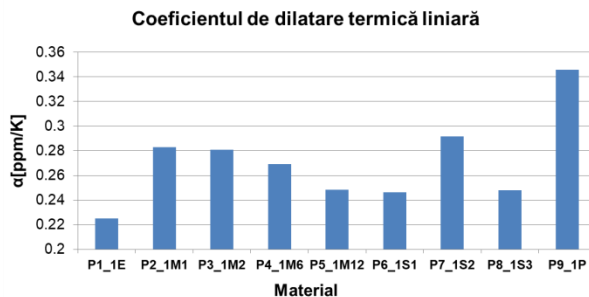


Fig. 45 Coeficientul de dilatare termică liniară al amestecurilor ternare modificate

Materialul cu cea mai mare stabilitate dimensională este P1_1E în timp ce, la polul opus, se

află materialul P9_1P pentru care cel de-al treilea polimer este poliureea. În fapt, poliureea a fost utilizată din curiozitate cunoscând faptul că este autoreparantă (din acest motiv în cadrul analizei nu a putut fi comparată decât cu E+P10 și, respectiv, P1_1E0.

P7_1S2 și P9_1P prezintă cele mai mari valori ale coeficientului de dilatare liniară și, reamintesc, prezintă și un comportament diferit din punctul de vedere al căldurii specifice (în cazul lor valoarea căldurii specifice nu depinde, practic, de temperatură). Și din acest punct de vedere ar fi necesară o analiză exhaustivă a amestecurilor ternare.

6.10. Teste termice – concluzii parțiale

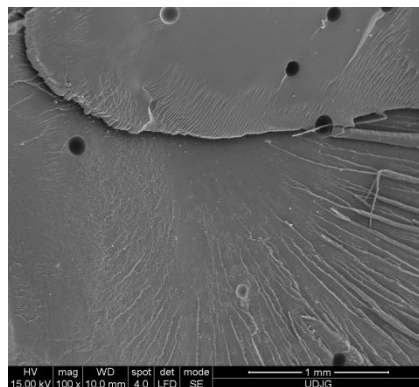
- pentru materialul de referință al clasei – P1_1E și pentru trei dintre materialele ternare cu rășină poliuretanică căldura specifică scade odată cu creșterea temperaturii – excepția este materialul P5_1M12 care are și un comportament mecanic diferit de omologii săi cu rășină siliconică și aceasta ar putea însemna o formulare chimică diferită a polimerului M12, comparativ cu M1, M2 și M6 (prezentați în capitolul 3);
- pentru materialele realizate cu rășinile siliconice S1 și S3 (prezentate în capitolul 3) și pentru materialul amintit anterior, P5_1M12, valoarea căldurii specifice crește odată cu creșterea temperaturii;
- pentru celelalte două materiale (P7_1S2 și P9_1P) valoarea căldurii specifice nu depinde de valoarea temperaturii;
- materialul cel mai stabil dimensional este P1_1E iar cele mai puțin stabile sunt cele două materiale a căror căldură specifică nu depinde de temperatură;
- valorile căldurilor specifice au fost obținute ca medii ale rezultatelor experimentale realizate pe câte cinci epruvete în timp ce, coeficientul de dilatare termică liniară a fost obținut ca medie a rezultatelor obținute pentru trei epruvete.

6.11. Analiza SEM a amestecurilor ternare modificate

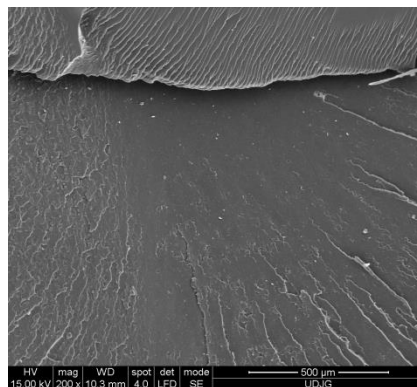
Pentru a evita obținerea unor materiale foarte moi (ca cele prezentate în capitolul 5) am decis să utilizăm un al treilea polimer și am format cele nouă materiale prezentate în acest capitol.

Rezultatele analizei SEM a materialelor de mai sus sunt prezentate în cele ce urmează.

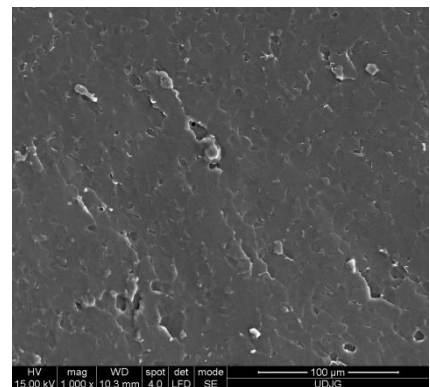
Analiza SEM a materialului P1_1E este redată în fig. 54. În prima imagine se pot observa câteva intruziuni gazoase de diametru foarte mic și faptul că suprafața fracturată corespunde unei fracturi rigide. În imaginile cu mărire mai mare (cea de-a doua linie) este observabilă structura continuă a polimerului, întreruptă de foarte mici goluri (intruziuni gazoase).



S=9mm²



S=2.25mm²



S=0.09mm²

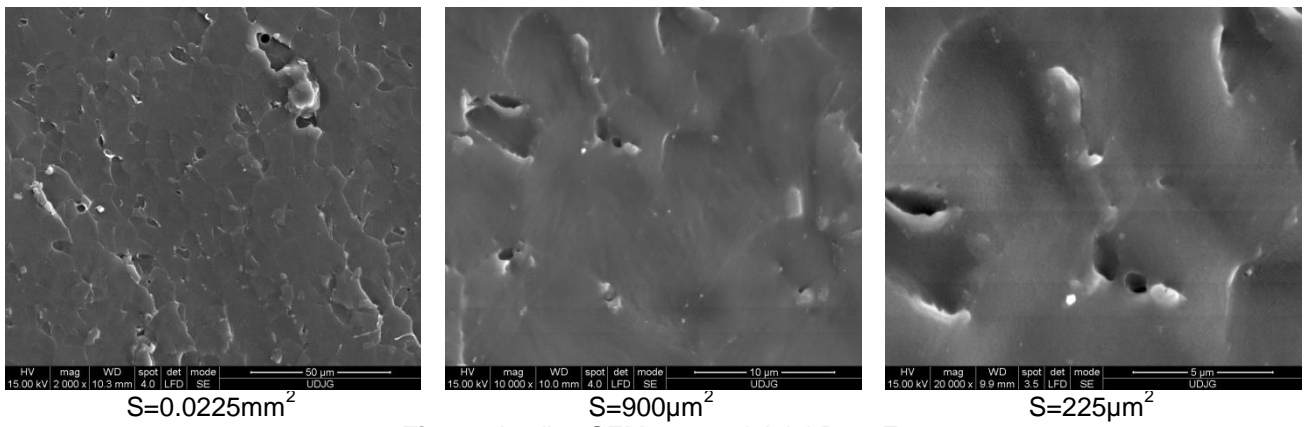


Fig. 46 Analiza SEM a materialului P1_1E

În ceea ce privește materialul P2_1M1, analiza SEM este prezentată în fig. 55. Se poate observa cu ușurință faptul că fractura nu mai are același aspect cu cel al fracturii materialului P1_1E. În plus, matricea polimerică nu mai este atât de omogenă ca în cazul materialului de referință al clasei. Se pot observa aglomerări de dimensiuni relativ mari care ar putea corespunde celui de-al treilea polimer sau unui compus rezultat în urma unei interacțiuni a acestuia cu rășina vinilesterică sau cu rășina epoxidică.

Încă odată un studiu al amestecurilor ternare nemodificate ar putea aduce anumite clarificări alături, evident, de o analiză EDAX a amestecului – zonele care ar conține concentrații mari de azot ar putea corespunde zonelor de aglomerare ale rășinii poliuretanică. O hartă de distribuție a elementelor ar putea fi revelatoare.

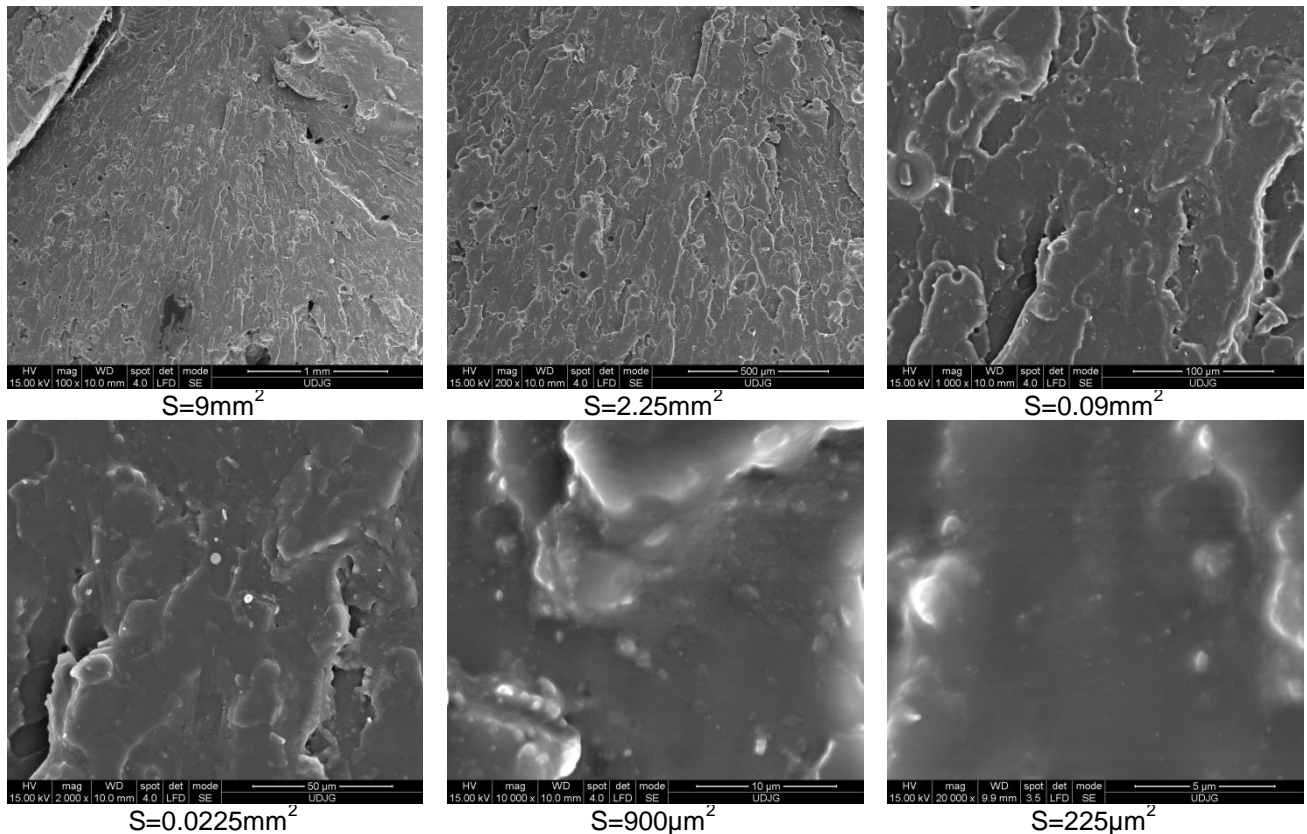


Fig. 47 Analiza SEM a materialului P2_1M1

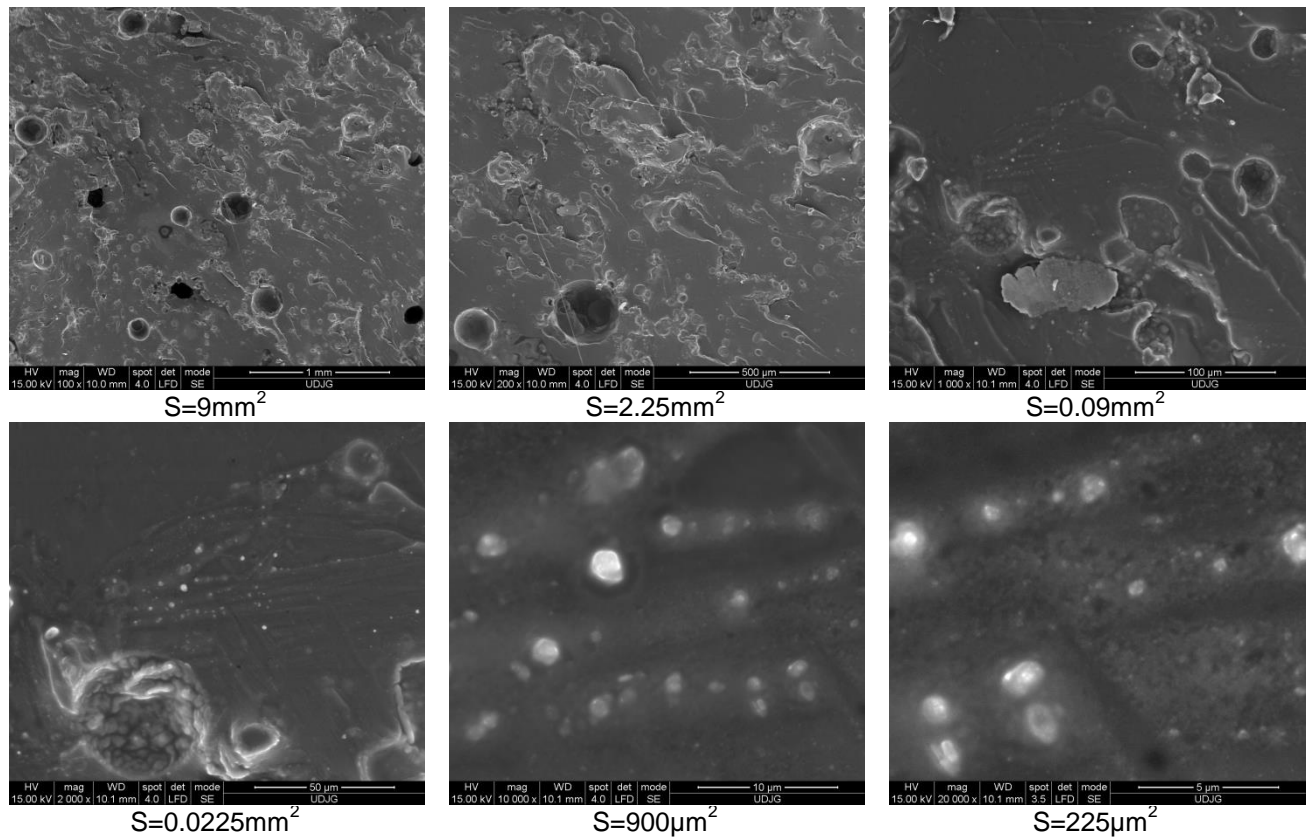


Fig. 48 Analiza SEM a materialului P3_1M2

Rezultatele analizei SEM ale celui de-al treilea material al clasei sunt prezentate în fig. 56.

Se pot observa deosebiri structurale atât în comparație cu P1_1E, cât și în comparație cu P2_1M1 – mai multe intruziuni gazoase și de dimensiuni mai mari. O formațiune globulară în care se regăsesc structuri structurii (imaginea din stânga jos), alături de o aparentă ordonare a unor structuri de-a lungul unor linii. Acestea ar putea proveni din turnare sau în urma unei mixări de prea scurtă durată înainte de turnarea în matriță.

Suprafața de fracturare a materialului P3_1M2 (fig. 57.) nu se aseamănă nici cu cea a materialului P1_1E și nici cu cea a materialului P2_1M1 dar prezența intruziunilor gazoase și dimensiunile acestora oferă o explicație a poziției fracturii. Aspectul matricei este mult mai neomogen decât în primele două cazuri și aceasta explică și comportamentul mecanic diferit al acestui material, așa după cum a fost identificat în cursul analizei anterioare.

Pentru materialul P4_1M6 rezultatele analizei SEM sunt prezentate în fig. 58. și se poate observa o similitudine a aspectului (morfologiei) din cazul materialului P1_1M1 deși mai corectă ar fi precizarea că aspectul fracturii acestui material este plasat între aspectul fracturii lui P1_1M1 și cel al fracturii lui P3_1M2.

Aspectul fracturii materialului P5_1M12 – fig. 59. – este unul al unei fracturi rigide iar aspectul fracturii este asemănător aspectului fracturii materialului P2_1M1 ca, de altfel, și morfologia astfel că ipoteza formulării diferite a acestei rășini poliuretanică (M12) poate constitui o explicație a comportamentului mecanic diferit. O altă diferență, de această dată față de materialele P3_1M2 și P4_1M6, este aceea că, aparent, există mai puține intruziuni gazoase. Aceasta ar putea fi o consecință a mixării mai eficiente înainte de turnare.

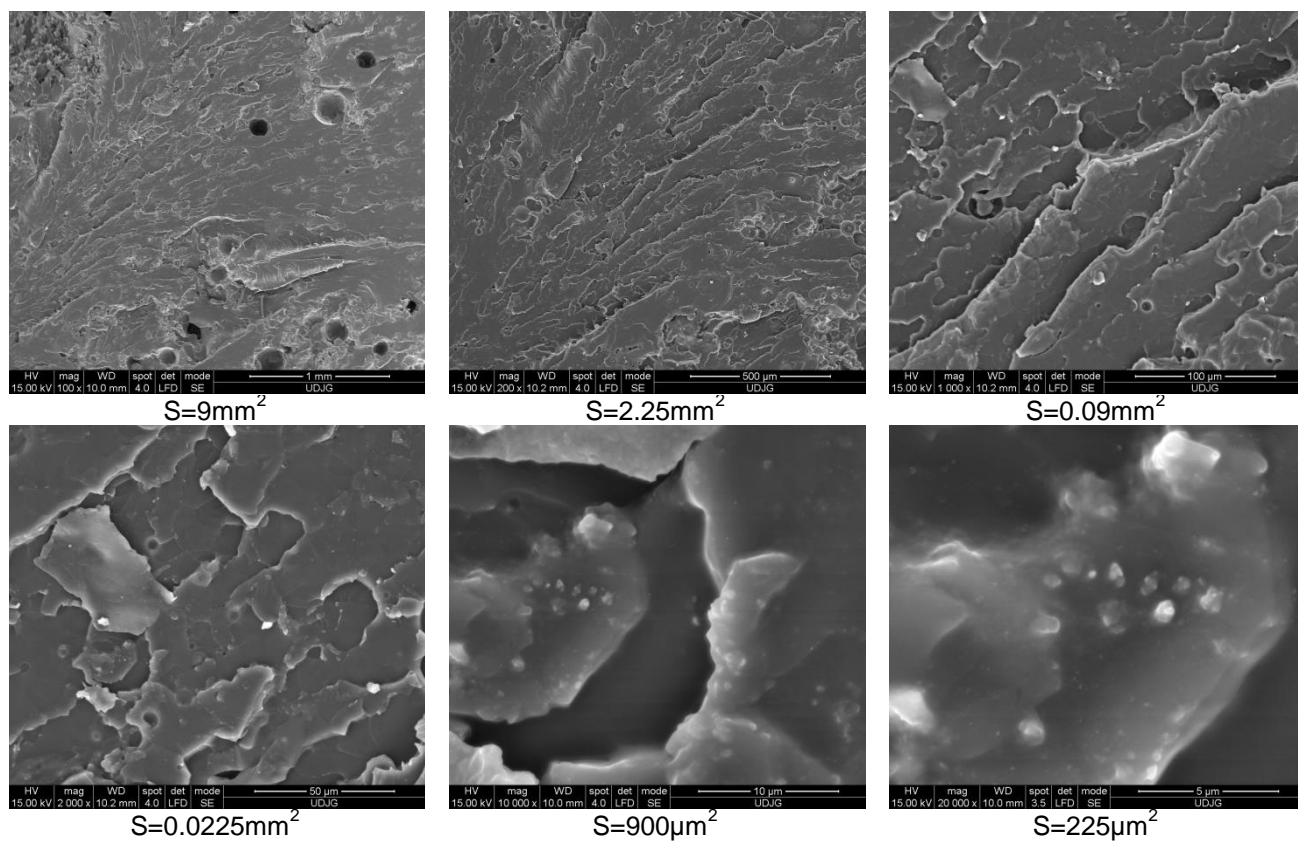


Fig. 49 Analiza SEM a materialului P4_1M6

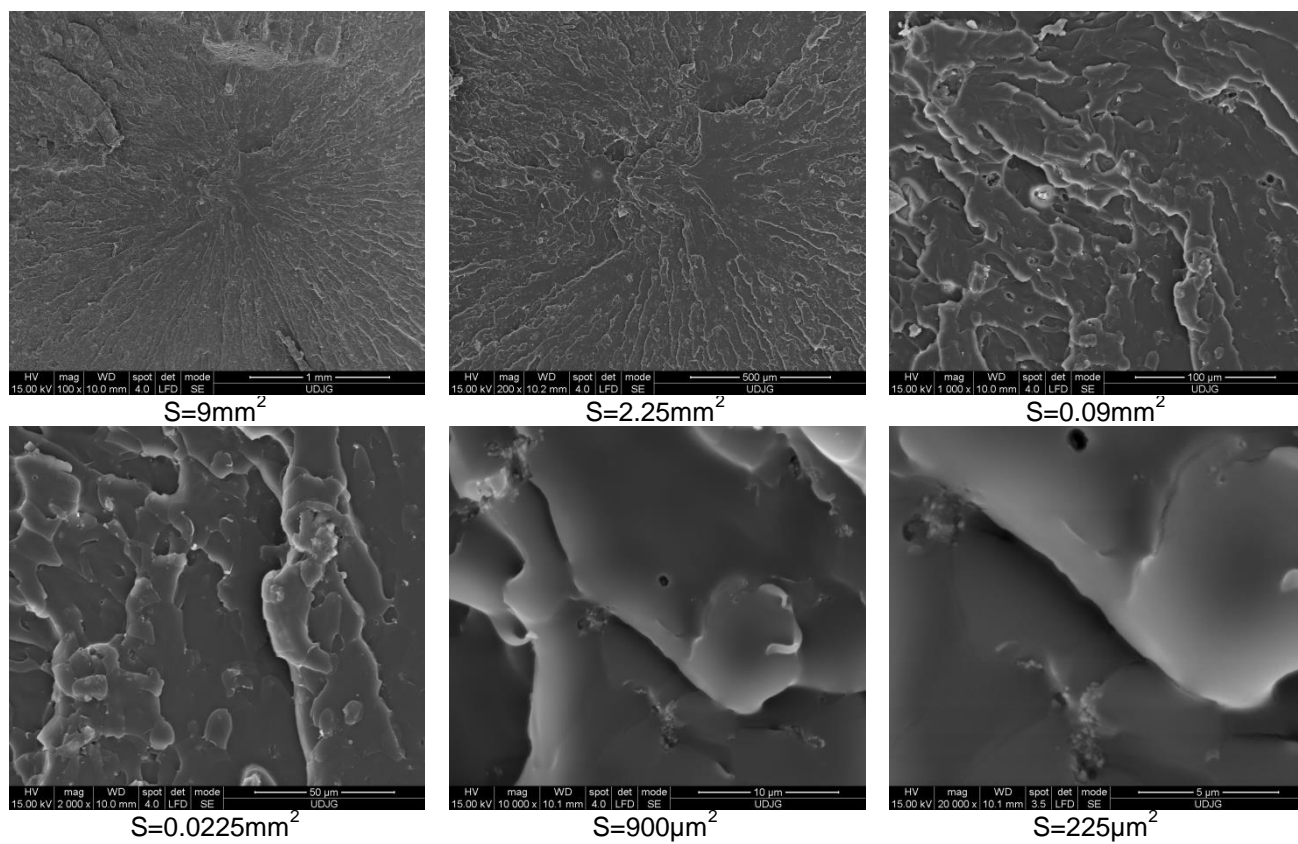


Fig. 50 Analiza SEM a materialului P5_1M12

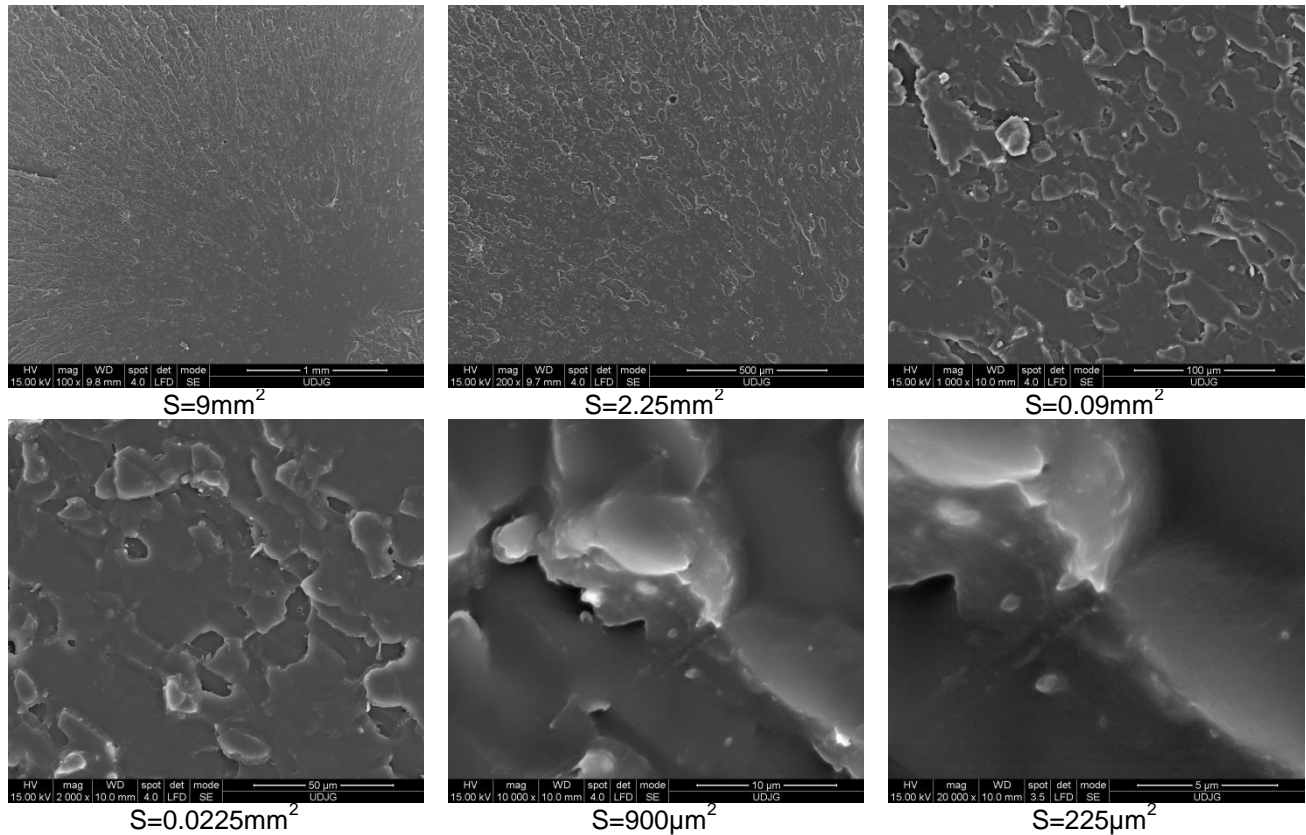


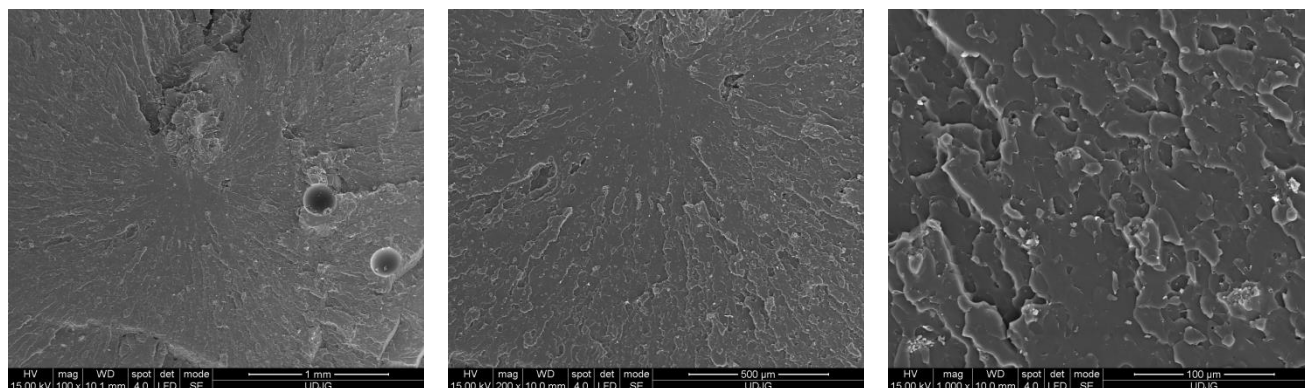
Fig. 51 Analiza SEM a materialului P6_1S1

Materialul P6_1S1 este primul din seria celor la care al treilea polimer al amestecului ternar este o rășină siliconică și analiza Sem este prezentată în fig. 60.

Morfologia este diferită decât cele întâlnite și discutate până acum, aspectul fracturii este unul al unei fracturi plastice. Materialul pare mai omogen decât cele din clasa celor realizate cu rășină poliuretanică și numărul intruziunilor gazoase este redus.

Se pot observa și structuri ce par a fi realizate din polimeri (mult mai puțin numeroase decât în cazul materialului P3_1M2) și pentru măririle mai mari se pot observa *granule* ce pot fi observate și la celelalte materiale. Aceste *granule* nu se află pe suprafața materialului ci par a fi prinse în matricea polimerică.

Cel de-al doilea material cu rășină siliconică drept a treia componentă a amestecului ternar, este materialul P7_1S2 și rezultatele analizei SEM sunt prezentate în fig. 61.



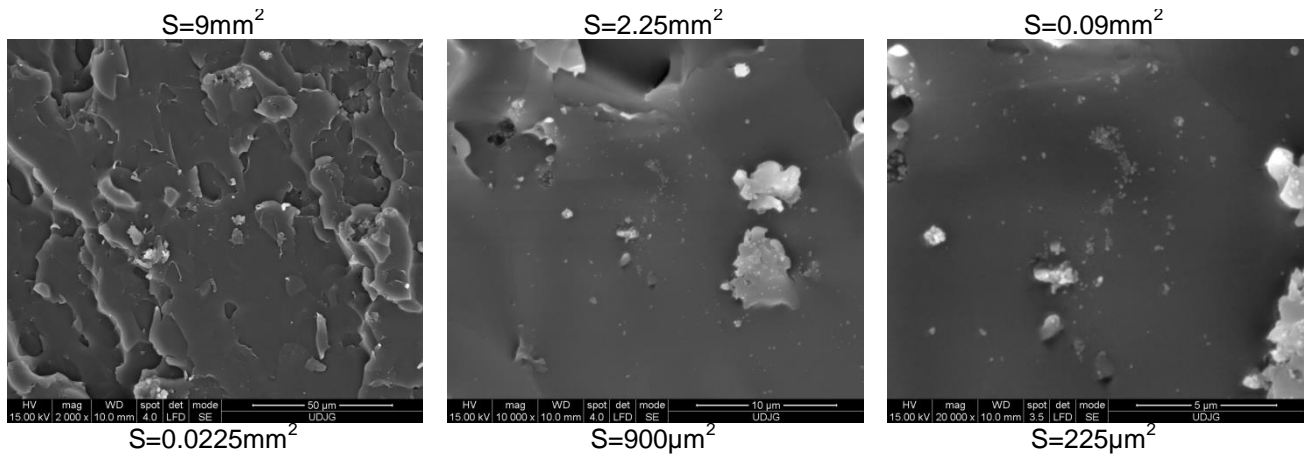


Fig. 52 Analiza SEM a materialului P7_1S2

Pentru acest material aspectul suprafeței de fracturare este asemănător celui al suprafeței de fracturare a materialului anterior. Ceea ce este diferit este faptul că, la cea mai mare mărire sunt observabile structuri nanometrice pe suprafața de fracturare (până acum acestea erau prinse în matricea polimerică). Sunt observabile, de asemenea două structuri ce par cristaline (strălucire foarte puternică) și au dimensiuni de aproximativ 5μm (ar putea fi constituite din agenți anorganici).

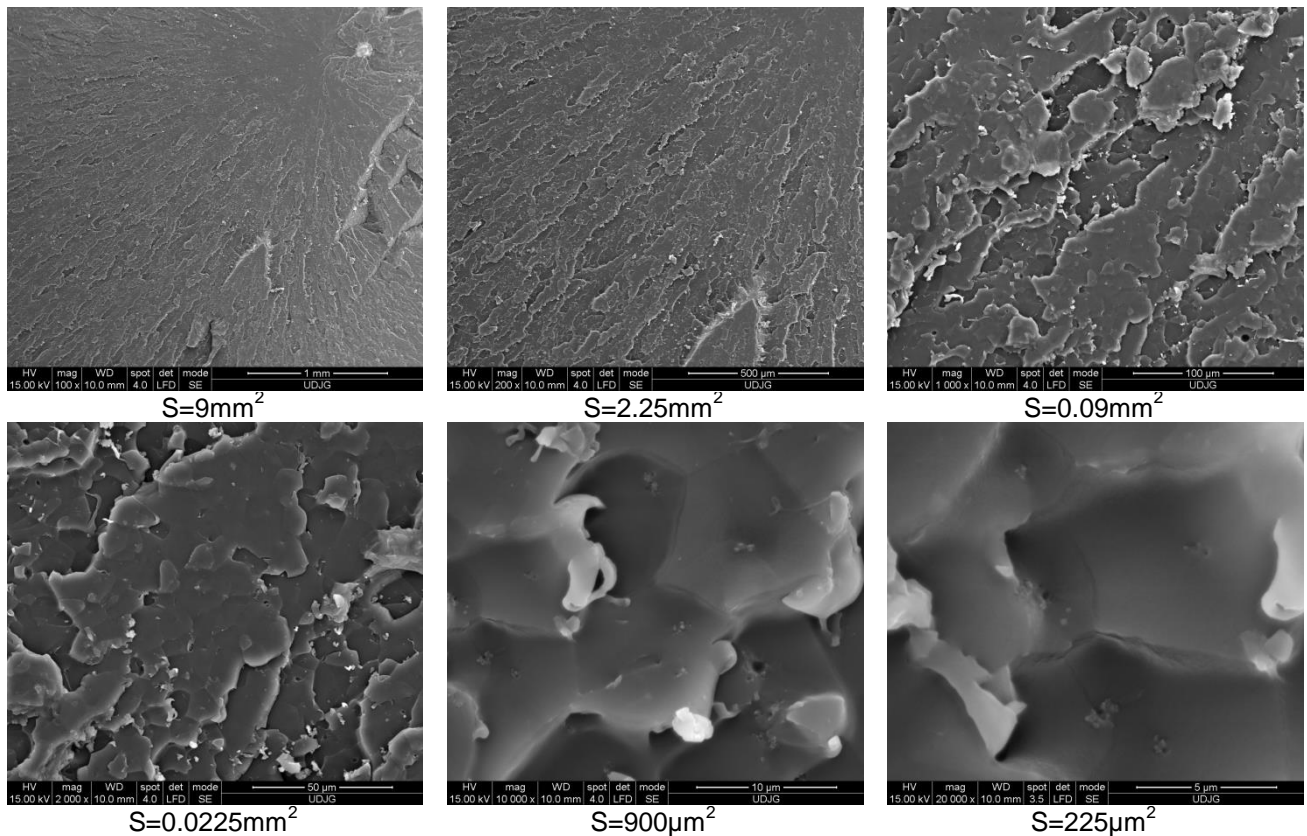


Fig. 53 Analiza SEM a materialului P8_1S3

Analiza SEM a materialului P8_1S3 este redată în fig. 62. aspectul fiind asemănător cu cel al celorlalte două materiale care au rășină siliconică drept al treilea component al amestecului ternar de polimeri. În acest caz nu mai sunt observabile nanostructuri la suprafața materialului (ca în cazul anterior) ci prinse în suprafața polimerului. Spre deosebire de amestecurile ternare cu rășini

poliuretanic, în cazul amestecurilor ternare cu rășini siliconice similitudinile sunt mult mai mari iar aceasta înseamnă formulări chimice cu doar mici variații între cele trei rășini siliconice.

Ultimul material analizat este materialul P9_1P care este realizat cu poliuree în calitate de al treilea polimer în amestec și este greu de crezut că ar putea exista similitudini cu cele observate până acum. Analiza SEM a acestui ultim material este prezentată în fig. 63.

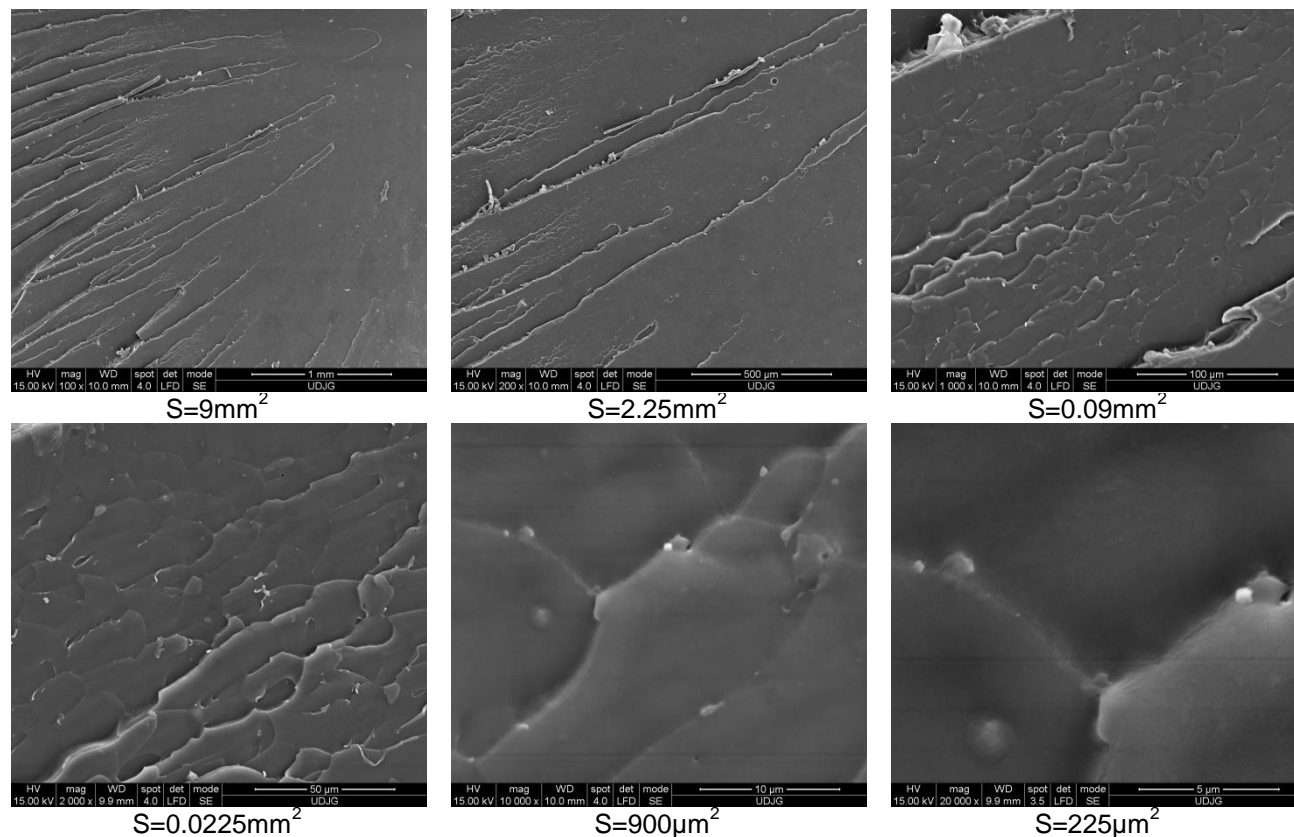


Fig. 54 Analiza SEM a materialului P9_1P

Aspectul matricei acestui material este foarte omogen, asemănător materialului de referință al acestei clase – P9_1E și nu sunt observabile foarte multe structuri de dimensiuni mici (comparativ cu celelalte materiale).

Proba analizată la microscopul electronic are o grosime de aproximativ 4-5mm. Dintr-o singură mostră turnată s-ar putea obține 20 de fragmente care ar putea fi studiate, dar rezultatele nu ar fi foarte diferite. Într-un anumit sens această fracturare *la cald* este benefică deoarece relevă aspecte de care trebuie să se țină cont în studiile viitoare (metoda de mixare a componentelor și durata mixării, în așa fel încât să nu existe intruziuni gazoase dar să nu se depășească nici timpul în care amestecul poate fi turnat în matrițe).

După cum aminteam, formularea chimică a rășinilor de uz comercial nu este o informație publică (aș putea spune că e chiar secretă) așa că intruziunile gazoase ar putea fi consecința unor reacții chimice locale între două sau mai multe substanțe aflate în amestec. La nivel microscopic nu au fost observate efecte ale unor reacții chimice.

Este posibil ca nanostructurile observate să fie, de fapt, recristalizări ale precursorilor din amestec. Aceste recristalizări ar putea fi determinate de apariția unor dezechilibre chimice locale generate de reacția de polimerizare (reacția chimică dintre rășina epoxidică și întăritorul rășinii epoxidice). Nu putem cunoaște exact natura acestor nanostructuri în absența unei analize EDAX.

Dimensiunile nanostructurilor sunt date în fig. 64.

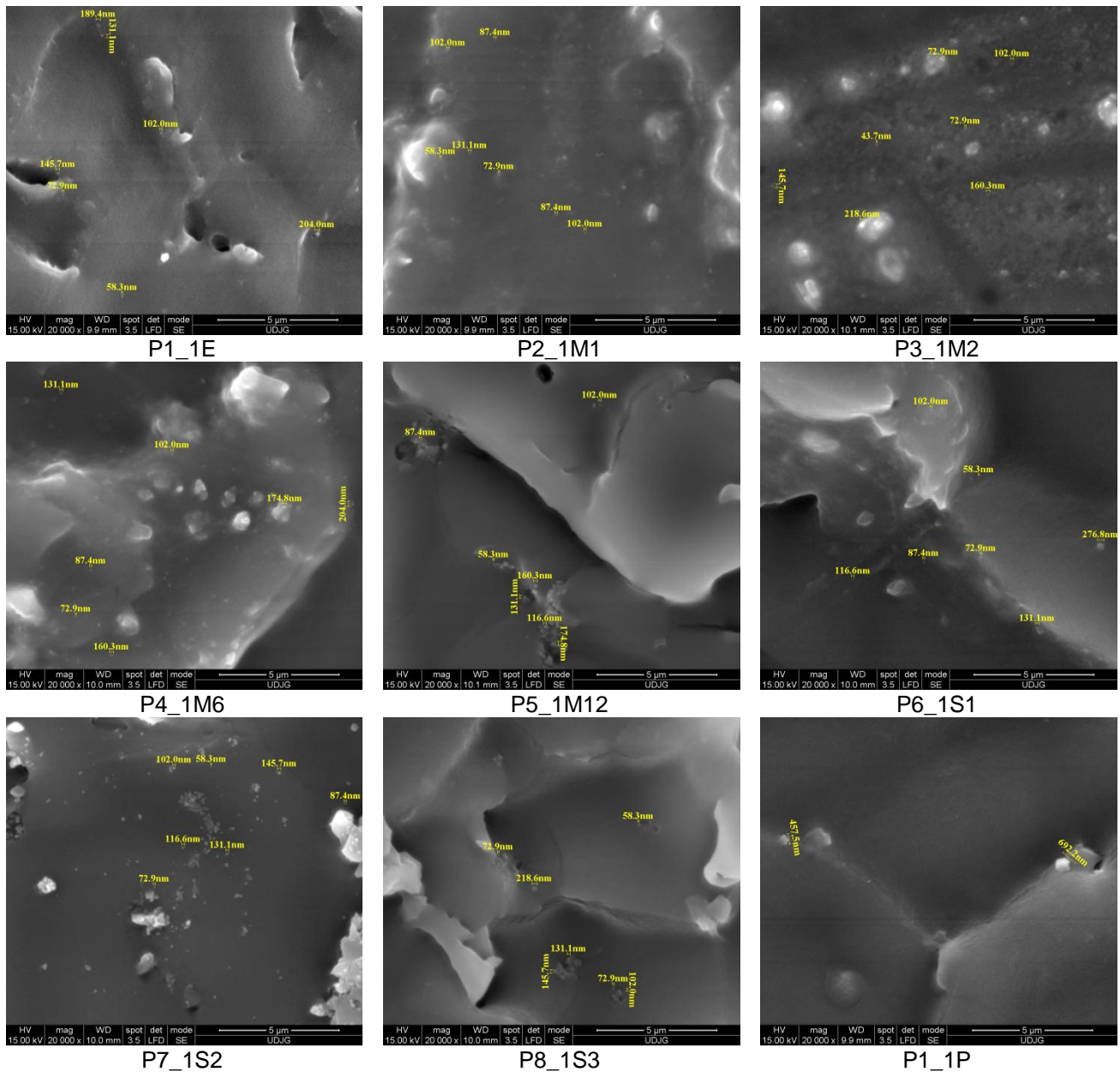


Fig. 55 Dimensiuni ale nanostructurilor

Soluțiile agenților anorganici, stabilizate cu collagen, au fost soluții complete și în ciuda variației condițiilor din laborator și a încetării accidentale a mixării nu au arătat nici o dată instabilități care să conducă la precipitări. Amestecul de rășină epoxidică și rășină vinilesterică modificată epoxi-novolac este destul de transparent (are o ușoară tentă gălbuie) pentru a permite vizualizarea unor eventuale precipitații.

6.12. Analiza SEM – concluzii parțiale

- analiza SEM evidențiază existența unor nanostructuri chiar dacă nu există siguranță cu privire la structura chimică a acestora;
- existența acestor nanostructuri confirmă validitatea ipotezei nanostructurării prin reacții chimice

localizate în volumul polimerului;

- sunt observabile modificări morfologice ale matricei polimerice (în principal datorate adăugării celui de-al treilea polimer) și acestea completează informațiile obținute la testele mecanice.

6.13. Concluzii

- având în vedere concluziile analizelor SEM această parte a lucrării ar trebui să se numească *Analiza proprietăților materialelor nanostructurate*;

- rezultatele testelor de tracțiune indică faptul că materialele ternare modificate cu agenți organici și anorganici au rezistență la tracțiune mai mare decât referința (E+P10, referința pentru P1_1E) și cu siguranță mai mare decât E+P15 care ar fi echivalentul binar (amestecul binar inițial din care sunt realizate aceste materiale are 15% fracție masică a rășinii vinilesterice modificată epoxi novolac);

- modulele de elasticitate ale materialelor ternare modificate au valori mai mari decât valorile corespunzătoare materialului de referință (E+P10) adică 1,37GPa;

- cu excepția materialelor P6_1S1 și P7_1S2 toate materialele ternare modificate au valori ale modulului de elasticitate mai mari decât valoarea modulului de elasticitate al rășinii epoxidice măsurat în aceleași condiții (capitolul 4.1.);

- materialul P1_1E este fragil (este echivalentul materialului binar al E+P10) și are un comportament la compresiune asemănător acestuia (fracturări succesive care apar pe curbele σ/ϵ individuale);

- pentru același material efortul la limita de elasticitate are o valoare comparabilă cu cea a materialului binar E+P10 ceea ce înseamnă că agenții organici și anorganici utilizați pentru modificarea materialului nu au efect asupra proprietăților de compresiune (cel puțin);

- modulele de elasticitate la compresiune au valori mai mici decât valoarea modulului de elasticitate la compresiune a materialului de referință (E+P10);

- singura excepție este materialul P1_1E care are un modul de elasticitate de 2,4GPa față de 1,6GPa la materialul E+P10;

- modulul de elasticitate la compresiune al materialului P1_1E este mai mare și decât modulul de elasticitate al corespondentului său E+P10 (2,25GPa);

- materialele ternare cu rășini poliuretanică au răspunsuri la compresiune (ca și la tracțiune) care par a depinde de rășina poliuretanică folosită;

- materialele ternare cu rășini siliconice au module de elasticitate la compresiune mai mici decât valoarea corespunzătoare pentru materialul de referință;

- în ceea ce privește materialul P9_1P, acesta a fost format pentru testarea capacității autoreparante a poliureei dar studiul în această direcție trebuie continuat;

- în comparație cu materialul de referință, comportamentul materialelor ternare modificate cu agenți anorganici și organici este complet modificat pentru P1_1E, P2_1M1, P3_1M2 și P4_1M6;

- pentru celelalte materiale răspunsul este asemănător răspunsului materialului de referință;

- modulele de elasticitate la încovoiere au valori foarte mici pentru materialele în care au fost adăugate rășini siliconice;

- materialul cu cea mai mare valoare a modulului de elasticitate la încovoiere – ca și pentru celelalte teste efectuate – este P4_1M6;

- ar fi necesar un studiu referitor la materialele obținute prin amestecarea rășinii epoxidice cu fracțiile corespunzătoare ale celorlalte rășini, pentru a înțelege care este efectul prezenței acestora și care este efectul prezenței compușilor anorganici (colagenul a fost folosit doar pentru izola ionii substanțelor anorganice și pentru a asigura stabilitatea soluțiilor);

Capitolul 7

- cu excepția materialului P5_1M12, toate celelalte material obținute cu rășini poliuretanică prezintă răspuns rigid la încovoiere, alături de P1_1E care este omologul amestecului binar E+P10.

Capitolul 7

Contribuții personale, concluzii și viitoare direcții de cercetare

Analiza SEM a materialelor prezentate în capitolul 6, confirmă existența unor nanostructuri, chiar dacă nu este cunoscută structura chimică a acestora. Continuarea studiului ar putea fi constituită de o analiză a structurii chimice a nanostructurilor (EDAX, sau difracțiile de radiație X, pentru cazul în care s-a format YBCO a cărui structură cristalină este cunoscută).

Studiul prezentat a fost realizat în vederea verificării ipotezei nanostructurării matricelor epoxidice prin dezvoltarea unor reacții chimice locale, între precursori special aleși, în amestecul prepolimeric. Acest studiu a pornit de la observația că precursorii (substanțe anorganice) sunt foarte puțin solubili sau insolubili în rășina epoxidică sau întăritorul acesteia dar sunt solubile în rășină vinilestică modificată epoxi-novolac diluată cu stiren.

Într-un studiu viitor ar trebui verificat faptul că sărurile anorganice sunt solubile în stiren pentru a putea analiza cu adevărat solubilitatea în rășina vinilestică. Totuși, prezența acesteia stabilizează soluția și permite izolarea ionilor a căror interacțiune este de dorit pentru realizarea nanostructurilor.

Cu acestea prima etapă a studiului a fost direct legată de alegerea rășinii epoxidice (având trei asemenea polimeri la dispoziție) și analiza proprietăților amestecurilor binare – rășină epoxidică/rășină vinilestică – cu diferite rate volumice ale rășinii vinilesterice. Materialele realizate au avut rate volumice ale rășinii vinilesterice între 5% și 20% cu pas de 5 procente.

Un studiu viitor ar trebui să continue cu rășina epoxidică E și cu pas mai mic al ratei volumice a rășinii vinilesterice pentru că rezultatele obținute au salturi care nu pot fi explicate decât printr-o evoluție continuă a valorilor proprietăților cu rata volumică a celei de-a doua componente a amestecului. Rezultatele testelor mecanice au arătat că rate volumice mai mari decât 5% ale rășinii vinilesterice modificate epoxi-novolac în rășina epoxidică (oricare dintre ele) modifică fundamental răspunsul elastic al materialelor formate (pentru toate tipurile de teste efectuate – tracțiune, compresiune, încovoiere în trei puncte).

Materialele devin mai moi – ceea ce pentru anumite aplicații ar putea fi benefic – în sensul că răspunsul nu mai este rigid iar pentru compozitele armate cu țesături acesta este un avantaj, cu condiția, totuși, ca adezivitatea amestecului la fibre să fie egală cu cea a rășinii epoxidice, pentru asigurarea unei interfaze de calitate.

Rezultatele testelor tribologice indică tipuri diferite de comportament al materialelor care, de această dată depind de rășina epoxidică (ratele volumice ale rășinii vinilesterice fiind egale) sau de eventuale reacții chimice (necunoscute și pe care nu le-am observat la nivel microscopic) între diferitele substanțe chimice din formulările rășinilor.

Pentru rășina H (a doua ca rigiditate) rezultatele testelor mecanice la fracții ale rășinii vinilesterice de 15% și 20% sunt relevante – nu mai prezintă răspuns elastic. Pentru celelalte două rășini epoxidice rezultatele sunt diferite, în sensul că și la concentrații mari din partea amestecurilor binare există un mic răspuns elastic al epruvetelor.

Din puncte de vedere termic analiza DSC arată faptul că prezența rășinii vinilesterice modifică aspectul dependenței căldurii specifice de temperatură adică, profilurile curbelor $c(T)$ sunt

diferite și depind și de fracția volumică a rășinii vinilesterice. În acest caz, modificările profilurilor curbilor $c(T)$ sunt asemănătoare ceea ce înseamnă că variațiile de formulare chimică a celor trei rășini nu sunt foarte semnificative.

Un studiu viitor ar trebui să aibă drept obiectiv analiza proprietăților amestecurilor binare rășină epoxidică-rășină vinilesterică modificată epoxi-novolac dar la o rată de variație a fracției volumice a rășinii vinilesterice mai fină (cu un pas de 1%).

Materialele prezentate în capitolul 5 au reprezentat, de fapt, eșecuri ale demersului realizării nanostructurilor – au fost testate șase combinații diferite de agenți anorganici care nu au condus la materiale viabile (unele dintre ele nu au polimerizat). Sigur că, la început amestecul de rășină epoxidică E cu rășină vinilesterică modificată epoxi-novolac a fost echivolumic (fapt ce, cu siguranță nu putea conduce la un material solid). Mai mult, deși patru materiale au polimerizat celelate două au rămas lichide foarte vâscoase și am pus asta pe seama prezenței Lantanului (utilizat în locul Bariului).

Proprietățile mecanice ale acestor materiale (teste de tracțiune și încovoiere în trei puncte) sunt foarte reduse în raport chiar și cu cele ale materialelor binare studiate în capitolul 4. Pentru că au fost foarte moi (încă de la extragerea din matriță) și au rămas moi și după consolidarea termică nu au putut fi debitate epruvete pentru testele de compresiune sau pentru testele tribologice.

În ultimă instanță, pornind de la cunoașterea faptului că se formează compusul YBCO, am utilizat doar precursorii necesari pentru obținerea acestuia și, pentru a preveni obținerea unor probe ce nu pot fi testate mecanic, am decis să adăugăm amestecului polimeric binar modificat, un al treilea polimer. Acesta constituie și un prilej de extindere a cunoașterii și poate constitui un bun punct de pornire pentru un studiu al proprietăților amestecurilor polimerice ternare. Cu siguranță, un asemenea studiu ar trebui să înceapă cu rate mici ale celor două componente adăugate, pentru a înțelege cu exactitate efectul fiecăreia dintre ele.

Condițiile în care au fost realizate amestecurile ternare modificate cu collagen și agenți anorganici au fost determinate și de necesitatea solvării complete a unor cantități determinate stoechiometric de agenți anorganici (care să permită obținerea compusului dorit – YBCO) și, deși aceste cantități sunt mici, gradul lor de solvatare în rășina vinilesterică nu a permis reducerea oricât de mare a volumului acesteia.

Trebuie precizat faptul că amestecul binar (rășina epoxidică plus rășina vinilesterică în care au fost solvatați agenții – inclusiv collagenul) a fost mixat (pe un mixer magnetic) la temperatură constantă timp de săptămâni, înainte de fi amestecat cu cel de-al treilea polimer și, ulterior cu întăritorul rășinii epoxidice.

Materialele obținute au proprietăți ce depind, în general de cea de-a treia componentă a amestecului ternar, așa după cum indică analiza proprietăților mecanice. SE constată, de asemenea, modificări în comportamentul termic al materialelor formate iar aceste modificări nu țin neapărat de natura celui de-al treilea polimer ci pot fi puse și pe seama prezenței agenților anorganici – cantitatea de collagen folosită pentru tot amestecul – 5g – a fost atât de mică încât nu poate fi luată în calcul.

Pentru un studiu serios ar fi necesară păstrarea condițiilor din laborator pentru fiecare amestec format ceea ce, în cazul CCDCOMT, este imposibil. De asemenea ar fi important ca toate testele să se desfășoare în aceleași condiții.

Proprietățile mecanice ale materialelor nanostructurate nu sunt extraordinare dar oferă condițiile utilizării acestor materiale pentru formarea unor compozite multifuncționale. Pot fi utilizate, de asemenea, ca matrice pentru formarea unor compozite armate cu țesături cu proprietăți superioare (mai ales din punct de vedere electric și electromagnetic).

Bibliografie

- [19] C. Li, Q. Li, X. Lu, R. Ge, Y. Du, și Y. Xiong, „Inorganic salt based shape-stabilized composite phase change materials for medium and high temperature thermal energy storage: Ingredients selection, fabrication, microstructural characteristics and development, and applications”, *Journal of Energy Storage*, vol. 55, p. 105252, nov. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105252.
- [176] Y.-C. Shi *et al.*, „Rational design of a functionalized silicone polymer for modifying epoxy-based composites”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 19, pp. 3867–3876, iul. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.086.
- [177] B. Hemanth, H. G. Hanumantharaju, K. P. Prashanth, și B. K. Venkatesha, „Investigation of wear characteristics of collagen fiber reinforced polymer matrix composites used for orthopaedic implants”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 54, pp. 498–501, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.429.
- [178] O.-L. Petrașcu, R. Manole, și A.-M. Pascu, „The behavior of composite materials based on polyurethane resin subjected to uniaxial tensile test”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 62, pp. 2673–2678, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.05.308.
- [179] L. Xu, X. Li, F. Jiang, X. Yu, J. Wang, și F. Xiao, „Thermosetting characteristics and performances of polyurethane material on airport thin-overlay”, *Construction and Building Materials*, vol. 344, p. 128252, aug. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128252.
- [180] N. H. Nash, A. Portela, C. I. Bachour-Sirerol, I. Manolakis, și A. J. Comer, „Effect of environmental conditioning on the properties of thermosetting- and thermoplastic-matrix composite materials by resin infusion for marine applications”, *Composites Part B: Engineering*, vol. 177, p. 107271, nov. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107271.
- [181] R. Tu și H. A. Sodano, „Additive manufacturing of high-performance vinyl ester resin via direct ink writing with UV-thermal dual curing”, *Additive Manufacturing*, vol. 46, p. 102180, oct. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102180.
- [182] F. J. Barbon, R. R. Moraes, C. P. Isolan, A. O. Spazzin, și N. Boscato, „Influence of inorganic filler content of resin luting agents and use of adhesive on the performance of bonded ceramic”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 122, nr. 6, p. 566.e1-566.e11, dec. 2019, doi: 10.1016/j.prosdent.2019.09.013.
- [198] K. Takahashi, K. Yaginuma, T. Goto, T. Yokozeki, T. Okada, și T. Takahashi, „Electrically conductive carbon fiber reinforced plastics induced by uneven distribution of polyaniline composite micron-sized particles in thermosetting matrix”, *Composites Science and Technology*, vol. 228, p. 109642, sep. 2022, doi: 10.1016/j.compscitech.2022.109642.
- [199] D. Chen, H. Wu, J. S. Wei, S. L. Xu, și Q. Fang, „Nonlinear visco-hyperelastic tensile constitutive model of spray polyurea within wide strain-rate range”, *International Journal of Impact Engineering*, vol. 163, p. 104184, mai 2022, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2022.104184.
- [201] P. Xu *et al.*, „Pre-use interfacial shear strength prediction for fiber-reinforced thermosetting composites based on stress-impedance effect of ferromagnetic microwires”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 152, p. 106684, ian. 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106684.
- [203] Y. Fu și X. Yao, „A review on manufacturing defects and their detection of fiber reinforced resin matrix composites”, *Composites Part C: Open Access*, vol. 8, p. 100276, iul. 2022, doi: 10.1016/j.jcomc.2022.100276.

- [204] X. Wang *et al.*, „Static and dynamic compressive and tensile response of highly stretchable polyurea”, *International Journal of Impact Engineering*, vol. 166, p. 104250, aug. 2022, doi: 10.1016/j.ijimpeng.2022.104250.
- [205] <https://www.r-g.de/art/120300>
- [206] <https://www.r-g.de/en/art/105100>
- [207] <http://www.polydis.ro/wp-content/uploads/2014/08/Epiphen-4020.pdf>
- [208] <http://sirindustriale.com/wp-content/uploads/2020/10/VE-64M140.pdf>
- [209] <https://btools.ro/shop/Altropol/Multicast-1>
- [210] <https://btools.ro/shop/Altropol/Multicast-2>
- [211] <https://btools.ro/shop/produse-btools/Rasini/Rasina-Poliuretantica-Multicast/Multicast-6>
- [212] <https://btools.ro/shop/produse-btools/Rasini/Rasina-Poliuretantica-Multicast/Multicast12-Kit2kg>
- [213] <https://btools.ro/shop/produse-btools/Cauciuc-Lichid-Silicon-RTV-Zhermack/Cauciuc-Lichid-Silicon-RTV2-Zhermack-Aditie/Silicon-Aditie-RTV2-ZA13>
- [214] <https://btools.ro/shop/produse-btools/Cauciuc-Lichid-Silicon-RTV-Zhermack/Cauciuc-Lichid-Silicon-RTV2-Zhermack-Aditie/cauciuc-siliconic-lichid-rtv-za22>
- [215] <https://btools.ro/shop/produse-btools/Cauciuc-Lichid-Silicon-RTV-Zhermack/Cauciuc-Lichid-Silicon-RTV2-Zhermack-Aditie/cauciuc-siliconic-lichid-rtv-HT33>

Lista figurilor

Fig. 2 Balanța electronică (stânga), soluțiile mixte în rășina vinilesterică modificată epoxi novolac, etuva pentru consolidare termică (dreapta)	18
Fig. 3 Testele mecanice	19
Fig. 4 Tribometrul <i>TRM1000</i>	19
Fig. 5 DSC 1 (<i>Mettler Toledo</i>)	20
Fig. 6 TMA – SDTA 810 (<i>Mettler Toledo</i>)	20
Fig. 7 Curbele σ/ϵ ale epruvetelor din rășini epoxidice - tracțiune.....	21
Fig. 8 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (5%) - tracțiune.....	22
Fig. 9 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (10%) – tracțiune	22
Fig. 10 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (15%) – tracțiune	23
Fig. 11 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (20%) – tracțiune	23
Fig. 12 Modulele de elasticitate ale materialelor binare - tracțiune	24
Fig. 14 Curbele σ/ϵ ale rășinilor epoxidice - compresiune	25
Fig. 15 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (5%) – compresiune	25
Fig. 16 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (10%) – compresiune	26
Fig. 17 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (15%) – compresiune	26
Fig. 18 Curbele σ/ϵ ale amestecurilor binare (20%) – compresiune	27
Fig. 20 Curbele încărcare/deplasare ale epruvetelor de rășini epoxidice - încovoiere	28
Fig. 21 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (5%) – încovoiere	29
Fig. 22 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (10%) – încovoiere	29
Fig. 23 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (15%) – încovoiere	30
Fig. 24 Curbele încărcare/deplasare ale amestecurilor binare (20%) – încovoiere	30
Fig. 26 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – rășinile epoxidice.....	31
Fig. 27 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – rășini epoxidice	32
Fig. 28 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri binare.....	32
Fig. 30 Funcția $c(t^{\circ}C)$ pentru amestecurile binare ale rășinii epoxidice C	33
Fig. 31 Funcția $c(t^{\circ}C)$ pentru amestecurile binare ale rășinii epoxidice E	34
Fig. 32 Funcția $c(t^{\circ}C)$ pentru amestecurile binare ale rășinii epoxidice H	35
Fig. 34 Curbele efort/deformare pentru materialele M - tracțiune	37
Fig. 36 Curbele individuale încărcare/deplasare – încovoiere în trei puncte	38
Fig. 37 Curbele medii încărcare/deplasare și modulele de elasticitate la încovoiere ale materialelor M.....	38
Fig. 38 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare (P1_1E și P9_1P) - tracțiune	41
Fig. 39 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică - tracțiune	42
Fig. 40 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini siliconice - tracțiune	42
Fig. 41 Modulele de elasticitate ale materialelor ternare modificate - tracțiune	43
Fig. 42 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare (P1_1E și P9_1P) - compresiune....	43
Fig. 43 Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică - compresiune	44
Fig. 44. Curbele efort/deformare pentru amestecurile ternare cu rășini siliconice - compresiune ..	44
Fig. 46 Curbele încărcare/deplasare pentru amestecurile ternare (P1_1E și P9_1P) - încovoiere.	45

Fig. 47 Curbele încărcare/deplasare pentru amestecurile ternare cu rășini poliuretanică - încovoiere	46
Fig. 49 Modulele de elasticitate ale materialelor ternare modificate – încovoiere. Imagini ale epruvetelor pentru testare P3_1M2 (stânga) și P4_1M6 (dreapta)	46
Fig. 50 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri ternare	47
Fig. 51 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri ternare cu rășini poliuretanică	48
Fig. 52 Evoluția coeficientului de frecare la alunecare – amestecuri ternare cu rășini siliconice.....	48
Fig. 53 Funcțiile $c(T)$ pentru materialele ternare modificate	50
Fig. 54 Coeficientul de dilatare termică liniară al amestecurilor ternare modificate	50
Fig. 55 Analiza SEM a materialului P1_1E.....	52
Fig. 56 Analiza SEM a materialului P2_1M1	52
Fig. 57 Analiza SEM a materialului P3_1M2	53
Fig. 58 Analiza SEM a materialului P4_1M6	54
Fig. 59 Analiza SEM a materialului P5_1M12	54
Fig. 60 Analiza SEM a materialului P6_1S1.....	55
Fig. 61 Analiza SEM a materialului P7_1S2.....	56
Fig. 62 Analiza SEM a materialului P8_1S3.....	56
Fig. 63 Analiza SEM a materialului P9_1P.....	57
Fig. 64 Dimensiuni ale nanostructurilor	58